

# Modifikacija brončanih površina dugolančanim fosfonskim kiselinama

---

**Mustapić, Evelina**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2017**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:277464>

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

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



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Evelina Mustapić

# DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Evelina Mustapić

MODIFIKACIJA BRONČANIH POVRŠINA  
DUGOLANČANIM FOSFONSKIM KISELINAMA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Zagreb, srpanj 2017.

*Ovaj rad je izrađen na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu,  
Zavod za elektrokemiju, akademske godine 2016./2017.*

*Zahvaljujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Heleni Otmačić Ćurković na beskompromisnoj pomoći i stručnom savjetovanju za vrijeme izrade ovog rada. Iznimno joj se zahvaljujem na temeljitosti, korektnosti, prenesenom znanju i na usmjeravanju.*

*Hvala svim sadašnjim i bivšim djelatnicima Zavoda za elektrokemiju na nesebičnoj pomoći, a posebno veliko hvala Ekatarini Kristan Mioč i Dajani Mikić na velikodušnoj i neupitnoj pomoći, korisnim savjetima i prijateljstvu te na ugodnoj atmosferi prilikom izrade ovog rada.*

*Hvala svim mojim prijateljima i kolegama što su mi bili velika podrška tijekom mog studiranja. Hvala Vam na svakom iskustvu i pruženoj ruci, uz Vas je studiji bio lakši i zabavniji.*

*Iznad svega, od srce se zahvaljujem mojim roditeljima i sestrama na ljubavi i podršci kroz sve ove godine studiranja, na beskrajnim savjetima i vjeri u mene. Hvala Vam što ste me naučili da budem vrijedna i uporna, što ste bili moja utjeha i radost. Hvala Vam što ste mi omogućili ostvarivanje svih mojih snova!*

*Hvala ostatku moje obitelji!*

*Veliko hvala Matiji na beskonačnom strpljenju, ljubavi, razumijevanju i vjeri u mene. Hvala ti što si mi bio oslonac kada mi je bilo najpotrebnije.*

*Na kraju, hvala Tebi! Hvala na svakoj uslišenoj molitvi. Ti si moj zaklon i snaga. Bez Tebe ovo ne bih postigla.*

## SAŽETAK

Metalne materijale od kojih su građena brojna umjetnička djela nužno je zaštititi od posljedica djelovanja korozijskih procesa. Ako materijali nisu adekvatno zaštićeni može doći do kroničnog propadanja materijala što uzrokuje materijalne troškove popravka ili zamjene te do onečišćenja okoliša što može imati značajne posljedice na čovjeka i okoliš. Onečišćenje zraka (plinovi SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>) i meteorološki uvjeti (temperature, relativna vlažnost zraka, kisele kiše) igraju ključnu ulogu u atmosferskoj koroziji materijala, a najviše brončanih materijala koji se nalaze na spomenicima kulture uzrokujući neprocjenjivu štetu zbog gubitka izvorne građe.

Jedna od mogućnosti zaštite brončanih površina je modifikacija površine tankim filmom organskih molekula takozvanim samoorganizirajućim monoslojem.

Cilj ovog rada bio je ispitati mogućnost zaštite bronce, od korozije uzrokovane kiselim kišama, primjenom samoorganizirajućih monoslojeva dugolančnih fosfonskih kiselina. U tu svrhu ispitivana je u ovisnosti postignute zaštite o parametrima koji utječu na formiranje samoorganizirajućeg monosloja i o načinu nanošenja zaštite. Ispitivanja zaštitnih svojstva provedena su u otopini koja simulira kiselu kišu čiji pH iznosi 5.

Zaštitno djelovanje dobivenih tankih filmova potvrđeno je elektrokemijskim ispitivanjima, metodama Tafelove ekstrapolacije, linearne polarizacije te elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Osim elektrokemijskih ispitivanja, uzorci su podvrgnuti analizama pretražnom elektronskom mikroskopijom i Fourier transformacijskom infracrvenom spektroskopijom kako bi se dobile kvalitativne i kvantitativne informacije o dobivenom zaštitnom sloju.. Potvrđeno je postojanje i djelotvornost zaštitnog filma je 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline na primjenjivanim materijalima što ukazuje na poboljšanje korozijsku otpornost pri čemu se viši stupanj zaštite postiže kod postupka uranjanja.

**KLJUČNE RIJEČI:** Brončani spomenici, kiselu kiša, samoorganizirajući monoslojevi, fosfonske kiseline

## **ABSTRACT**

Metallic materials, from which numerous works of art are built, should be protected from the effects of corrosion processes. If materials are not adequately protected it may cause their continuous deterioration which results in significant material costs of repair or replacement and environmental pollution which may have significant consequences on human and the environment. Air pollution (emissions of SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>) and meteorological conditions (temperature, relative humidity, acid rain) play a key role in the atmospheric corrosion of materials, especially of bronze monuments causing invaluable damage due to the loss of original material.

One of the possibilities of protecting the bronze is the modification of the surface with a thin film of organic molecules so-called self – assembled monolayers.

The aim of this study was to examine the possibility of protecting bronze from corrosion caused by acid rain, by using self – assembled monolayers of long-chain phosphonic acids. With this aim, dependence of protection on the parameters influencing the formation of the self- assembled monolayers and the manner of protection application is examined. Testing of protective properties was carried out in a solution that simulates acid rain with a pH of 5.

Protective action of the obtained thin films was determined by electrochemical methods: Tafel extrapolation method, linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy. Apart from electrochemical testing, samples were subjected to scanning electron microscopy and Fourier transformational infrared spectroscopy to gain qualitative and quantitative information on the obtained protective layer.

The existence and effectiveness of the protective film of 16 - phosphonohexadecanoic acid on the applied materials was confirmed indicating the improvement of corrosive resistance, where by a higher level of protection is achieved with the immersion process.

**Key words:** Bronze monuments, acid rain, self – assembled monolayers, phosphonic acid

## SADRŽAJ RADA:

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO.....</b>	<b>2</b>
2.1. Korozija .....	2
2.2. Klasifikacija korozijskih procesa.....	2
2.2.1. Elektrokemijski korozijski procesi .....	4
2.2.2. Atmosferska korozija .....	5
2.3. Bronca.....	6
2.3.1. Primjena bronce .....	7
2.3.2. Korozija bronce.....	7
2.3.3. Rak bronce .....	9
2.4. Zaštita materijala od korozije .....	9
2.4.1. Lakovi .....	9
2.4.2. Voskovi .....	11
2.4.3. Inhibitori korozije metala.....	12
2.4.4. Samoorganizirajući monoslojevi.....	12
2.4.5. Fosfonske kiseline.....	15
2.4.5.1. Primjena fosfonskih kiselina .....	15
2.4.5.2. Fosfonske kiseline za modifikaciju metalne površine.....	15
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>17</b>
3.1. Provedba eksperimenta.....	17
3.1.1. Postupak pripreme radnih elektroda .....	17
3.1.2. Postupak pripreme otopine .....	17
3.1.3. Postupak formiranja samoorganizirajućih monoslojeva .....	18
3.2. Elektrokemijske tehnike za ispitivanje korozijskih procesa .....	19



3.2.1. Elektrokemijska korozivna ispitivanja istosmjernom strujom, DC - tehnike .....	19
3.2.1.1. Metoda Tafelove ekstrapolacije .....	20
3.2.1.2. Metoda linearne polarizacije .....	22
3.2.2. Elektrokemijska korozivna ispitivanja izmjeničnom strujom, AC - tehnike .....	24
3.3. Karakterizacija površine .....	25
3.3.1. Fourier transformacijska infracrvena spektroskopija.....	25
3.3.2. Pretražna elektronska mikroskopija.....	26
<b>4. REZULTATI .....</b>	<b>27</b>
4.1. Elektrokemijska ispitivanja DC i AC tehnikama .....	28
4.2. Površinske karakteristike formiranih samoorganizirajućih monoslojeva.....	43
<b>5. RASPRAVA .....</b>	<b>47</b>
5.1. Utjecaj koncentracije 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline na formiranje samoorganizirajućeg monosloja na bronci .....	47
5.2. Utjecaj temperature sušenja na formiranje samoorganizirajućeg monosloja na bronci	48
5.3. Utjecaj temperature adsorpcije 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline na formiranje samoorganizirajućeg monosloja na broncu .....	49
5.4. Utjecaj metode nanošenja 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline na formiranje samoorganizirajućeg monosloja na oksidiranoj leguri. ....	50
5.4. Površinska karakterizacija .....	51
<b>6. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>52</b>
<b>7. LITERATURA .....</b>	<b>54</b>
<b>8. POPIS SIMBOLA .....</b>	<b>57</b>
<b>9. ŽIVOTOPIS.....</b>	<b>58</b>



## 1. UVOD

Kulturna baština načinjena od metalnih materijala podložna je korozijskim procesima uzrokovanih okolišem u kojem se nalazi, posebice onečišćenom atmosferom. Korozijski procesi vode do propadanja materijala što uzrokuje materijalne troškove i onečišćenje okoliša. Okoliš je glavni uzrok propadanja metalnih materijala, odnosno metalnih elemenata koji čine kulturnu baštinu. Naime, interakcija između metala i njegovog okoliša je odgovorna za elektrokemijske reakcije koje se zbivaju i koje vode do korozije. Pod utjecajem zagađene atmosfere, pod djelovanjem štetnih padalina, odnosno kiselih kiša ne dolazi samo do pojave korozije na brončanim materijalima, već i do promjene izgleda same površine čime se gubi estetska kvaliteta predmeta. Uprkos brojnim načinima očuvanja, u mnogim slučajevima ne može se zaustaviti proces propadanja materijala, ali ga se može usporiti te tako osigurati dulji životni vijek materijala. Da bi se izbjeglo daljnje razaranje i stvaranje korozijskih produkata morala bi se stvoriti izolacijska barijera, drugim riječima zaštitni film na metalnoj podlozi između objekta (metala) i atmosfere. Danas su razvijene različite vrste premaznih barijera poput anodnog oksida, keramičkih ili anorganskih premaza, također se primjenjuju korozijski inhibitori, voskovi te različite vrste lakova. [1]

Cilj je koristiti ekološki prihvatljive metode zaštite metalnih konstrukcija, a primjer takvog potencijalnog netoksičnog inhibitora je fosfonska kiselina koja je ispitivana u ovom radu. Modifikacija metalne površine bronce tankim uređenim filmom, tzv. samoorganizirajućim monoslojem (SAM) vršila se adsorpcijom dugolančane 16-fosfonoheksadekanoične kiseline na površini bronce koja je prethodno prekrivena zaštitnim oksidnim slojem. U ovom radu prikazana su istraživanja o mogućnosti primjene fosfonskih kiselina u korozijskoj zaštiti te različite metode nanošenja tankog filma. Ispitivanja su provedena u simuliranoj kiseloj kiši te su zaštitna svojstva dobivenih filmova ispitivana elektrokemijskim tehnikama.

## **2. TEORIJSKI DIO**

### **2.1. Korozija**

Korozija je danas jedan od važnih čimbenika svjetske krize materijala i energije i uzrok je znatnih gubitaka u gospodarstvu svake zemlje. [2]

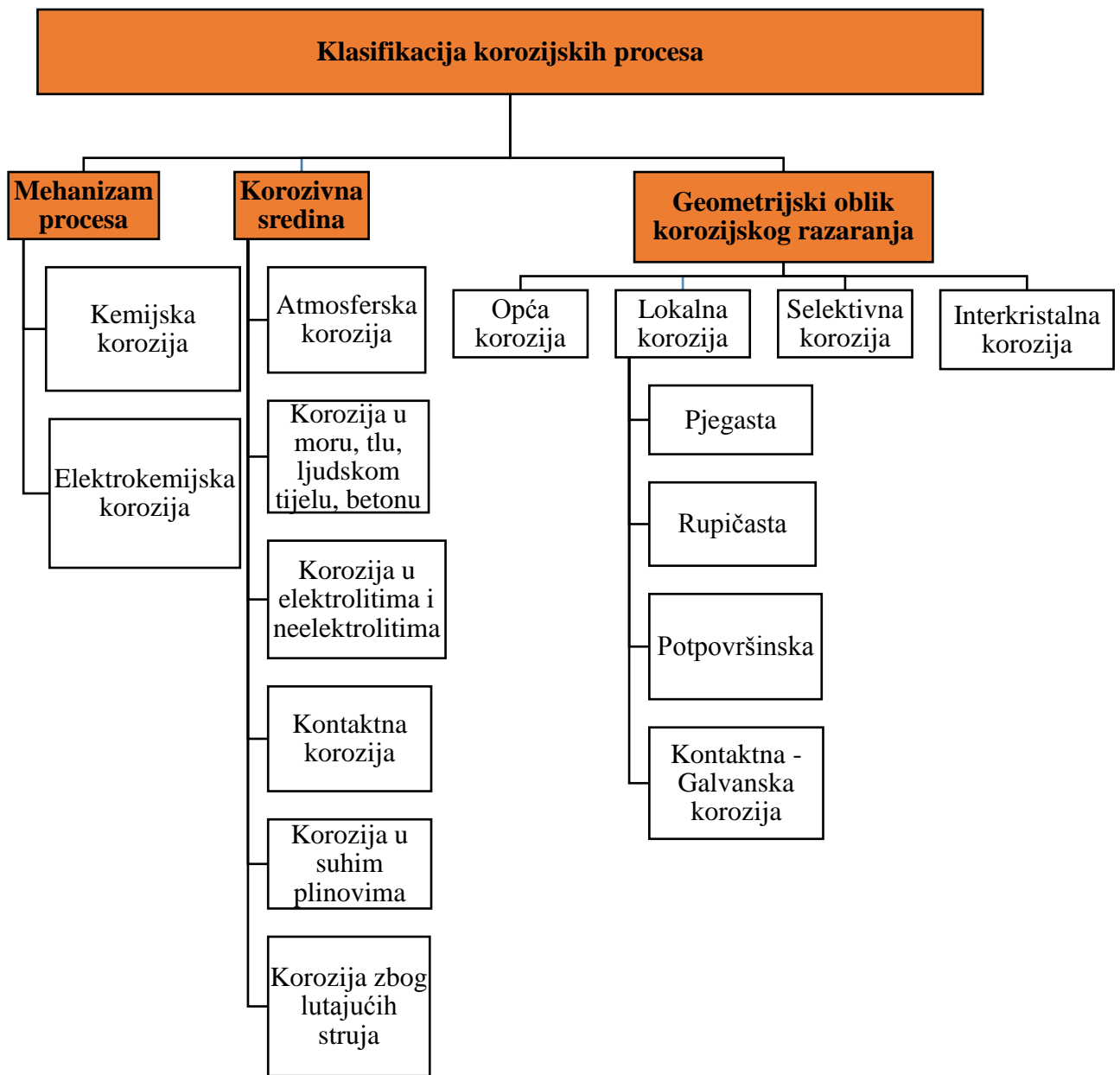
Korozija je fizikalno – kemijsko međudjelovanje metala i njegova okoliša koje uzrokuje promjenu uporabnih svojstava metala te može dovesti do oštećenja funkcije metala, tehničkog sustava koji oni čine ili okoliša. Ona je nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala koje je uzrokovano fizikalnim, kemijskim, fizikalno – kemijskim i biološkim agensima. Korozija je spontan proces pri čemu metali prelaze u termodinamički stabilnije stanje, tj. prelaze u produkte korozije. Što je metal manje plemenit, to je intenzivnije oštećenje metala. [3,4]

### **2.2. Klasifikacija korozijskih procesa**

Osnovna klasifikacija korozije je prema mehanizmu djelovanja, izgledu korozijskog napada i korozivnim sredinama kao to je i prikazano na slici 2.1. Važno je razlikovati dvije osnovne vrste korozije, a to su kemijska i elektrokemijska.

Kemijska korozija se odvija prema zakonima kemijske kinetike heterogenih reakcija. To je najčešće oksidacija metala spajanjem s kisikom pri izlaganju suhim plinovima koji sadrže kisike ili njegove spojeve. Kemijskoj koroziji podložni su metali i vodljivi nemetali u neelektrolitima, odnosno u suhim plinovima i nevodljivim kapljevinama te nevodljivi nemetali u plinovima i kapljevinama.

Elektrokemijska korozija se zbiva u elektrolitskim otopinama prema zakonima elektrokemijske kinetike. Uzrokovana je djelovanjem korozijskih galvanskih članaka nastalih na površini metala izloženom elektrolitu. Neplemenitiji dijelovi površine pritom su anode na kojima se metal troši ionizacijom, otapanjem u elektrolitu uz istodobno oslobađanje viška elektrona (elektrokemijska oksidacija) i koji kroz metal putuju prema plemenitijim dijelovima površine odnosno katodama gdje se vežu s oksidansima iz okoline (elektrokemijska redukcija). Elektrokemijska korozija je najrašireniji oblik korozije metala iz razloga što je velik broj metalnih konstrukcija i postrojenja izložen vodi ili otopinama, vlažnom tlu ili vlažnoj atmosferi. [3-5]



**Slika 2.1.** Klasifikacija korozije [3]

### 2.2.1. Elektrokemijski korozijski procesi

Elektrokemijska korozija je proces koji uključuje najmanje dvije elektrokemijske reakcije, oksidaciju i redukciju. Oksidacija je proces otpuštanja, a redukcija proces primanja negativnog električnog naboja (elektrona). Reakcija oksidacije se u korozijskim procesima odnosi na oksidaciju metala, primjerice:



Sekundarnim reakcijama mogu nastati korozijski produkti, koji ili omogućuje daljnju koroziju na tim mjestima (slabo prijanjajući korozijski produkti – hrđa) ili usporavaju daljnju koroziju (zaštitni, slabo topivi korozijski produkti, npr. karboksilne kiseline).

Ovisno o svojstvima materijala i karakteristikama medija u kojem se odvija korozija ona se može manifestirati kroz različite oblike korozijskog oštećenja. Opća korozija je najčešća vrsta koja pogađa sve metale, a odvija se po cijeloj površini metala. Kod jamičaste korozije, intenzitet korozije je pojačan, naime korozija će se dogoditi samo na određenim dijelovima površine materijala, no ona će prodrijeti duboko u strukturu materijala. Lokalizirana korozija pojaviti će se ukoliko postoji nehomogenost u sastavu materijala ili okoline. [4,5]

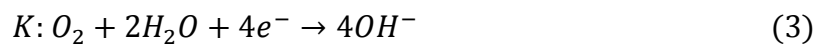
Korozijska stabilnost metala koji formira zaštitni pasivni sloj (bronca) ovisi o stabilnosti tog sloja. On je u principu stabilan do određenog anodnog potencijala, odnosno do potencijala pucanja pasivnog sloja, pri kojem dolazi do oštećenja pasivnog sloja i razvoja korozije. Kod potencijala negativnijih od potencijala pucanja pasivnog filma može doći do repasivacije. Drugim riječima, dolazi do obnavljanja zaštitnog pasivnog filma i usporavanja korozije.

### 2.2.2. Atmosferska korozija

U normalnom okruženju proces elektrokemijske korozije u atmosferi se odvija vrlo sporo. Koliki će pritom biti gubitak materijala zbog korozije vrlo je teško izračunati jer ovisi o mnogo čimbenika: vlažnosti zraka, postotku soli u zraku, temperaturi, a i ostalim onečišćenjima atmosfere ako ih ima. [6]

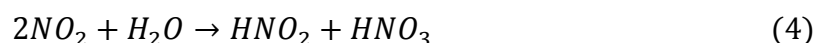
Atmosferska korozija je najrašireniji oblik korozije jer utječe na vanjske i unutarnje konstrukcije. Najvažniji čimbenik atmosferske korozije je prisutnost vlage koja u kombinaciji s kisikom djeluje korozivno. U potpuno suhoj atmosferi, sam kisik i ugljični dioksid neće uzrokovati koroziju.

Ova vrsta korozije odvija se u prisutnosti elektrolita na površinama metala, a kao mogući elektroliti su padaline, voda ili kondenzirana vlaga. Elektrokemijski proces koji se dešava na površini metala odvija se u ravnoteži anodnih i katodnih reakcija:



Parametri koji utječu na ukupnu brzinu atmosferske korozije su: stvaranje pasivnog filma, topljivost korozivnih produkata u elektrolitu, debljina filma elektrolita, temperatura, sastav legure ili metala, sastav elektrolita. [3]

Intenzitet atmosferske korozije ovisi o predjelu, a posebno je jaka u industrijskim i primorskim predjelima zbog visoke koncentracije korozivnih zagađivača u zraku. Jedan od glavnih uzroka povećanom intenzitetu atmosferske korozije su kisele kiše. Kisele kiše su padaline onečišćene prvenstveno sa  $SO_2$ ,  $CO_2$  i različitim oksidima dušika, poput  $N_2O$ ,  $NO$  i  $NO_2$ . Normalna pH vrijednost kiše oko 5,5 pH kiselih kiša se kreće od 5 prema nižim vrijednostima, do 3, a u rijetkim slučajevima i do 2. Kisele kiše stvaraju se u procesima sagorijevanja pri čemu nastaju navedeni plinovi koji se u kombinaciji s vlažnom atmosferom daju sumpornu, dušičnu i ugljičnu kiselinu prema jednadžbama [3]:



Screpanti i sur. [7] otkrili su da smanjenje SO<sub>2</sub> dovodi do poboljšanja kakvoće zraka, ali da razina korozije ostaje jednaka. Naime, industrije i poljoprivredne djelatnosti kao i sektor prometa i dalje povećavaju koncentracije ostalih korozivnih zagađivača poput ozona, dušikovih spojeva i čestica. [6 - 10]

### **2.3. Bronca**

Bronca je legura bakra koja može široko varirati u svom sastavu. Često se koristi kada se traži materijal tvrdi od bakra, veće čvrstoće i otpornost na koroziju. Također, bronca ima izvanrednu električnu i toplinsku vodljivost. Varijacije u elementarnom sastavu bronce mogu značajno utjecati na njegove karakteristike. „Prava“ bronca je kombinacija od oko 90 % bakra (Cu) i 10 % kositra (Sn), no postoje tri glavne klase ili vrste bronce koje se koriste u kiparstvu i graditeljstvu:

- Arhitektonska bronca – sastoji se od oko 57 % bakra, 40 % cinka i 3 % olova te se još zove „olovni mjed“
- Bronce korištene za statue – sastoji se od 97 % bakra, 2 % kositra i 1 % cinka
- Komercijalna bronca – sastoji se od oko od oko 90 % bakra i 10 % kositra

Tradicionalno, bakar koji sadrži cink je „mjed“, bakar koji sadrži kositar (i koji ne prelazi 11 %) je bronca. U sirovom stanju, bronca je polu-ružičaste boje, no rijetko se viđa u svom čistom stanju. Izložena bronca prolazi kroz kontinuirane promjene i napreduje kroz nekoliko predvidljivih faza oksidacije i korozije. Faze korozije bronce razlikuju se u trajanju i vremenu nastanka te mnogim drugim čimbenicima poput [11]:

- Sastava bronce
- Patinaciji ili drugi zaštitnim tretmanima koji se primjenjuju
- Lokaciji i izlaganju suncu, kiši i ostalim klimatskim uvjetima
- Onečišćenju zraka
- Rasporedu održavanja/čišćenja
- Greškama u procesu lijevanja

Bronca je u pravilu prilično otporna na koroziju ukoliko ju se redovito održava, a posebno ako ju se štiti zaštitnim slojem kao što je mikrokristalni vosak. Ako se zaštitni premaz ne održava, dolazi do izlaganja brončane površine atmosferskim uvjetima što vodi do propadanja materijala. Kada brončani materijal korodira razvija se bakrov oksid na površini materijala



smeđe boje koji tijekom vremena poprima svijetlo zelenu boju. Drugim riječima dolazi do sporog formiranje zaštitnog filma koji pruža zaštitu od daljnje korozije, odnosno propadanja materijala. Ova zelena površina spominje se kao prirodno stvorena patina te ima estetsku i povijesnu vrijednost. [12]

### **2.3.1. Primjena bronce**

Bronca se obično koristi za izradu kiparskih skulptura te je ova primjena neograničena s obzirom na to da može poprimiti oblik bilo kojeg kalupa. Također se koristi u arhitekturi za izradu okvira vrata i prozora, žljebova, tračnica. Primjenom arhitektonske bronce nastoji se očuvati prirodna, visoko polirana sirova bronca, za razliku od patinirane koja je česti slučaj kod kiparskih skulptura. To se postiže čestim poliranjem i podmazivanjem brončanih strukturnih elemenata koji se moraju obnoviti u određenim vremenskim razmacima.

Bronca, poput lijevanog željeza, je proizveden proizvod. Bakar je dobiven iz prirodnih ruda i legiran s kositrom da bi stvorio metal koji ne postoji u prirodi. Većina problema odnose se na uobičajeni fizički proces, a to je težnja bronce da se vrati u svoj prvotni najstabilniji oblik. [11]

### **2.3.2. Korozija bronce**

Korozija u bilo kojem obliku je glavni uzrok propadanje metala. Na stupanj korozije koji se javlja i korozijske produkte utječe nekoliko čimbenika, uključujući sastav bronce i njena priprava, uvjeti okoliša i susjednih materijala. Iako sastav bronce utječe na brzinu korozije, ono ujedno ima i najmanji značajni čimbenik u propadanju brončanih materijala. Postojanje kemikalija u atmosferi kao što su klor, sumpor, dušikovi oksidi u prisutnosti vlage su najveći uzrok pojave korozije na materijalima. Različite vrste korozije napada ovu vrstu materijala, uključujući [11]:

- galvansku koroziju koja se javlja u kontaktu s drugim metalom
- eroziju koja se javlja kada je uklonjen zaštitni oksidni sloj s površine i dolazi do unutarnjeg propadanja materijala
- jamičasta korozija (*Pitting*) koja napada metalnu površinu na lokaliziranim područjima
- atmosferska korozija koja se javlja pod utjecajem plinova u atmosferi
- napetostna korozija koja se javlja pod utjecajem naprezanja materijala (*SCC – Stress Corrosion Cracking*)

Korozija brončanih površina prolazi kroz pet predvidljivih faza. Specifični rezultati u svakoj fazi mogu se razlikovati zbog kombinacije elemenata iz atmosfere, sastava same bronce, patine ili nekog drugog zaštitnog premaza poput voska, uljnog premaza i sl. pet faza su [11]:

1. Na početku se javlja oksidacija, a kao posljedica se stvara tamno smeđi film bakrova oksida (CuO) koji može biti zaštitna barijera protiv budućih onečišćenja. Stvarni sastav filma ovisi o vrsti i koncentraciji štetnih tvari u atmosferi te o trajanju vlage na površini. Visoke koncentracije sulfida uz atmosferi mogu značajno utjecati na proces oksidacije. Brzina oksidacije može imati učinak na dugoročnu trajnost površine, naime oksidi koji nastaju tijekom dužih vremenskih razdoblja su mnogo otporniji na propadanje materijala. Rezultat ovog oksidnog filma je to što tvori stabilnu zaštitnu barijeru te pridonosi znatnom smanjenju brzine korozije.
2. Taloženje čestica i vlage na površini materijala dovodi do odvijanja elektrokemijskih reakcija. Vizualni simptomi ove faze su stvaranje tankih, svijetlo zelenih otoka na već izloženim područjima.
3. U trećoj fazi moguće je stvaranje korozijskih produkata koji su neravnomjerno raspoređeni na površini materijala što se javlja uslijed različitih vremenskih uvjeta.
4. U četvrtoj fazi dolazi do pojave jamičaste korozije (*pitting* – a) koji se može nastaviti širiti ispod zaštitnog oksidnog sloja. Pitting je uzrokovan i ubrzan mikroskopskim česticama klorida deponiranih iz zraka, a ako su kloridi prisutni ispod zaštitne podloge, korozija koja se nastavlja može biti neprimjetna i razarajuća.
5. Kompletna konverzija svih izloženih dijelova površine materijala svijetloplavo – zelenim bakrovim sulfatom je konačna faza korozije. Rezultat je poznata čvrsta zelena bronca, odnosno nastanak patine. Ovo stanje se ponekad pogrešno opisuje kao poželjno krajnje stanje, ali to je zapravo faza aktivne korozije.

Bronca ima dobru otpornost na morsku atmosferu i slabe kiseline ako je prikladno zaštićena premazima, međutim slabu otpornost ima na spojeve amonijaka, cijanide, industrijska onečišćenja i kisele kiše. Problemi se mogu svrstati u dvije velike kategorije:

1. Prirodne ili svojstvene probleme koji se temelje na karakteristikama materijala i uvjetima izlaganja
2. Utjecaj čovjeka-vandalizam

Iako ima nekih preklapanja između dviju kategorija, propadanje materijala obično se javlja postupno, tijekom dugog vremenskog razdoblja i zahtjeva odgovarajuće preventivno održavanje kontrole. [13,14]

### **2.3.3. Rak bronce**

Rak bronce je posljedica izlaganja površine spojevima klorida koji dolaze iz raznih izvora poput onečišćenog zraka, dodira sa slanim tлом ili zrakom kojim se raspršuje sol u blizini slane vode. Kloridi reagiraju s bakrom iz bronce stvarajući bakrov klorid. Primarni simptom je pojava jamičaste korozije koja se može nastaviti širiti sve dublje u unutrašnjost materijala. Bakrov klorid je relativno nestabilan i jedini način da se spriječi daljnja korozija je potpuno uklanjanje klorida primjenom elektrokemijskih metoda. [11]

## **2.4. Zaštita materijala od korozije**

Materijali se mogu zaštititi od procesa korozije različitim metodama. Najčešći načini zaštite su: elektrokemijske metode zaštite, zaštita od korozije obradom korozivne sredine, zaštita odabirom korozijski postojanih materijala, zaštita prevlakama, zaštita oblikovanjem konstrukcije. [3-5]

S obzirom na minimalnu ili gotovo nikakvu promjenu estetskog dijela površine materijala, voskovi, lakovi te korozijski inhibitori su najčešće korištene zaštite protiv korozije koji se koriste prilikom restauracije. Još od 1960. – te postoje manja istraživanja različitih konstrukcijskih materijala od kojih su izgrađene kulturne umjetnine s ciljem poboljšanja zaštite i njene učinkovitosti. Međutim, zbog različitih faktora, od različite pripreme metalne površine, adhezijskih svojstava te nepropusnosti zaštitnog filma još uvijek se istražuju efikasne zaštite.

### **2.4.1. Lakovi**

Za artefakte pohranjene u muzejima pod kontroliranim uvjetima okoliša, lakovi se najviše primjenjuju kao završni korak zaštitnog sustava. Tri materijala na bazi polimera su trenutno najviše korištena u restauraciji: celulozni nitrat, akrilni i vinilni polimeri. [1]

Lak na bazi celuloznog nitrata otkriven je još davne 1960. - te godine te se najviše koristio u muzejima poput premaza za materijale od bronce, mjeda i legure srebra. Međutim, zbog brzine degradacije materijala, odnosno zbog brzine propadanja premaza celuloznog nitrata tijekom izloženosti vlazi i UV radijaciji, ova vrsta laka je primjenjiva uglavnom unutar zatvorenog prostora. Štoviše, zbog slabe zaštite ovog laka, on nije primjenjiv u

nekontroliranim uvjetima. Zbog toga su ovi lakovi postupno zamijenjeni lakovima na bazi akrilnog polimera. Akrilni sustav, Paraloid B72, kopolimer kojeg čini etil metakrilat i metil metakrilat, koristi se više od 20 godina u svrhu zaštite metalnih konstrukcija kao zaštitni premaz koji uz to ima dobra svojstva adhezije.. *Incralac* je jedan primjer komercijalnog akrilnog kopolimera koji sadrži etil metakrilat – butil, industrijskog imena B44 i mali dio benzotriazola koji djeluje kao korozijski inhibitor. Ovaj premaz se koristi u širokoj primjeni za vanjske materijale, a pogotovo za brončane skulpture. Međutim neke studije pokazuju da iako *Incralac* pokazuje dobru korozijsku zaštitu za broncu izloženu vanjskim uvjetima, da ona nije dugoročna. Naime, što je dulji životni vijek premaza, dolazi do smanjenja zaštite i on postaje netopljiv premaz bez funkcije. Ova činjenica se može povezati s time da je akrilni polimer permeabilan za vodu. Nekoliko eksperimenata je pokazalo da se *Incralac* treba primijeniti u kombinaciji s voskom koji bi bio gornji sloj premaza kako bi se osigurala dovoljno dobra zaštita. *Inkralak* - vosak sustav čini jako dobru kombinaciju radi akrilnog polimera koji ima dobra barijerna svojstva i voska koji je hidrofoban. [1]

Vinilni sustav poput *Rhodopas M* i *Piloform* se također koriste za arheološke artefakte i njihova primjena je testirana na različitim metalnim površinama.

Polimeri na bazi epoksida su rijetko korišteni u restauraciji iako pokazuju izvrsna svojstva premaza. Naime, epoksi baza je poznata kao najviše primjenjiv nepropusni organski premaz u industriji. Međutim, njihova netopljivost u vodi i organskim otapalima vodi do loše reverzibilnosti ove vrste premaza što sprječava njihovu primjenu.

Ono što se može zaključiti je da se lakovi smatraju dobrim premazima za privremenu zaštitu koja ima dobra barijerna svojstva te gotovo nevidljiva promjena nakon njihove primjene dopušta da se koriste na raznim metalnim površinama. Kako god, ovakvi organski premazi mogu potaknuti lokalnu koroziju na površini metala zbog slabe adhezije između polimera i supstrata. [1]

#### 2.4.2. Voskovi

Zbog toga što premazi na bazi voska ispunjavaju glavne uvjete, reverzibilnost i prozirnost, njihova primjena je široka. Primjenjuju se kao zaštitni premazi podjednako za vanjske spomenike i unutrašnje artefakte. Može se koristiti hladni ili vrući vosak, sa ili bez pigmenta na metalnoj površini. U prošlosti su korišteni razni prirodni i sintetski voskovi, ali brzina starenja prirodnih voskova i kontakt vlage i voska što je vodilo proizvodnji organskih kiselina koji bi potom reagirali s metalom su danas razlog zbog kojeg se preporučuju sintetski voskovi. Postoje mnoge kombinacije sintetičkih mikrokristalnih ili polietilenskih voskova korištenih za zaštitu za vanjske i unutarnje spomenike..

Price i sur. [15] istraživali su dvije kategorije voskova, komercijalni mikrokristalni i polietilen vosak na brončanim pločama koristeći elektrokemijske tehnike za ispitivanje korozije, poput elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) te karakterizaciju površine. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) je pokazala da je morfologija filma direktno povezana s metodom nanošenja premaza.. Prema rezultatima elektrokemijske impedancijske spektroskopije BeSq 195, mikrokristalni vosak nadmašuje ostale voskove u djelotvornosti korozijske zaštite. Također, provedena su mjerenja usporedbe s pet različitih komercijalnih voskova za procjenu dugoročne zaštite na vanjskim brončanim skulpturama u usporedbi s BeSq 195 voskom. EIS je pokazao da u kloridnom mediju, Dinitrol 4010 i Cor – Tol 450 premazi pružaju bolju korozijsku zaštitu od BeSq 195.

U pravilu lakovi i voskovi nisu primjenjivi na svježe obrađenim metalnim površinama. Otieno – Alego i sur. [16] su provodili mjerenja za procjenu premaza voska na artefaktima koji su prethodno bili umjetno patinirani. Zaključak je bio da svaka vrsta brončane patine treba specifični vosak da bi bila djelotvorna zaštita. [1]

### **2.4.3. Inhibitori korozije metala**

Inhibitori korozije su tvari koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala. Inhibitori su tvari anorganskog ili organskog porijekla te se mogu primijeniti u atmosferskoj koroziji, vodenim sistemima i u primarnoj i sekundarnoj proizvodnji nafte. Pravilan izbor inhibitora je glavni zadatak te pri tome treba voditi računa o metalu koji se štiti kao i o sredini i uvjetima u kojima se on nalazi kao što je temperatura, tlak, protok i slično. Prema mehanizmu djelovanja mogu biti anodni, katodni i mješoviti inhibitori. Prema sastavu i svojstvima mogu biti anorganski ili organski, oksidirajući ili neoksidirajući, alkalni ili neutralni, hlapivi ili nehlapivi inhibitori. [3-5]

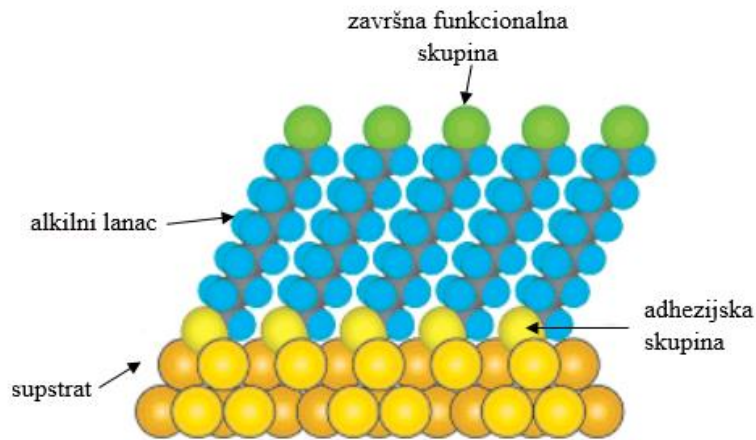
### **2.4.4. Samoorganizirajući monoslojevi**

Modificiranje metalne površine prevlakama je najčešća metoda zaštite metala od korozije. One mogu služiti za zaštitu od korozije, ali i za modifikaciju drugih važnih svojstava površine kao što je primjerice hidrofobnost. Također se koriste za imobilizaciju katalizatora, polimera ili malih molekula koji mogu zadržati biaktivnost upotrebom slobodnog kraja molekula (repnog dijela). [17, 18]

Gole površine metala i metalnih oksida imaju tendenciju da lako adsorbiraju organske molekule radi toga što adsorbati snižavaju slobodnu energiju interakcije između metala ili metalnih oksida i okoline tog istog metala. Adsorbati mogu promijeniti karakteristike metala te imaju značajan utjecaj na stabilnost nanostrukture metala ili metalnog oksida. Organske molekule mogu djelovati kao fizikalna ili elektrostatska barijera smanjujući reaktivnost površine supstrata ili se mogu ponašati kao izolacijski film. [17]

Samoorganizirajući monoslojevi (SAM - *engl. Self – Assembled Monolayers*) su organske strukture koje se formiraju adsorpcijom adhezijske skupine dugolančane organske molekule iz otopine ili plina na odgovarajuću površinu supstrata jednostavnim procesom uranjanja ili nekim drugim procesom poput nanošenja prskanjem. Oni nastaju spontano kemisorpcijom organskih molekula na površini supstrata u sistemima krutina – kapljevina i krutina – plin. SAM-ovi pružaju fleksibilan i jednostavan sistem koji se lako prilagođavaju površinskim karakteristikama metala, poluvodiča ili metalnog oksida. Uređenost monosloja ovisit će o prirodi kemijske interakcije između supstrata i adhezijske skupine, kao i o jačini intermolekularnih interakcija između alkilnih lanaca adsorbiranih molekula. Dugi alkilni lanci predstavljaju barijeru korozivnim agensima. Organizirani sloj adhezijskih skupina molekula u

kojoj jedan kraj molekule, "glava" pokazuje reverzibilni afinitet za supstrat dok rep sadrži na svome terminalnom kraju funkcionalne skupine prikazane su na slici 2.2. [15,17- 23]



**Slika 2.2.** Shematski prikaz samoorganizirajućeg monosloja

Osnovne karakteristike SAM-a su [17-23]:

- nizak stupanj defekata u filmu
- male količine materijala dovoljne za prekrivanje velike površine
- svojstva SAM-a mogu se mijenjati promjenom molekularnih supstituenata
- mogu se formirati na grubo i nepravilno oblikovanim površinama kao i na unutrašnjim površinama
- oštećeni SAM-ovi mogu biti obnovljeni *in situ*
- pogoduju kemijskom fleksibilnošću

Završna funkcionalna skupina SAM-a određuje međufazna svojstva monosloja: hidrofobni/hidrofilni karakter površine, površinski naboj i reaktivnost. Glavna prednost je što jaka veza između prenosnih molekula u monosloju i oksida na površini omogućuju pouzdanu međufaznu kontrolu. SAM-ovi od alkilklorosilana, alkilalkoksisilana i alkilaminosilana zahtijevaju hidrosilirane površine kao podlogu za njihovo oblikovanje. Adsorbati se organiziraju spontano u kristalične ili polukristalične strukture. Molekule ili ligandi koji tvore SAM imaju kemijsku funkcionalnost s određenim afinitetom za supstrat. Različite vrste anorganskih površina mogu se modificirati s organskim molekulama. Istraživani su monoslojevi na površinama različite geometrije, od ravnih podloga do nanočestica i poroznih mreža. Postoji nekoliko glavnih adhezijskih grupa koji se vežu za specifične metale, metalne okside i poluvodiče kao što je prikazano u tablici 2.1. [17-23]

**Tablica 2.1.** Popis adsorbata za specifične podloge [17]

Površina	Supstrat	Adsorbat
Metal	Au	R-SH, R-S-S-R, R-S-R
	Ag	R-NH <sub>2</sub> , R-NC, R-COOH
	Pt	R-NC, R-SH
	Pd	R-SH
	Cu	R-SH
	Hg	R-SH
Poluvodič	GaAs (III-V)	R-SH
	InP (III-V)	R-SH
	CdSe (II-VI)	R-SH
	ZnSe (II-VI)	R-SH
Metalni oksid	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R-COOH
	TiO <sub>2</sub>	R-COOH, R-PO <sub>3</sub> H
	YBa <sub>2</sub> , Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	R-NH <sub>2</sub> , R-COOH, R-SH, R-
	ITO <sup>a</sup>	SiX <sub>3</sub>
	SiO <sub>2</sub>	R-SiX <sub>3</sub>

<sup>a</sup> Indij titan oksid (titan dopiran indijevim oksidom)

Za određene studije i primjene, organski monoslojevi mogu imati prednost pred ostalima budući da mogu biti dobro definirani, organizirani, imaju minimalna utjecaj na optička svojstva povezana s materijalom i mogu se kovalentno vezati na površinu što omogućuje stabilniju i robusniju modifikaciju površine. Samoorganizirajući monoslojevi koji se najčešće koriste su monoslojevi karboksilnih kiselina, masnih kiselina, fosfonskih kiselina, organosilicijevi derivati, alkilni monoslojevi na siliciju, višeslojni difosfati, organosulfatni adsorbati na metalnim i poluvodičkim površinama. [17,24]

Primjerice, Halik i Marks koristili su monoslojeve fosfonskih kiselina i silana kako bi značajno poboljšali svojstva poput radnog napona i fleksibilnosti organskih tranzistora. [24]

Schwartz i suradnici na Princetonu pokazali su da se implantatima titana premazanih monoslojem fosfonskih kiselina povećava biokompatibilnost te se povećava rast kostiju na njihovoj površini. [25]



### **2.4.5. Fosfonske kiseline**

Fosfonske kiseline su oksokiseline koje sadrže tetravalentni fosforni atom u oksidacijskom stanju +5 koji je vezan kovalentnim vezama za dvije hidroksilne skupine i dvostrukom kovalentom vezom za kisik. Sadrže R-PO(OH)<sub>2</sub> skupine, gdje R alkilni lanac ili aromatski prsten o kojem ovisi njihova topljivost. Fosfonske kiseline spadaju u skupinu ekološki prihvatljivih organskih kiselina. Međutim, kako molekularna masa raste s dužinom lanca supstituenta agregatno stanje se mijenja, pa je tako oktilfosfonska kiselina bijela, kristalna krutina, dok je oligomerna fosfonska kiselina bazirana na etilenglikolnim jedinicama visoko viskozno ulje. Sama fosfonska kiselina je bez mirisa, obično su topljive u polarnim otapalima, poput dimetilsulfoksida, tetrahidrofurana i etanola. Ponekad je topljiva u vodi, ali to jako ovisi o R- skupini koja je vezana na fosfonsku kiselinu. [24]

#### **2.4.5.1. Primjena fosfonskih kiselina**

Fosfonske kiseline se koriste u različitim primjenama. Često se koriste kao ligandi u različitim organsko – anorganskim spojevima i hibridnim materijalima, kao aditivi u gnojivima, zubni adhezivi i prirodno su pronađene u mnogim lipidima i bjelančevinama. U zadnjih par godina sve je veća upotreba fosfonskih kiselina za površinske modifikacije radi njihove sposobnosti stvaranja hidrolitičkih monoslojeva na površinama materijala. [24]

#### **2.4.5.2. Fosfonske kiseline za modifikaciju metalne površine**

Postoje različite spojevi koji se svojim funkcionalnim skupinama uspješno vežu za površinu metalnih oksida. Alkoholi, karboksilne kiseline, silani, sulfonske kiseline te fosfonske i fosfonske kiseline jedne su od najčešćih spojeva koji se upotrebljavaju za modifikaciju metalne površine. Karboksilne kiseline su uspješne u vezanju za različite metalne površine, ali kroz različite načine vezanja što uključuje i monodentatni ligand, bidentatni kelat i nekoordinirani anion. Usprkos činjenici da se upotrebom karboksilnih kiselina, mogu pripremiti monoslojevi visoke pokrivenosti njihovi monoslojevi često nisu čvrsto vezani na površinu zbog načina vezanja funkcionalne skupine i slabe jakosti veza što onda dovodi do toga da ispiranjem u otapalima mogu jednostavno ukloniti.

Prednosti fosfonskih kiselina, osim što mogu imati do tri kovalentne veze na površini metalnih oksida, je njihova stabilnost. Gotovo uvijek su bijele kristalne, čvrste tvari koje su stabilne u različitim uvjetima okoliša tijekom dužih vremenskih razdoblja. [24]

Kruszewskia i sur. [20] istraživali su formiranje SAM na nehrđajućem čeliku (SS316L) koristeći 16 - fosfonoheksadekanoičnu kiselinu (COOH – PA) . Uzorci čelika bili su uronjeni u otopinu fosfonske kiseline i destiliranog tetrahidrofurana (THF-a) 1 sat na sobnoj temperaturi. Analizom površine uzorka dokazali su prisutnost COOH - PA. Uređenost filmova ispitana je goniometrijom i Fourier transformacijskom infracrvenom spektroskopijom (FTIR). FITR-om su dokazali da je na površini supstrata prisutna glavna skupina fosfonske kiseline koja je snažno vezana za površinu te da rep karboksilne skupine COOH - PA nije vezan za površinu. Također, goniometar pokazao je hidrofilnu površinu SS36L, čija je vrijednost kontaktnog kuta bila  $73 \pm 7^\circ$ , s pretpostavkom da je COOH skupina od COOH - PA okrenuta prema van. [20]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Provedba eksperimenta

##### 3.1.1. Postupak pripreme radnih elektroda

Uzorci metala, bronce Cu6Sn (legura koja sadrži 6 mas. % Sn), pripremaju se tako da se mehanički obrađuju brusnim papirom, granulacije 240, 400, 800, 1200 i 2400 te je završni korak poliranje glinicom, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Uređaj za poliranje korišten u ovom radu je Buehler MetaServ 250, Grinder – Polisher prikazan na slici 3.1.

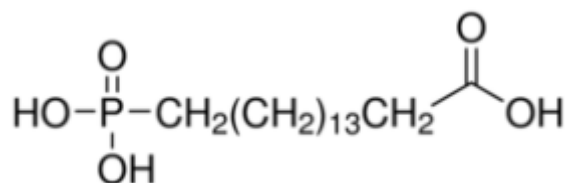


Slika 3.1. Uređaj za poliranje

Izložena površina uzorka bronce iznosi 1 cm<sup>2</sup>. Nakon mehaničke obrade uzorci su odmašćeni etanolom u ultrazvučnoj kupelji nakon čega su isprani vodovodnom vodom, a zatim redestiliranom vodom.

##### 3.1.2. Postupak pripreme otopine

Za pripremu zaštitnih slojeva fosfonskih kiselina korišten je komercijalni preparat, Sigma Aldrich, Merck. Korištena je 16 – fosfonoheksadekanoična kiselina (čistoće 97 %) prikazane strukture na slici 3.2.



Slika 3.2. Struktura 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline

Ispitivane su dvije različite koncentracije 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline koje su pripravljene otapanjem u 96 % etanolu. Koncentracija prve otopine iznosi  $c_1 = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ , a koncentracija druge otopine iznosi  $c_2 = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ .

### 3.1.3. Postupak formiranja samoorganizirajućih monoslojeva

Postupak formiranja monosloja sastoji se od tri bitna koraka. U prvom koraku riječ je o oksidaciji površine supstrata, u ovom slučaju o površini bronce. Drugi korak je adsorpcija organske kiseline (fosfonske kiseline) iz etanolne otopine na površinu te treći korak je sušenje uzorka. Da bi se formirao film fosfonske kiseline koji bi bio što djelotvorniji te stabilniji u vremenu, provodili su se različiti postupci pripreme monosloja. U tablici 3.1. prikazani su detaljni koraci pripreme koji su se razlikovali u nizu parametara, od temperature sušenja i temperature adsorpcije, do koncentracije same fosfonske kiseline koja se koristila za izradu monosloja. Također su se ispitivale dvije različite metode formiranja SAM-a. Jedna od metoda je postupak uranjanja (*dip-coating*) koja je najčešće korištena, međutim dosta dugo traje te se njome troše velike količine radne otopine zbog čega se koristila i metoda nanošenja kistom. Metoda kistom provodila se na način da se uzorak premazao jednim slojem 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline svakih pola sata. Sve ukupno se pojedinačan uzorak premazivao četiri puta.

**Tablica 3.1.** Postupci pripreme monosloja

UZORAK	1. KORAK – OKSIDACIJA	2. KORAK – ADSORPCIJA	3. KORAK - SUŠENJE
Netretirani uzorak	25 °C, 24 h	/	/
Uzorak A	25 °C, 24 h	40 °C, 20 h	50 °C, 5 h
Uzorak B	25 °C, 24 h	40 °C, 20 h	50 °C, 5 h
Uzorak C	25 °C, 24 h	40 °C, 20 h	80 °C, 5 h
Uzorak D	25 °C, 24 h	40 °C, 20 h	25 °C, 48 h
Uzorak E	25 °C, 24 h	25 °C, 48 h	50 °C, 4 h
Uzorak F	25 °C, 24 h	25 °C, 20 h	25 °C, 20 h
Uzorak G	25 °C, 24 h	25 °C, 2 h	25 °C, 24 h

Otopina fosfonske kiseline pripravljena je u dvije koncentracije. Svi uzorci osim netretiranog i uzorka B, tretirani su s koncentracijom vrijednosti  $c = 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>, dok je uzorak B tretiran koncentracijom vrijednosti  $c = 5 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>. Također, svi uzorci su formirali SAM metodom uranjanja, osim uzorka G koji je formirao SAM metodom nanošenja kistom. Kako bi postupak ispitivanja bio ekološki prihvatljiv, kao otapalo se koristio etanol.

Nakon pripreme zaštitnog monosloja, uzorci su izlagani korozivnom mediju kako bi se ispitalo zaštitno djelovanje monosloja. Korozivni medij je bila simulirana kisela kiša koja se pripremila tako da su se otopile soli 0,2 g L<sup>-1</sup> NaCl, 0,2 g L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub> i 0,2 g L<sup>-1</sup> NHCO<sub>3</sub>. pH se podesio na 5 otopinom sumporne kiseline, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, koncentracije  $c = 2$  mol/dm<sup>3</sup>.

### **3.2. Elektrokemijske tehnike za ispitivanje korozivnih procesa**

Intenzitet korozije se može pratiti mjerenjem količine otpuštenih iona nakon izlaganja korozivnom mediju kao i elektrokemijskim metodama. Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućava primjenu različitih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. U ovom radu korištene su tehnike s istosmjernom strujom (DC–tehnike, *engl. direct current technics*) i tehnike izmjeničnom strujom (AC–tehnike, *engl. alternating current technics*).

Uzorci su podvrgnuti elektrokemijskim ispitivanjima, odnosno metodama Tafelove ekstrapolacije, linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Polarizacijska mjerenja koje koriste potenciostatske tehnike imaju mogućnost karakterizacije korozivnog ponašanja materijala. Ispitivanja se provode u troelektrodnom sustavu, u kojem je radna elektroda metal, odnosno legura koja se istražuje, inertna protuelektroda se koristi za zatvaranje strujnog kruga i najčešće je od platine ili grafita, a referentna elektroda je tipično zasićena kalomel elektroda (ZKE). [4,5,26]

#### **3.2.1. Elektrokemijska korozivna ispitivanja istosmjernom strujom, DC - tehnike**

Pri elektrokemijskim ispitivanjima korozije DC–tehnika, upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatske i galvanostatske metode). Potenciostatska metoda temelji se na zadavanju, u svakoj pojedinoj mjernoj točki, konstantnog potencijala između radne (ispitivane) elektrode i neke referentne elektrode, te mjerenju pripadajuće vrijednosti struje koja teče između radne elektrode i protuelektrode. Galvanostatska metoda temelji se na zadavanju konstantne vrijednosti struje koja prolazi u strujnom krugu između radne elektrode

i protuelektrode, te mjerenju odgovarajućih vrijednosti potencijala između ispitivane i referentne elektrode. Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon. Na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju. Na potenciostatičkoj polarizaciji osniva se više metoda za određivanje brzine korozije, poput Tafelove ekstrapolacije i određivanje polarizacijskog otpora. [4,5]

### 3.2.1.1. Metoda Tafelove ekstrapolacije

Metoda Tafelove ekstrapolacije temelji se na osnovnoj jednadžbi elektrokemijske kinetike, Butler-Volmerovoj jednadžbi (7), kojom je opisana ukupna struja koja prolazi kroz granicu faza na kojoj se odvija jedna katodna i jedna anodna reakcija, a koje nisu pod difuzijskom kontrolom:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1-\alpha) \times z \times F \times \eta}{R \times T} \right] - \exp \left[ \frac{-\alpha \times z \times F \times \eta}{R \times T} \right] \right\} \quad (7)$$

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

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

$\eta$  – prenapon (elektrodni potencijal) [V],  $\eta = E - E_0$ ;

$z$  – broj elektrona;

$F$  – Faradayeva konstanta,  $F = 9,648 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ ;

$\alpha$  – koeficijent prijenosa (ima vrijednost od 0 do 1)

$R$  – opća plinska konstanta,  $R = 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$T$  – Termodinamička temperatura [K].

Povećanjem prenapona reakcija redukcije se usporava, a ubrzava se reakcija oksidacije. Kod vrlo visokih prenapona, struja redukcije se može zanemariti te Butler – Volmerova jednadžba poprima oblik prikazan jednadžbom (8):

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1-\alpha) \times z \times F \times \eta}{R \times T} \right] \right\} \quad (8)$$

koji se logaritmiranjem pretvara u oblik (9):

$$\eta = \left[ \frac{-2,303 \times R \times T}{z \times F \times (1 - \alpha)} \right] \log j_0 + \left[ \frac{2,303 \times R \times T}{z \times F \times (1 - \alpha)} \right] \log j \quad (9)$$

koji se može pisati i u sljedećem obliku (10):

$$\eta = a + b \log j \quad (10)$$

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

$$a_a = \left[ \frac{-2,303 \times R \times T}{z \times F \times (1 - \alpha)} \right] \log j_0 \quad (11)$$

$$a_k = \left[ \frac{-2,303 \times R \times T}{z \times F \times \alpha} \right] \log j_0 \quad (12)$$

$$b_a = \frac{2,303 \times R \times T}{z \times F \times (1 - \alpha)} \quad (13)$$

$$b_k = \frac{-2,303 \times R \times T}{z \times F \times \alpha} \quad (14)$$

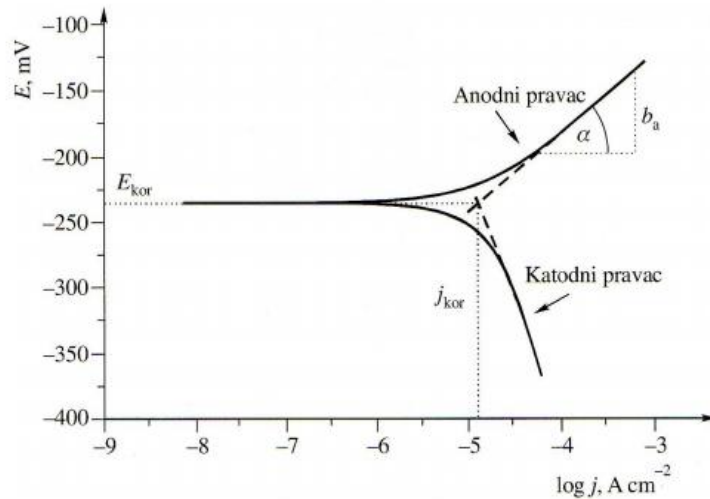
gdje je:  $a_a$  – odsječak anodnog Tafelovog pravca

$a_k$  – odsječak katodnog Tafelovog pravca

$b_a$  - nagib anodnog Tafelovog pravca

$b_k$  - nagib katodnog Tafelovog pravca

Područja u kojima vrijedi Tafelova aproksimacija, na polulogaritamskom prikazu polarizacijske krivulje vide se kao linearne ovisnosti potencijala o logaritmu gustoće struje u području visokih napona polarizacije ( $E = E_{kor} \pm 250$  mV) što je prikazano slikom 3.3. Sjecište Tafelovih pravaca, dobiveno ekstrapolacijom u području nižih napona polarizacije, definira korozijski potencijal ( $E_{kor}$ ) i korozijsku gustoću struje ( $j_{kor}$ ), dok nagibi odgovaraju Tafelovim nagibima ( $b_a$ ,  $b_k$ ). [4,5]



Slika 3.3. Prikaz Tafelove ekstrapolacije [4]

Metoda Tafelove ekstrapolacije služi i za određivanje djelotvornost zaštite materijala, odnosno djelotvornosti zaštite oksidnog sloja koji se nalazi na površini oksidiranog materijala, a računa se prema izrazu [4,5]:

$$Z = \frac{j_{kor}(\text{netretiranog}) - j_{kor}(\text{tretiranog})}{j_{kor}(\text{netretiranog})} \times 100\% \quad (15)$$

### 3.2.1.2. Metoda linearne polarizacije

Korozijski parametri (bili kinetički ili termodinamički) korozijskog sustava koji ovise o metalnom materijalu koji korodira i korozivnom okolišu, govore o korozijskim svojstvima tog materijala u danom okolišu. Korozijski parametri Wanger-Traudove jednadžbe iskazane su relacijom (16):

$$i = i_{kor} \left\{ \exp \left[ \frac{2,303 \times (E - E_{kor})}{b_a} - \frac{2,303 \times (E - E_{kor})}{b_k} \right] \right\} \quad (16)$$

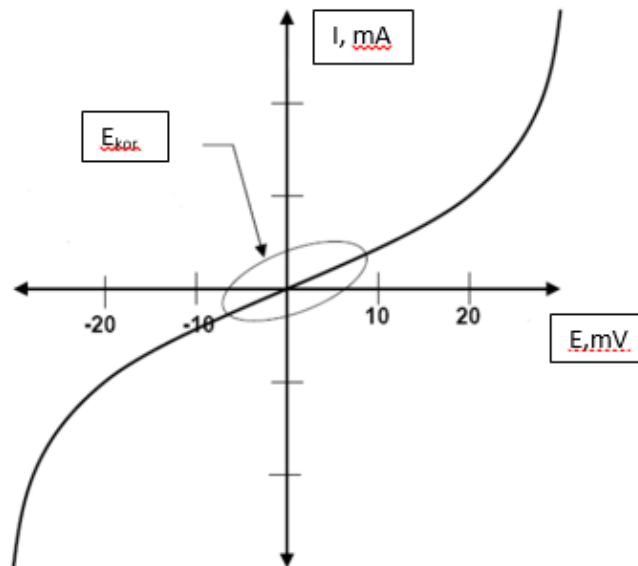


gdje je  $i_{kor}$  – jakost korozivne struje [A];  $E_{kor}$  – korozivni potencijal [mV];  $b_a$  i  $b_k$  – nagibi anodnog i katodnog Tafelovog pravca. Gornja relacija izvedena je pod pretpostavkom da je korozivni proces zbroj jedne parcijalne reakcije oksidacije i jedne parcijalne reakcije redukcije koje su pod aktivacijskom kontrolom.

M.Stern i A.L.Geary su na temelju izraza (16) postavili jednadžbu koja omogućava izračunavanje polarizacijskog otpora koristeći eksperimentalno određene vrijednosti gustoće korozivne struje.

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{b_a \times b_k}{2,303 \times (b_a + b_k) \times i_{kor}} = \frac{B}{i_{kor}} \quad (17)$$

Polarizacijski otpor je mjera otpora metala prema koroziji, a definiran je nagibom krivulje potencijal-struja u neposrednoj blizini korozivnog potencijala, slika 3.4. Proizlazi da se polarizacijski otpor može odrediti iz nagiba polarizacijske krivulje u području malih napona polarizacije te izračunati struja, pomoću anodnog i katodnog Tafelovog nagiba, ako su poznati. Tafelovi nagibi mogu biti određeni iz polarizacijskih krivulja šireg područja potencijala ili se mogu naći u literaturi. [4,5]



**Slika 3.4.** Prikaz ovisnosti struje o potencijalu u blizini korozivnog potencijala. [4]

### 3.2.2. Elektrokemijska korozijska ispitivanja izmjeničnom strujom, AC - tehnike

Kod elektrokemijskih tehnika s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava pa se elektrokemijskoj impedancijskoj spektroskopiji, EIS metodi daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza.

EIS je pouzdana i nedestruktivna metoda pogodna za mjerenja u elektrokemijskim sustavima. EIS je vrlo moćna tehnika koja se koristi u sve većem broju različitih područja. Unaprjeđenjem računalnih programa za analizu podataka impedancije u ovisnosti o frekvenciji, te potenciozata, metoda je potpuno automatizirana i danas ima vrlo široko područje primjene vezano uz različite elektrodne procese. Neke primjene EIS metode su utvrđivanje brzine reakcija, određivanje kapaciteta, vodljivosti, te debljine sloja i prisutnosti pora na ispitivanom uzorku. [27]

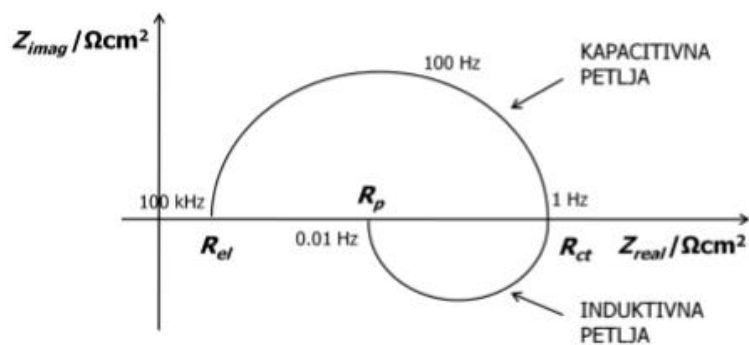
Metoda se osniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije. Budući da metoda ne uključuje linearnu promjenu potencijala, moguća su mjerenja u otopinama male vodljivosti. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je metoda kojom se na elektrodu dovodi izmjenično promjenjiv potencijal male amplitude (5-10 mV) te širokog opsega frekvencija (1mHz–1MHz). Kao odziv prati se amplituda te fazni pomak izmjenično promjenjive struje iste frekvencije.

Za razliku od istosmjernih struja gdje je frekvencija jednaka nuli, kod izmjeničnih struja je frekvencija različita od nule pa analogna jednadžba glasi:

$$E = I \times Z \quad (18)$$

gdje je  $Z$  Faradayska impedancija koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje.

Nakon završenog eksperimenta, dobiveni podaci mogu se prikazati u različitim oblicima, a neki od njih su Nyquistov prikaz i Bodeov dijagram. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije u odnosu na realnu komponentu, za svaku pobudnu frekvenciju. Na slici 3.5. je prikazan Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav. [4,5]



**Slika 3.5.** Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav. [4]

### 3.3. Karakterizacija površine

Analiza i određivanje struktura površina uzorka bronce provedena je pretražnim elektronskim mikroskopom (*eng. Scanning electron microscopy, SEM*), dok je uređenost filmova ispitana Fourier transformacijskom infracrvenom spektroskopijom (*eng. Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR*).

#### 3.3.1. Fourier transformacijska infracrvena spektroskopija

Zbog osjetljivosti na funkcionalne skupine FTIR spektroskopija je metoda kojom se određuje identifikacija nepoznatih uzoraka, kemijski sastav, struktura i konformacija tvari, kvaliteta ili izgled uzorka. Spektroskopija omogućuje karakterizaciju materijala u kapljevitom i krutom stanju, kao i karakterizaciju uzoraka podvrgnutih pirolizi. Kod infracrvene spektroskopije, infracrveno zračenje se propušta kroz uzorak, pri čemu dio zračenja uzorak apsorbira, a transmitira. Dobiveni spektar prikazuje molekularnu apsorpciju i transmisiju kreirajući pri tome jedinstveni i karakteristični spektar pojedinog uzorka, koji predstavlja apsorpcijske vrpce koje odgovaraju frekvencijama vibracija veza između atoma ispitivanog materijala. FTIR je nedestruktivan i prikladan za snimanje u širokom spektralnom području. Analizira se spektralno područje od 400 do 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Osnovne komponente sustava su: optička jedinica, Michelsonov interferometar, izvor zračenja s monokromatorom, FR-DTGS detektor (područje rada: 7800-350  $\text{cm}^{-1}$ ). Uzorak može biti u krutom (film, pastila) i kapljevitom stanju, pirolizat, organski, prirodni/ sintetski. [28-31]

### **3.3.2. Pretražna elektronska mikroskopija**

Pretražni elektronski mikroskop je mikroskop u kojemu se slika površine uzorka dobiva s pomoću sekundarnih elektrona što ih izbija uski elektronski snop koji pretražuje površinu uzorka. Kao rezultat dobivaju slike visoke rezolucije, a povećanje kod ove vrste mikroskopa može biti i veće od 100 000x. Princip rada pretražnog elektronskog mikroskopa je pretraživanje linija na površini uzorka pri čemu se konstruira slika iz signala koji se emitira iz analiziranog uzorka. Naime, u elektronskom topu proizvodi se snop elektrona najčešće promjera oko 5 nm, a uz pomoć magnetskih leća snop elektrona usmjerava se do ispitivanog uzorka. Interakcijom snopa elektrona i površine uzorka dolazi do odbijanja upadnih elektrona i oni se vraćaju ili kao primarno raspršeni prema natrag na detektor povratno raspršenih elektrona, ili kao sekundarno raspršeni elektroni na detektor sekundarnih elektrona, i na taj način se stvara slika na monitoru. Raspršeni elektroni posjeduju veliku energiju, reda veličine energije upadnih elektrona. Analiza površine provedena je mikroskopom Tescan Vega III Easyprobe (Češka). [28, 32, 33]

#### 4. REZULTATI

Svojstva samoorganizirajućih monoslojeva formiranih na oksidiranim metalnim uzorcima ovise o brojnim parametrima, a među najvažnijima je površina uzorka, odnosno postupak pripreme površine metalnog uzorka te sama otopina koja se nanosi na površinu. Stoga su uspoređivana svojstva netretiranih i tretiranih površina ispitivanih metalnih materijala pri različitim uvjetima i metodama. Uvjeti pripreme zaštitnog filma dani su u tablici 3.1. u eksperimentalnom dijelu. Uzorci su uspoređivani s netretiranim uzorkom radi što boljeg uvida u promjene svojstava materijala. Procjenu utjecaja pojedinog koraka pripreme zaštitnog samoorganizirajućeg monosloja na njegova svojstva možemo dati na temelju:

- a) utjecaj koncentracije organske kiseline
- b) utjecaj temperature sušenja
- c) utjecaj temperature adsorpcije
- d) utjecaj metode nanošenja zaštitnog monosloja

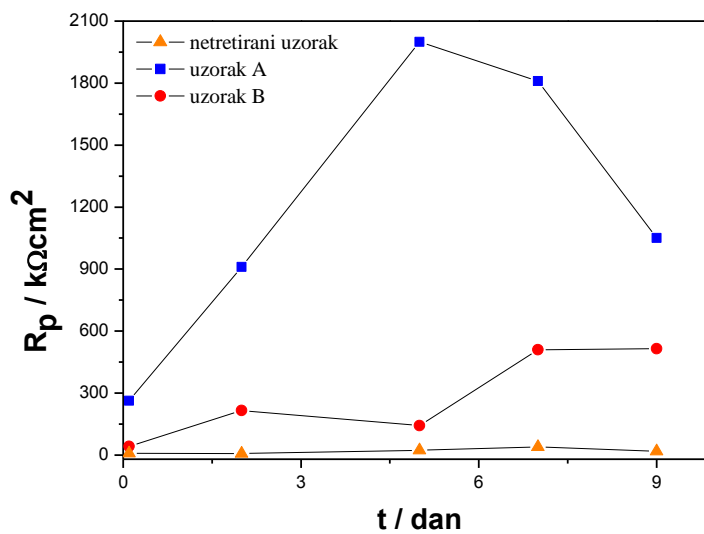
Prvi korak u formiranju filma jednak je za sve uzorke, neovisno o metodi nanošenja ili koncentraciji organske kiseline, a to je oksidacija površine s ciljem dobivanja zaštitnog oksidnog filma. Priprema zaštitnog oksidnog filma provodila se na sobnoj temperaturi, 25 °C unutar 24 sata.

Zaštitna svojstva tako pripremljenih uzoraka ispitana su elektrokemijskim tehnikama za ispitivanje korozijskih procesa u simuliranoj otopini kisele kiše čija pH vrijednosti iznosi 5 nakon 45 minuta stabilizacije potencijala otvorena kruga.

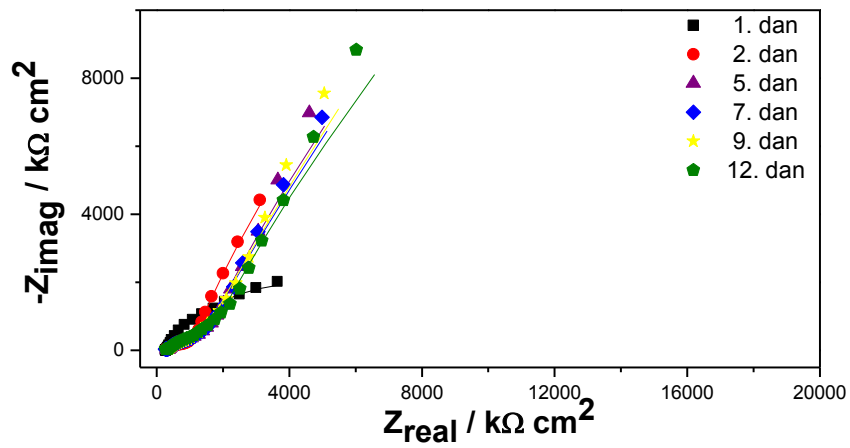
#### 4.1. Elektrokemijska ispitivanja DC i AC tehnikama

a) utjecaj koncentracije 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline na formiranje zaštitnog monosloja

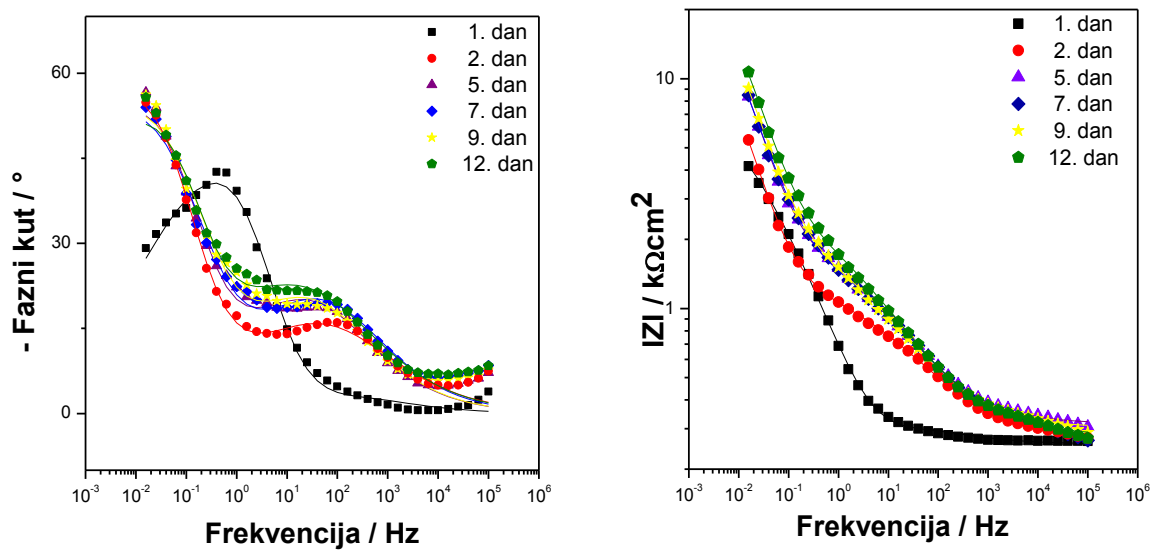
Uspoređivane su vrijednosti netretiranog uzorka bronce s tretiranim uzorkom A, koncentracije  $c = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  i uzorkom B, koncentracije  $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ .



**Slika 4.1.** Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu tretiranih i netretiranih uzoraka bronce u simuliranoj otopini kisele kiše,  $pH = 5$

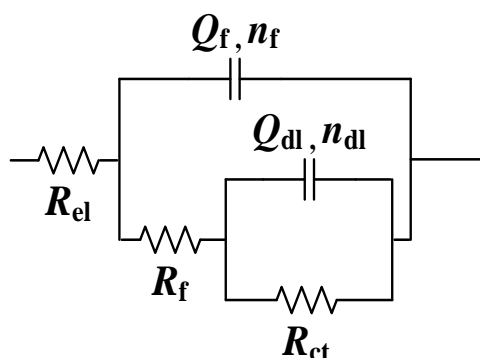


Slika 4.2. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za netretirani uzorak bronce (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)



Slika 4.3. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za netretirani uzorak bronce (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

Dobiveni impedancijski spektri analizirani su pomoću modela električnog ekvivalentnog kruga  $2RQ$  prikazanim na slici 4.4. On opisuje ponašanje metala na kojem se nalazi stabilni zaštitni film. Pri tome  $R_f$  predstavlja otpor oksida,  $R_{ct}$  otpor prijenosu naboja,  $n_f$  i  $n_{dl}$  su koeficijenti koji opisuju odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja, a  $Q$  predstavlja CPE (*constant phase element*) što je u biti modificirani kapacitivni element. Modifikacija je uvedena zbog boljeg opisa realnih površina koje odstupaju od idealnog kapacitivnog ponašanja.

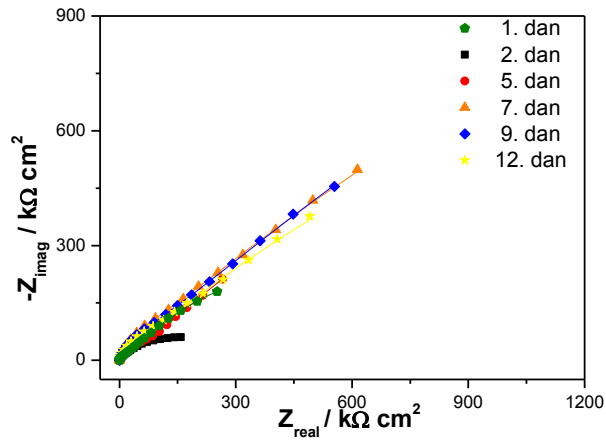


Slika 4.4. Električni ekvivalentni krug  $2RQ$

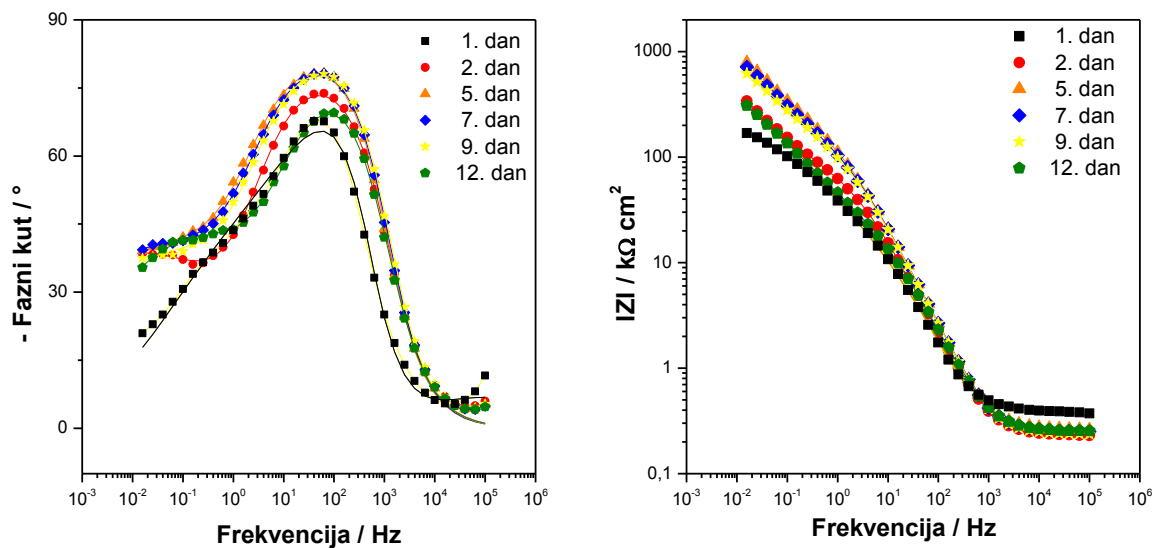
Tablica 4.1. Impedancijski parametri za netretirani uzorak bronce

Dan	$R_f / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$n_f$	$Q_f / \mu\text{S sec}^n \text{ cm}^{-2}$	$R_{ct} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$n_{dl}$	$Q_{dl} / \mu\text{S sec}^n \text{ cm}^{-2}$
1.	0,067	0,50	474,6	8,839	0,93	141,7
2.	0,949	0,48	145,3	119,7	0,78	923,9
5.	1,586	0,50	127,4	162,6	0,77	512,3
7.	1,407	0,50	108,5	328,0	0,71	490,6
9.	1,562	0,50	128,4	538,9	0,73	420,6
12.	462,3	0,40	287,1	313,3	1,0	10,90





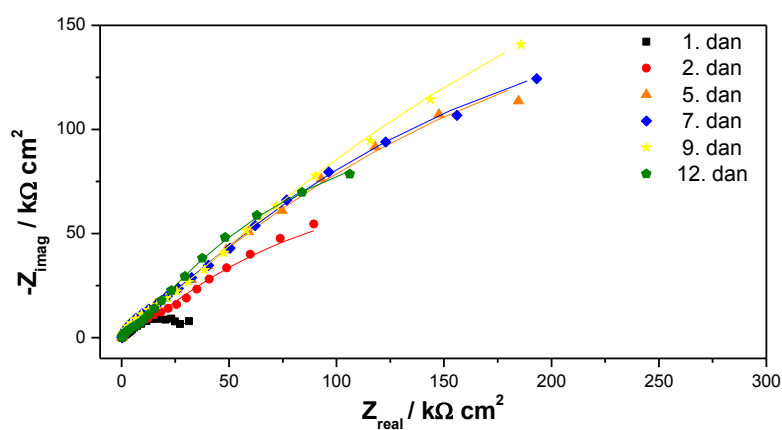
Slika 4.5. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za tretirani uzorak A (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)



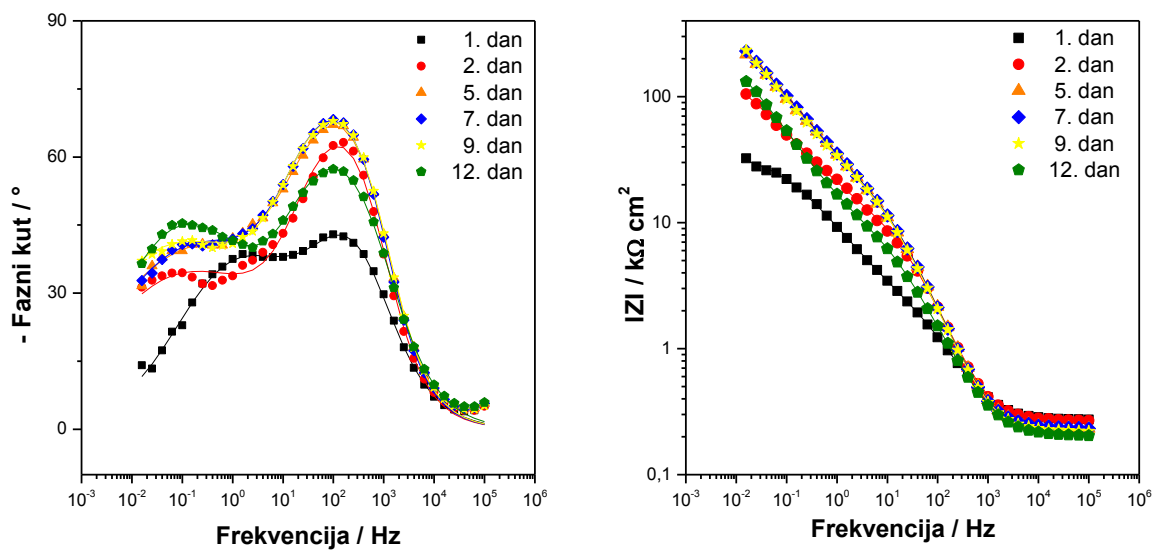
Slika 4.6. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za tretirani uzorak A (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

**Tablica 4.2.** Impedancijski parametri za tretirani uzorak A

Dan	$R_f / k\Omega$ $cm^{-2}$	$n_f$	$Q_f / \mu S \text{ sec}^n$ $cm^{-2}$	$R_{ct} / k\Omega$ $cm^{-2}$	$n_{dl}$	$Q_{dl} / \mu S$ $sec^n \text{ cm}^{-2}$
1.	0,205	0,50	7,901	255,2	1,00	0,665
2.	60,01	0,89	1,501	3205	0,52	0,973
5.	107,3	0,93	0,973	5563	0,50	3,744
7.	86,34	0,93	0,957	8754	0,48	4,152
9.	85,16	0,93	0,973	3511	0,50	4,761
12.	24,34	0,88	1,444	1081	0,53	8,962



**Slika 4.7.** Nyquistov prikaz impedancijske krivulje za tretirani uzorak B (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)



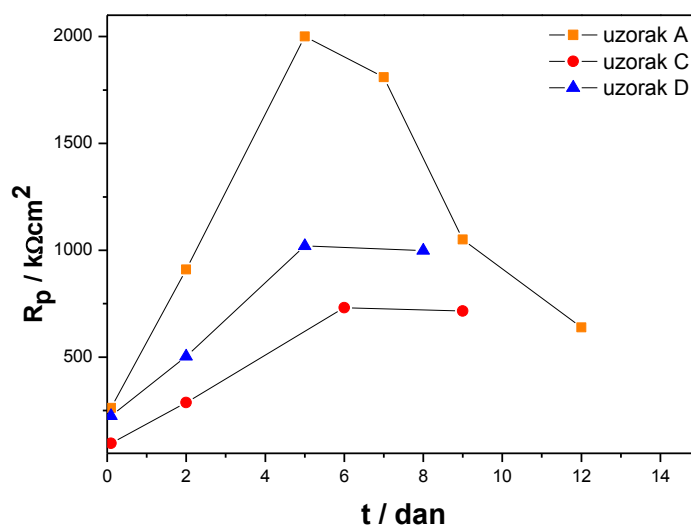
**Slika 4.8.** Bodeov prikaz impedancijske krivulje za tretirani uzorak B (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

**Tablica 4.3.** Impedancijski parametri za tretirani uzorak B

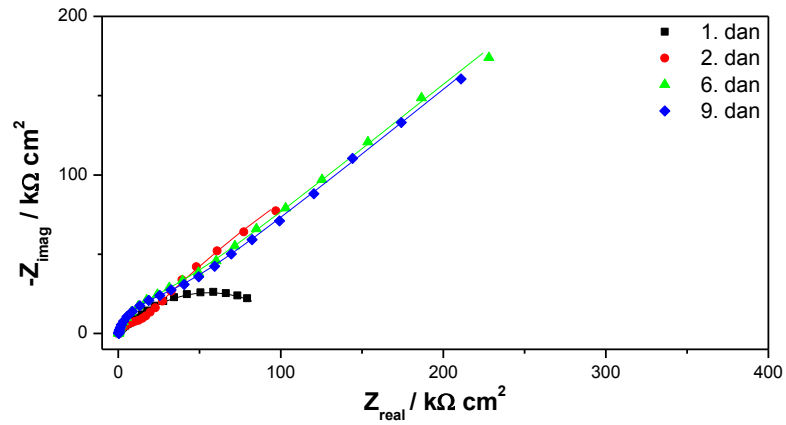
Dan	$R_f / k\Omega$ $cm^2$	$n_f$	$Q_f / \mu S \text{ sec}^n$ $cm^{-2}$	$R_{ct} / k\Omega$ $cm^2$	$n_{dl}$	$Q_{dl} / \mu S$ $sec^n \text{ cm}^{-2}$
1.	2,689	0,77	5,277	34,62	0,58	32,98
2.	9,494	0,88	1,610	295,8	0,50	24,53
5.	14,43	0,89	1,536	691,2	0,52	12,05
7.	17,08	0,89	1,528	629,3	0,54	11,79
9.	17,72	0,88	1,658	958,9	0,53	13,04
12.	10,35	0,79	4,066	339,6	0,62	22,27

b) utjecaj temperature sušenja formiranih zaštitnih monoslojeva 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline

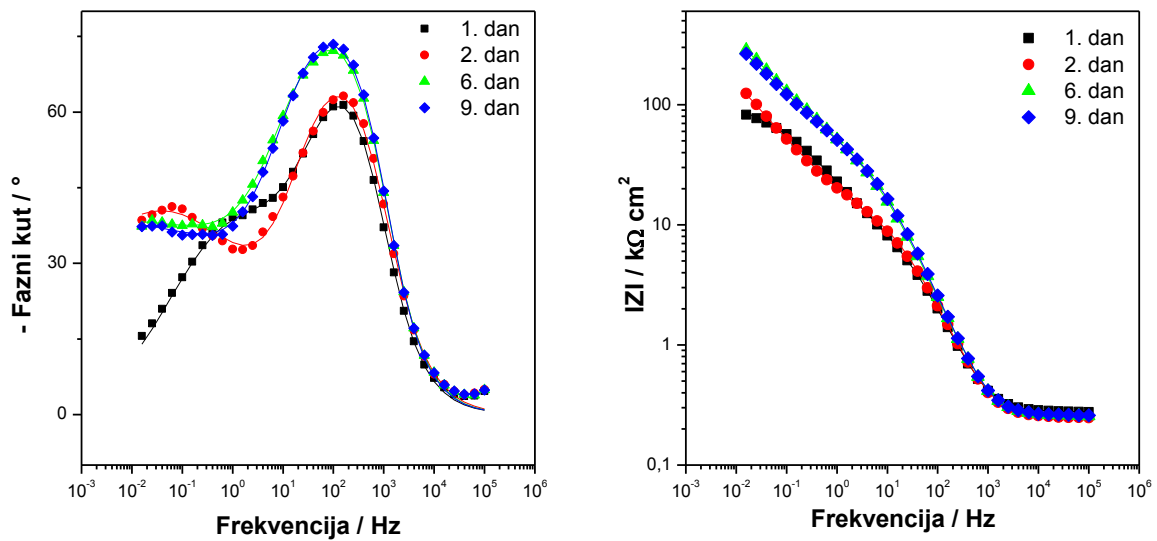
Uspoređivane su vrijednosti triju tretiranih uzorka kojima su prva dva koraka u postupku pripreme zaštitnih monoslojeva isti, oksidacija na sobnoj temperaturi te adsorpcija na 40 °C. Razlikuju se jedino u trećem koraku, koraku sušenja. Uzorak A sušen je pri temperaturi od 50 °C, uzorak C na 80 °C i uzorak D na sobnoj temperaturi, od 25 °C.



**Slika 4.9.** Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu tretiranih uzorka bronce A,C i D u simuliranoj otopini kisele kiše, pH = 5



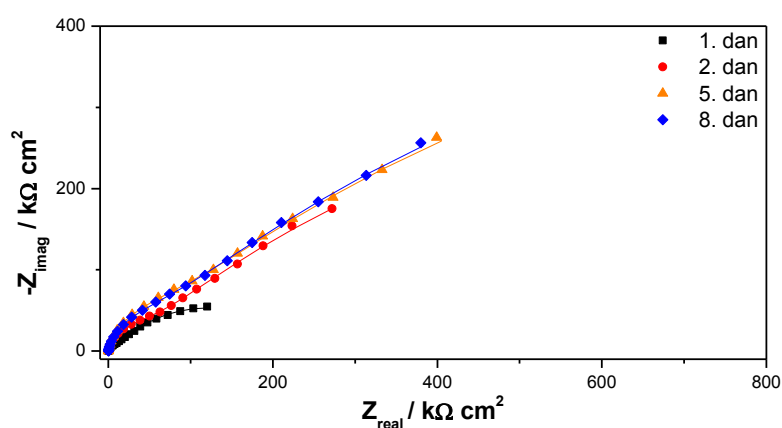
Slika 4.10. Nyquistov prikaz impedancijske krivulje za tretirani uzorak C (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)



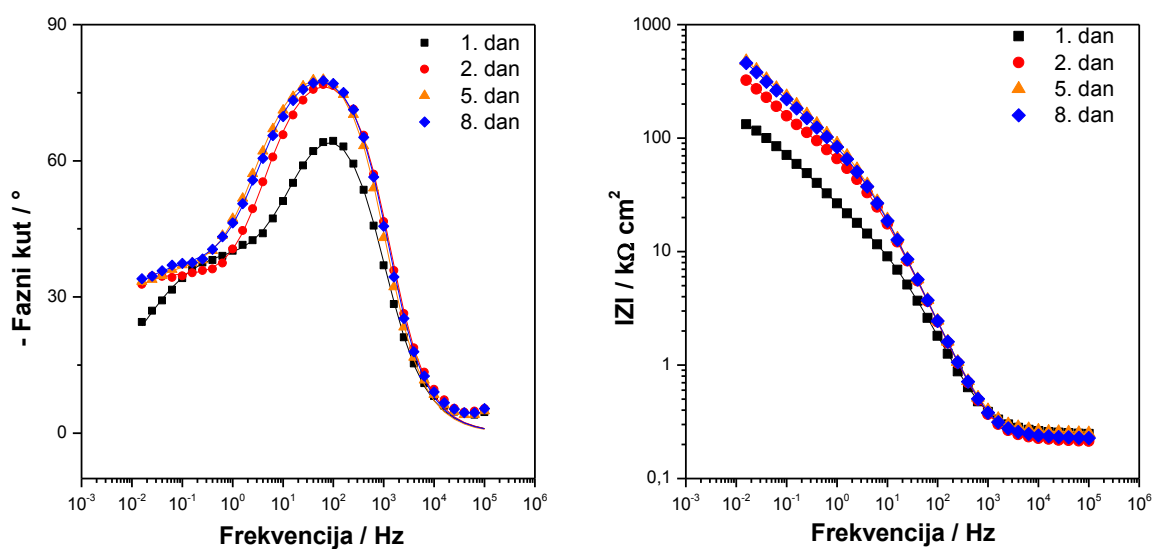
Slika 4.11. Bodeov prikaz impedancijske krivulje za tretirani uzorak C (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

**Tablica 4.4.** Impedancijski parametri za tretirani uzorak C

Dan	$R_f / k\Omega$ $cm^{-2}$	$n_f$	$Q_f / \mu S$ $sec^n$ $cm^{-2}$	$R_{ct} / k\Omega$ $cm^{-2}$	$n_{dl}$	$Q_{dl} / \mu S$ $sec^n$ $cm^{-2}$
1.	7,169	0,90	1,496	101,6	0,57	15,17
2.	10,70	0,88	1,663	821,2	0,54	26,65
6.	30,79	0,91	1,158	1794	0,50	10,27
9.	30,87	0,92	1,035	1643	0,50	11,35



**Slika 4.12.** Nyquistov prikaz impedancijske krivulje za tretirani uzorak D (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)



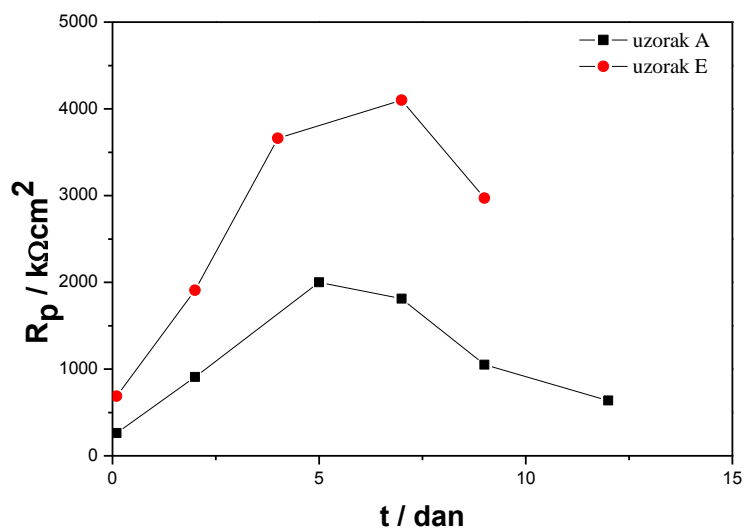
**Slika 4.13.** Bodeov prikaz impedancijske krivulje za tretirani uzorak D (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

**Tablica 4.5.** Impedancijski parametri za tretirani uzorak D

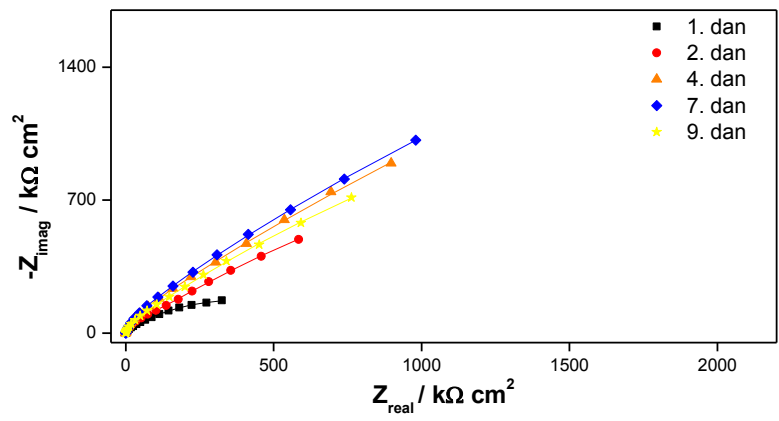
Dan	$R_f / k\Omega$ $cm^{-2}$	$n_f$	$Q_f / \mu S \text{ sec}^n$ $cm^{-2}$	$R_{ct} / k\Omega$ $cm^{-2}$	$n_{dl}$	$Q_{dl} / \mu S$ $sec^n \text{ cm}^{-2}$
1.	13,20	0,87	2,115	222,5	0,54	15,41
2.	49,20	0,93	1,072	1305	0,50	8,998
5.	76,75	0,93	1,021	1763	0,50	5,937
8.	65,57	0,93	1,035	1801	0,50	6,201

c) utjecaj temperature adsorpcije na formiranje samoorganizirajućeg monosloja

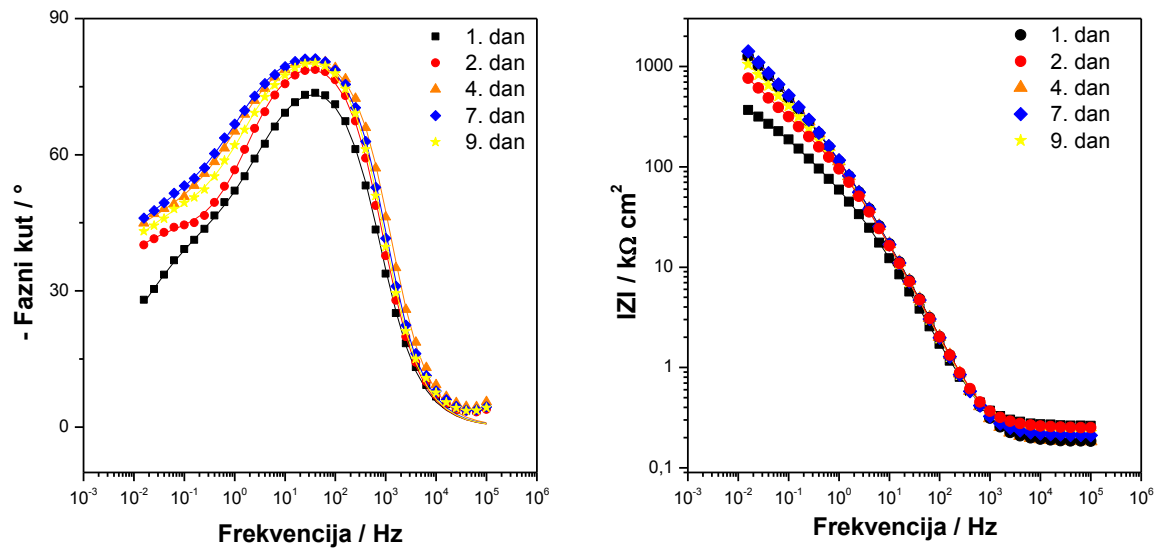
Uspoređivane su vrijednosti dva tretirana uzorka oksidirana na sobnoj temperaturi, međutim uzorak A je adsorbiran na temperaturi od 40 °C, dok je uzorak E adsorbiran na sobnoj temperaturi od 25 °C. Oba uzorka sušena su na temperaturi od 50 °C.



**Slika 4.14.** Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu tretiranih uzoraka bronce A i E u simuliranoj otopini kisele kiše, pH = 5



Slika 4.15. Nyquistov prikaz impedancijske krivulje za tretirani uzorak E (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)



Slika 4.16. Bodeov prikaz impedancijske krivulje za tretirani uzorak E (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)



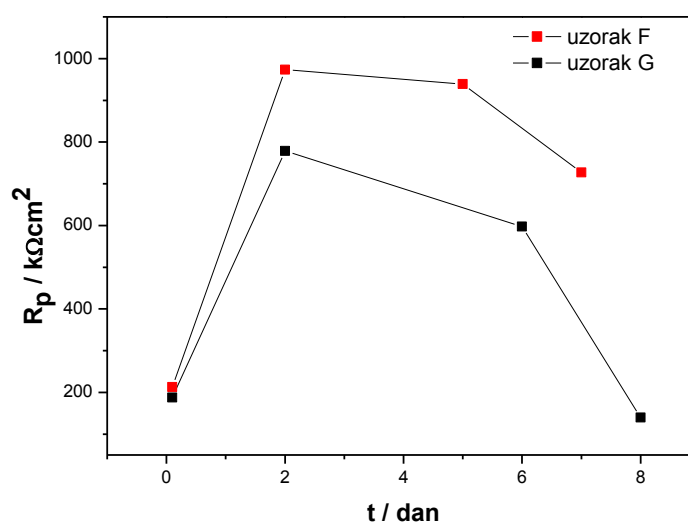
**Tablica 4.6.** Impedancijski parametri za tretirani uzorak E

Dan	$R_f / k\Omega$ $cm^2$	$n_f$	$Q_f / \mu S \text{ sec}^n$ $cm^2$	$R_{ct} / k\Omega$ $cm^2$	$n_{dl}$	$Q_{dl} / \mu S$ $sec^n \text{ cm}^{-2}$
1.	48,35	0,90	1,823	722,4	0,52	5,833
2.	109,7	0,93	1,240	4361	0,53	4,108
5.	149,6	0,94	1,178	15000*	0,51	2,224
7.	164,2	0,94	1,181	12500*	0,52	2,033
9.	121,7	0,94	1,207	6504	0,53	2,836

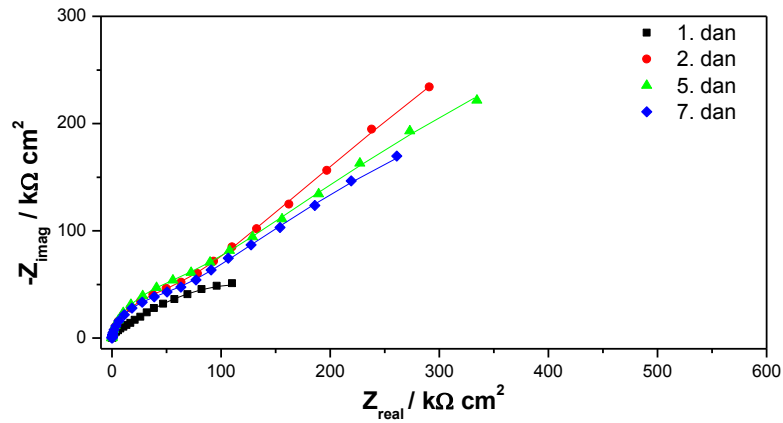
\* velika ekstrapolacija mjernih podataka

d) utjecaj metode nanošenja samoorganizirajućeg monosloja

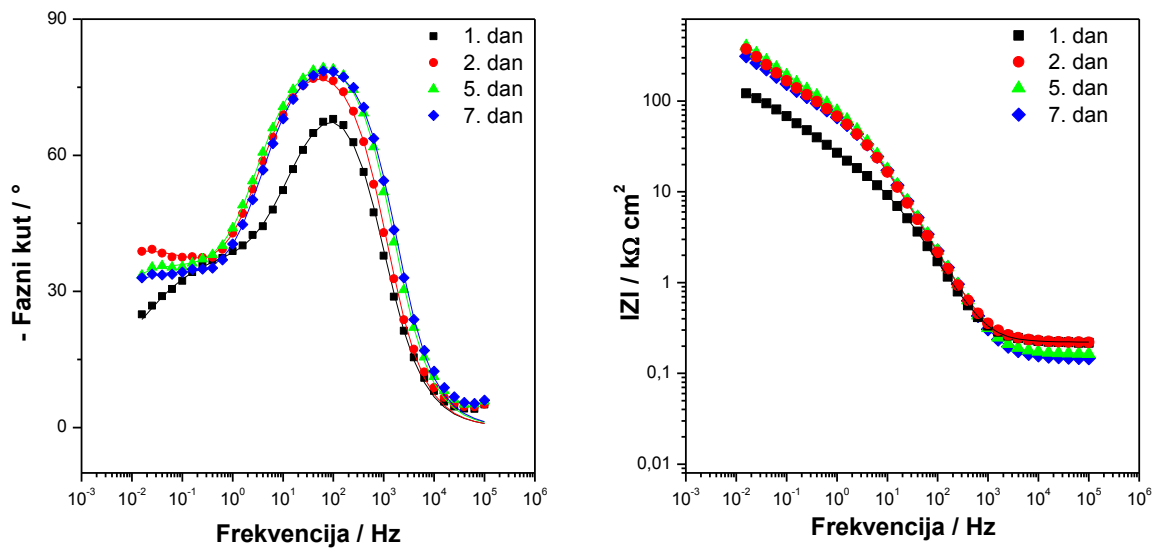
Uspoređivane su vrijednosti dva uzorka, F i G. Oba uzorka su tretirana na sobnoj temperaturi u svim koracima pripreme samoorganizirajućeg monosloja. Razlika je u metodama nanošenja 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline. Kod uzorka F koristila se metoda uranjanja, a kod uzorka G metoda kistom.



**Slika 4.17.** Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu tretiranih uzoraka bronce F i G u simuliranoj otopini kisele kiše, pH = 5



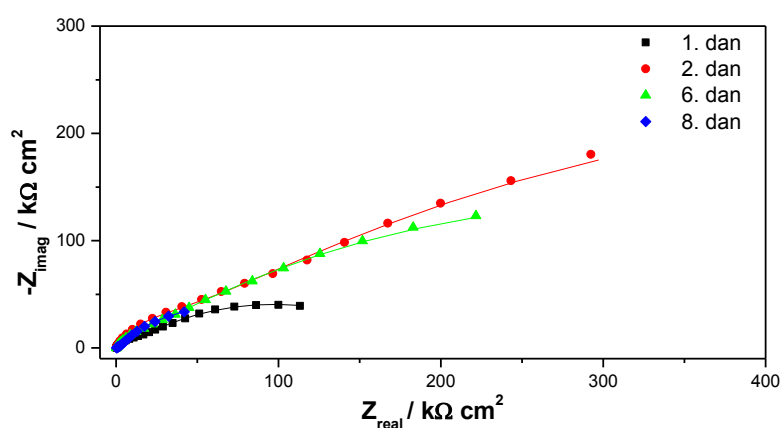
Slika 4.18. Nyquistov prikaz impedancijske krivulje za tretirani uzorak F (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)



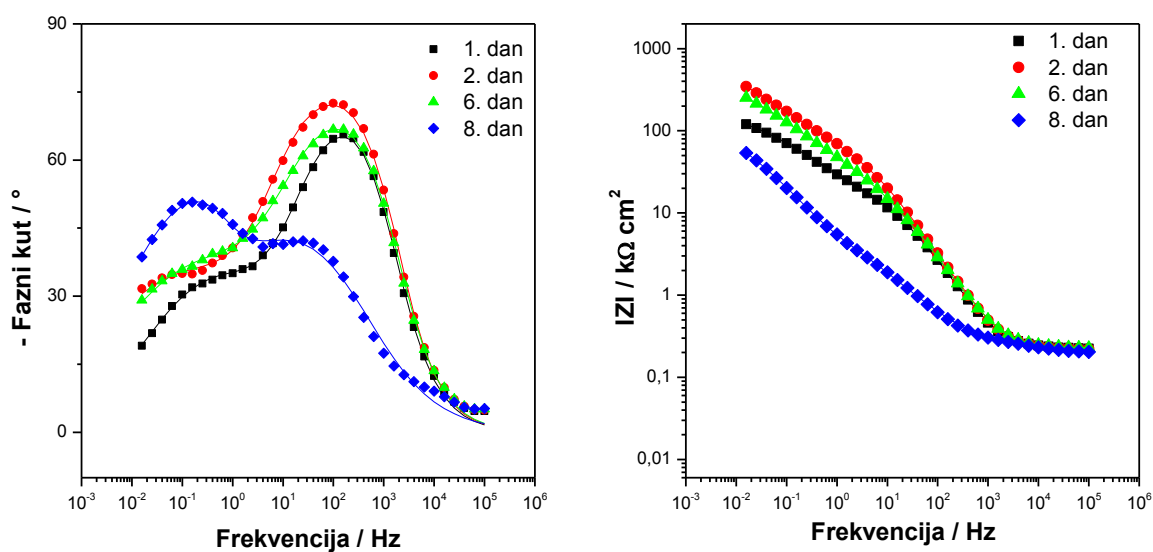
Slika 4.19. Bodeov prikaz impedancijske krivulje za tretirani uzorak F (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

**Tablica 4.7.** Impedancijski parametri za tretirani uzorak F

Dan	$R_f / k\Omega$ $cm^{-2}$	$n_f$	$Q_f / \mu S \text{ sec}^n$ $cm^{-2}$	$R_{ct} / k\Omega$ $cm^{-2}$	$n_{dl}$	$Q_{dl} / \mu S$ $sec^n \text{ cm}^{-2}$
1.	12,30	0,90	1,804	228,8	0,51	16,58
2.	59,01	0,93	1,190	3613	0,52	8,967
5.	65,25	0,94	1,064	1883	0,50	7,552
7.	52,86	0,94	1,091	1327	0,50	9,580



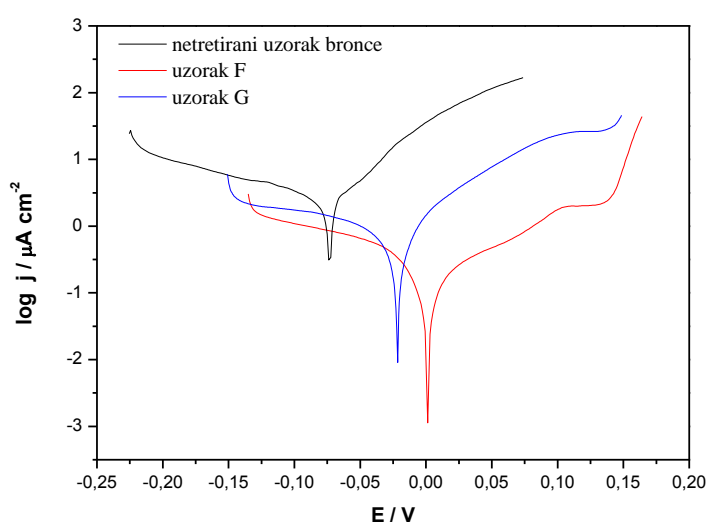
**Slika 4.20.** Nyquistov prikaz impedancijske krivulje za tretirani uzorak G (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)



**Slika 4.21.** Bodeov prikaz impedancijske krivulje za tretirani uzorak G (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

**Tablica 4.8.** Impedancijski parametri za tretirani uzorak G

Dan	$R_f / k\Omega$ $cm^2$	$n_f$	$Q_f / \mu S \text{ sec}^n$ $cm^{-2}$	$R_{ct} / k\Omega$ $cm^2$	$n_{dl}$	$Q_{dl} / \mu S$ $sec^n \text{ cm}^{-2}$
1.	13,84	0,87	1,342	172,1	0,54	15,14
2.	45,96	0,88	1,053	1024	0,50	7,603
6.	24,00	0,85	1,416	621,2	0,50	9,051
8.	12,35	0,59	46,43	138,3	0,88	19,61



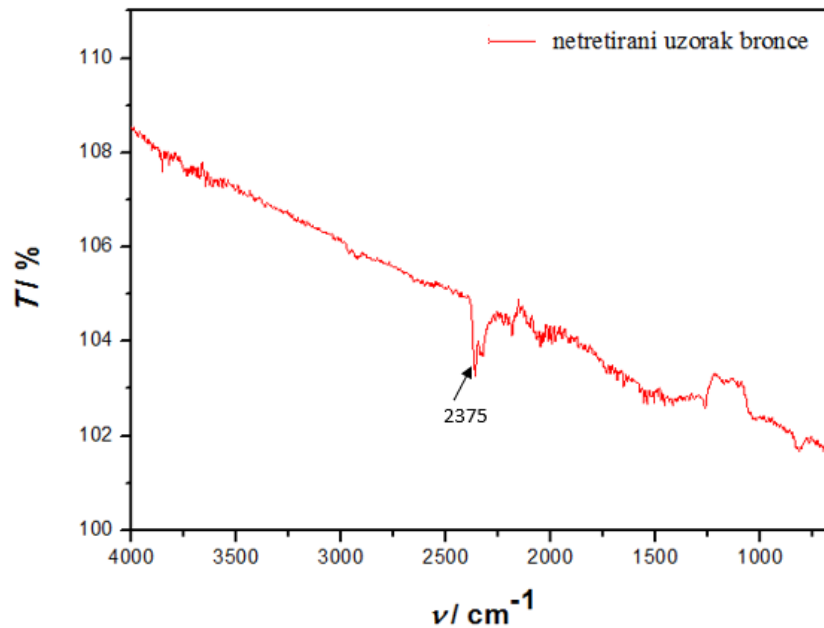
**Slika 4.22.** Polarizacijske krivulje netretiranog uzorka bronce i tretiranih uzoraka s 16 – fosfonoheksadekanoičnom kiselinom koncentracije  $c = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  na sobnoj temperaturi metodom uranjanja za uzorak F i metodom kista za uzorak G.

**Tablica 4.9.** Parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije

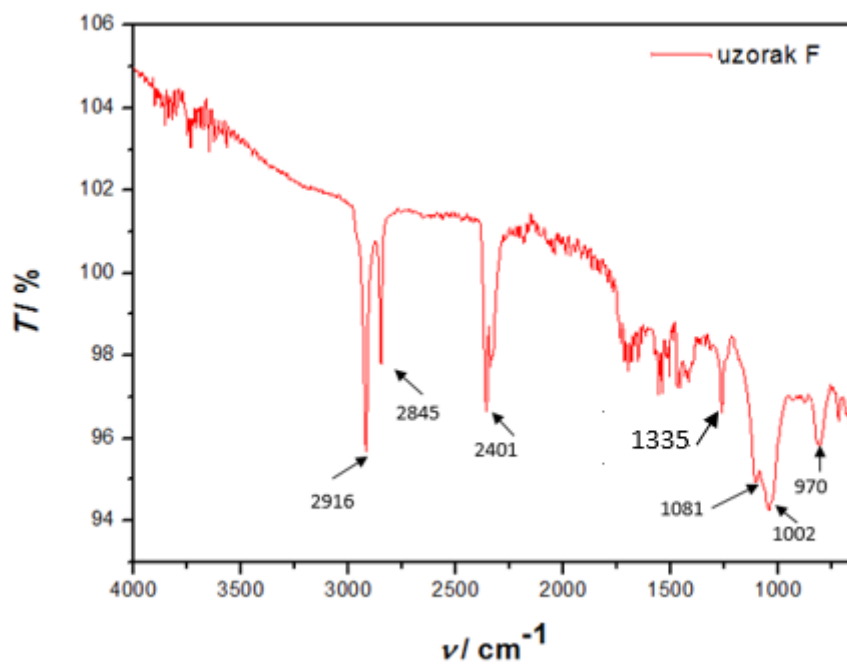
Uzorak	$E_{kor} \text{ (mV)}$	$j_{kor} \text{ (}\mu\text{A/cm}^2\text{)}$	$\beta_a \text{ (mV/dek)}$	$-\beta_b \text{ (mV/dek)}$	$z \text{ (\%)}$
Netretirani uzorak bronce	-72,9	3,131	68,8	304,7	
Uzorak F	1,5	0,374	158,8	205,3	88,05
Uzorak G	-22,0	1,142	86,9	428,7	63,53

#### 4.2. Površinske karakteristike formiranih samoorganizirajućih monoslojeva

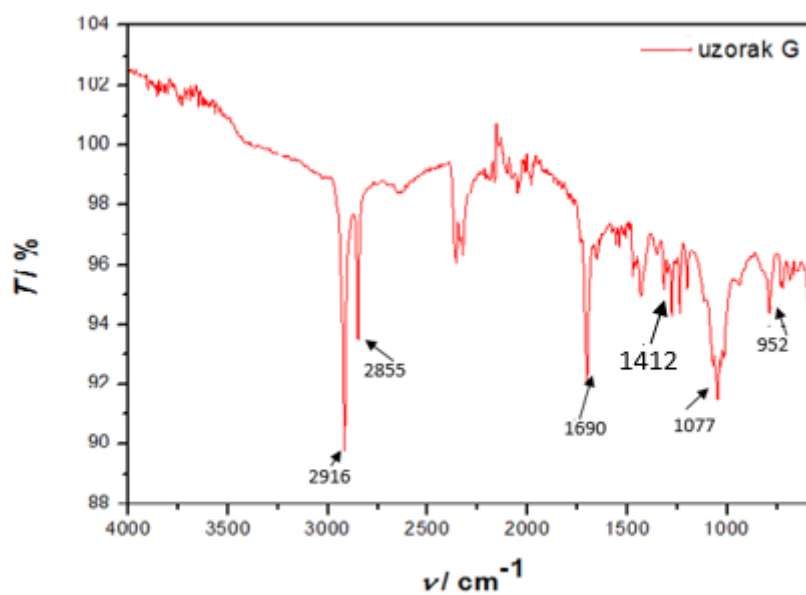
Na uzorcima G i F koji su tretirani 16 – fosfonoheksadekanoičnom kiselinom koncentracije  $c = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ , tretirani različitim metodama nanošenja, G uzorak metodom kista, F uzorak metodom uranjanja napravljena je analiza površine optičkim mikroskopom i pretražnim elektronskim mikroskopom u usporedbi s netretiranom površinom bronce izloženosti uzoraka korozivnom mediju, simuliranoj otopini kisele kiše.



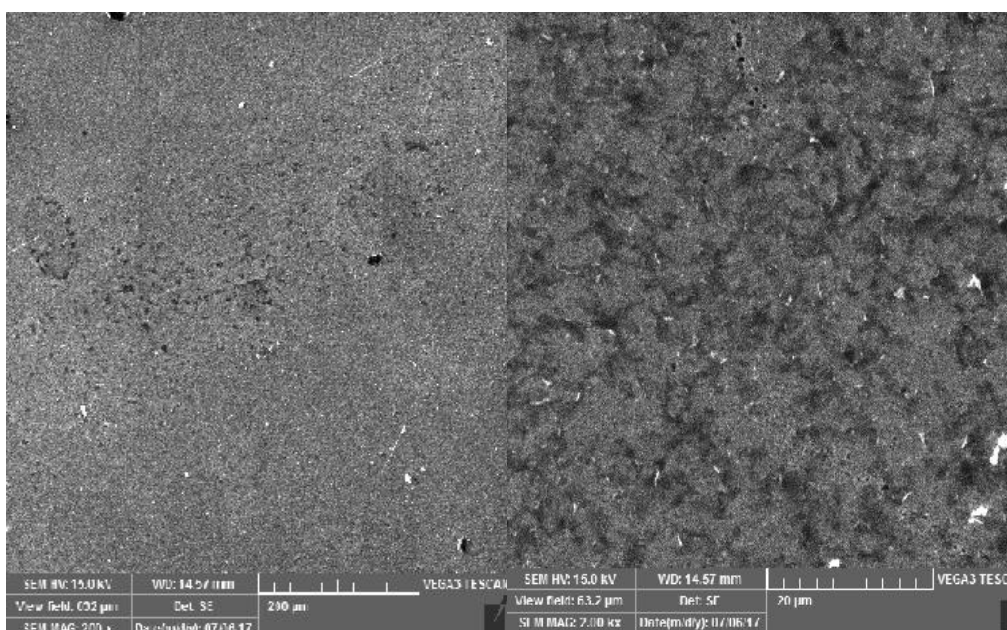
Slika 4.23. FTIR spektar za netretirani uzorak bronce



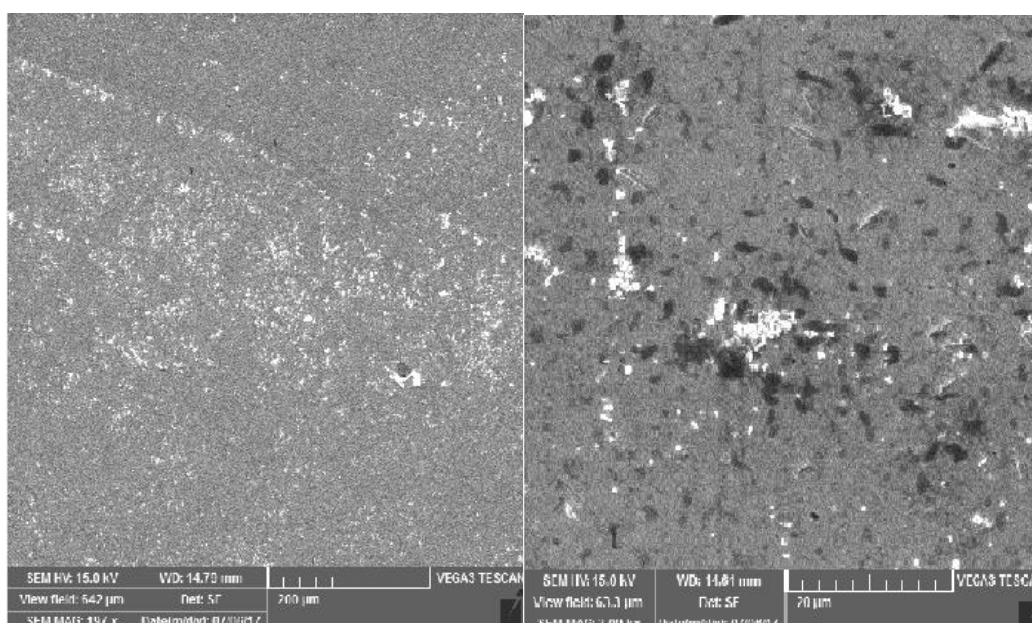
**Slika 4.24.** FTIR spektar za uzorka F, tretiranog 16 – fosfonoheksadekanoičnom kiselinom koncentracije  $c = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  metodom uranjanja.



**Slika 4.25.** FTIR spektar za uzorka G, tretiranog 16 – fosfonoheksadekanoičnom kiselinom koncentracije  $c = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  metodom kista.

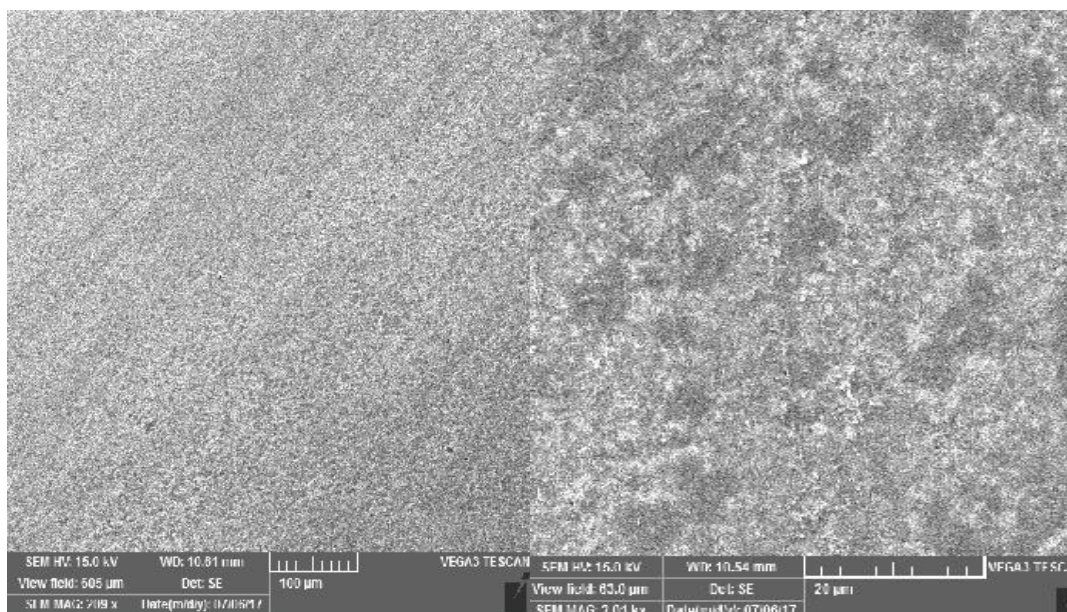


**Slika 4.26.** Izgled površine početnog stanja dobiven pretražnim elektronskim mikroskopom pri povećanju 200x i 2000x za uzorak F, tretiranog 16 – fosfonoheksadekanoičnom kiselinom koncentracije  $c = 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> metodom uranjanja.

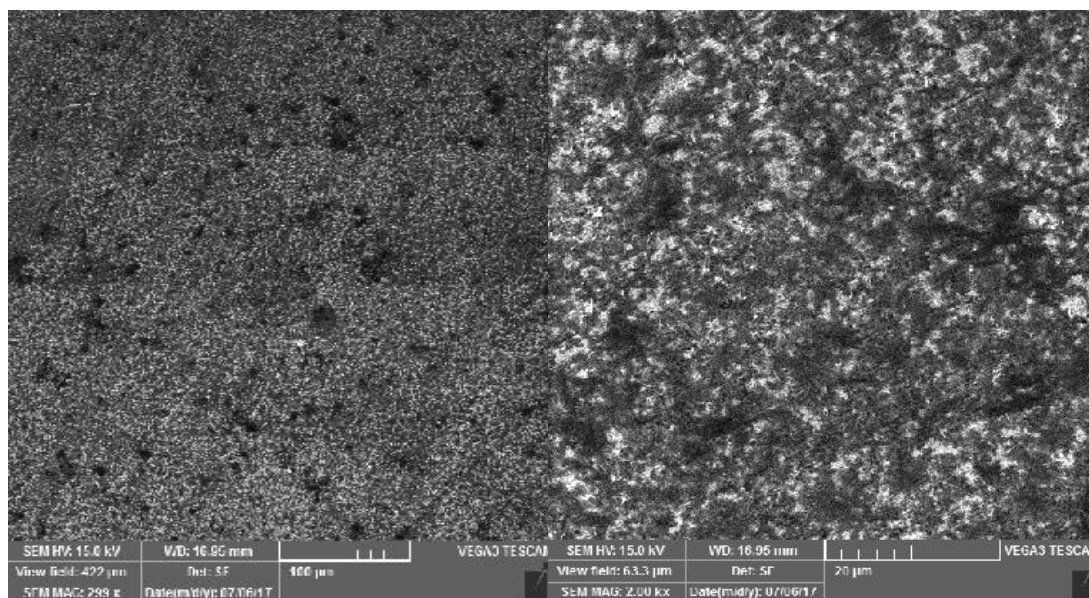


**Slika 4.27.** Izgled površine završnog stanja nakon 7. dana izlaganja umjetnoj kiši dobiven pretražnim elektronskim mikroskopom pri povećanju 200x i 2000x za uzorak F, tretiranog 16 – fosfonoheksadekanoičnom kiselinom koncentracije  $c = 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> metodom uranjanja.





**Slika 4.28.** Izgled površine početnog stanja dobiven pretražnim elektronskim mikroskopom pri povećanju 200x i 2000x za uzorak G, tretiranog 16 – fosfonoheksadekanoičnom kiselinom koncentracije  $c = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  metodom kista.



**Slika 4.29.** Izgled površine završnog stanja nakon 8. dana izlaganja umjetnoj kiši dobiven pretražnim elektronskim mikroskopom pri povećanju 200x i 2000x za uzorak G, tretiranog 16 – fosfonoheksadekanoičnom kiselinom koncentracije  $c = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  metodom kista.



## 5. RASPRAVA

U ovom radu provedena je modifikacija površine legure bronce koja je vrlo često konstrukcijski materijal od kojeg su načinjeni kulturni spomenici. Formiran je zaštitni film 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline s ciljem poboljšanja korozijske otpornosti bez narušavanja izvornog izgleda materijala. Površinska karakterizacija uzorka bronce provodila se pretražnom elektronskom mikroskopijom te Fourierovom transformacijskom infracrvenom spektroskopijom. Zaštitna svojstva filma fosfonske kiseline ispitivala su se elektrokemijskim metodama: linearnom polarizacijom, metodom Tafelove ekstrapolacije te elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.

### 5.1. Utjecaj koncentracije 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline na formiranje samoorganizirajućeg monosloja na bronci

Cilj ispitivanja je odrediti optimalnu koncentraciju 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline iz koje će se formirati samoorganizirajući monosloj što djelotvornije zaštite. Uzorak bronce tretiran je s dvije različite koncentracije 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline. Tretirani uzorci uspoređivani su s netretiranim uzorkom oksidiranim pri istim uvjetima. Iz dobivenih rezultata prikazanih na slici 4.1. može se uočiti da vrijednost polarizacijskog otpora za netretirani uzorak prvi dan mjerenja iznosi  $4,7 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ , a s vremenom raste zbog nastajanja zaštitnih korozijskih produkata na površini ispitivane legure te nakon devetog dana doseže vrijednost od  $12,6 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ . Tretiran uzorak A, koncentracijom vrijednosti koncentracije  $c = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ , prvog dana ima vrijednost polarizacijskog otpora  $262,3 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ , a tretirani uzorak B  $41,6 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ . Nakon devetog dana mjerenja uzorak A ima vrijednost  $1050 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  dok uzorak B ima  $514,8 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ . Kod oba uzorka prisutan je trend porasta polarizacijskog otpora u vremenu. Međutim, iako s vremenom izlaganja kod uzorka A tretiranog s većom koncentracijom 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline dolazi do opadanja vrijednosti polarizacijskog otpora u jednom trenutku, ovaj uzorak i dalje ima veći polarizacijski otpor od prvog dana nego uzorak B. Stoga zaključujemo da pri obje koncentracije nastaje zaštitni film 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline, no bolji rezultat se postiže pri većoj koncentraciji.

Daljnja ispitivanja su provedena elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom koja daje detaljnije informacije o korozijskom ponašanju ispitivanih materijala. Provedena je usporedba tretiranih i netretiranih uzoraka bronce što je prikazano Nyquistovim i Bodeovim dijagramima na slikama 4.2, 4.3, 4.5 – 4.8. Dobiveni spektri analizirani su primjenom

električnog modela prikazanim na slici 4.4. te su impedancijski parametri prikazani u tablicama 4.1. – 4.3.

Iz rezultata je vidljivo da se kod netretiranog uzorka bronce te kod tretiranih uzoraka A i B, vrijednosti impedancije povećavaju s vremenom izlaganja uzorka korozivnom mediju, što je u skladu s porastom polarizacijskog otpora u vremenu dobivenog metodom linearne polarizacije. Na Bodeovom dijagramu maksimumi krivulje faznog kuta svih uzoraka nalaze pri nižim frekvencijama. Najveći pomak maksimuma prema višim vrijednostima frekvencije ima uzorak tretiran koncentracijom B, dok netretiran uzorak ima maksimum pomaknut prema najnižoj vrijednosti frekvencije.

Najmanji otpori površinskog sloja dobiveni su kod netretiranog uzorka što je i očekivano budući da nema formiran zaštitni sloj filma 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline, dok su najveći otpori zabilježeni kod formiranja sloja uzorka A što ukazuje na učinkovitu zaštitu sloja. Vrijednosti impedancijskih parametara upućuju na oštećenje zaštitnog filma s vremenom, što se očituje iz smanjenja  $R_f$  i povećanja  $Q_f$  i  $Q_{dl}$ .

S obzirom na dobivene vrijednosti otpora zaštitnog filma nanesenog pri različitim koncentracija otopine 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline zaključilo se da je optimalna koncentracija otopine  $c = 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> te su daljnja ispitivanja provedena navedenom koncentracijom.

## **5.2. Utjecaj temperature sušenja na formiranje samoorganizirajućeg monosloja na bronci**

Nakon ispitivanja koja je koncentracija najpogodnija za stvaranje zaštitnog samoorganizirajućeg monosloja, provedena su ispitivanja ostalih parametara koji utječu na formiranje SAM-a. Sljedeći ispitivani parametar je temperatura sušenja. Provedena su mjerenja na tri uzorka sušena pri različitim temperaturama kao što je detaljnije opisano u tablici 3.1. u eksperimentalnom dijelu.

Usporedbom tretiranih uzoraka A, sušenim na 50 °C, C uzoraka sušenim na 80 °C i D uzorka sušenim na 25 °C iz rezultata prikazanim na slici 4.9., vidljivo je da tretirani uzorak A ima najveće vrijednosti polarizacijskog otpora, nakon čega ga slijedi uzorak D, dok uzorak C, sušen na najvišoj temperaturi pokazuje najmanje vrijednosti polarizacijskog otpora u vremenu.

Također provedena je usporedba tretiranih i netretiranih uzoraka EIS-om što je prikazano na slikama 4.5., 4.6., 4.10. – 4.13. Prikazani dijagrami za netretirani uzorak analizirani su isto primjenom električnog modela  $2 RQ$  prikazanim na slici 4.4. Dobiveni impedancijski parametri prikazani su u tablicama 4.2., 4.4. i 4.5.

Iz rezultata je vidljivo da vrijednosti polarizacijskih otpora rastu kod tretiranih uzorka C i D i to nakon devetog dana, za razliku od tretiranog uzorka A. Zaključuje se da je nakon sedmog dana kod uzorka A došlo do oštećenja zaštitnoga filma. Isto tako zaključuje se da povišena temperatura sušenja ne pogoduje stvaranju zaštitnog filma jer uzorak C koji je sušen na temperaturi od 80 °C ima najmanje vrijednosti polarizacijskog otpora. Također vidljiva su po dva maksimuma faznog kuta u Bodeovom prikazu spektra za navedene uzorke. Vrijednosti prvog maksimuma krivulje faznog kuta nalaze pri nižim frekvencijama  $10^{-1}$  Hz, dok vrijednosti drugog maksimuma krivulje se nalaze na vrijednostima frekvencije približnim  $10^2$  Hz.

Iako zaštitno djelovanje filma uzorka A opada u vremenu, iz EIS-a (slika 4.5.) jasno se vidi da je i nakon duljeg izlaganja simuliranoj otopini kisele kiše prisutan film 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline. Iz koeficijenta  $n_f$ , prikazanim u tablicama 4.2., 4.4 i 4.5. vidljivo je da odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja raste u vremenu što upućuje na probijanje kloridnih, nitratnih i hidrogenkarbonatnih iona na površinu uzorka, odnosno dolazi do oštećenja zaštitnog filma. Kako uzorak D ima vrlo visoke polarizacijske otpore te se ti otpori s vremenom ne smanjuju, za daljnja ispitivanja uzorci su se tretirali na temperaturi sušenja 25 °C.

### **5.3. Utjecaj temperature adsorpcije 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline na formiranje samoorganizirajućeg monosloja na broncu**

Nakon ispitivanja utjecaja temperature sušenja gdje je najbolji rezultat imao tretirani uzorak D, sušen na sobnoj temperaturi 48 h, provjerilo se i kako temperatura adsorpcije utječe na svojstva dobivenog filma 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline. Iz tog razloga uspoređivani su rezultati tretiranih uzoraka A i E koji su pripremljeni istim postupkom oksidacije i sušenja, jedino je temperatura adsorpcije bila različita.

Ako usporedimo vrijednosti otpora uzoraka A i E, vidljivo je da su vrijednost polarizacijskih otpora kod uzorka E veća nego kod uzorka A kao što je prikazano na slici 4.14., a nakon sedmog dana uronjenosti, vrijednosti impedancije se počinju smanjivati kod oba uzorka.

Osvrtom na postupak pripreme, može se zaključiti da uzorak E, pripremljen na nižoj temperaturi adsorpcije ima djelotvorniji film.

Vrijednost impedancije prikazane su na slikama 4.5., 4.6., 4.15. i 4.16. Uočen je samo jedan maksimum krivulje faznog kuta kod uzorka E. Dobiveni impedancijski parametri prikazani su u tablicama 4.2. i 4.6.

Kod uzorka E vidljiv je blagi porast debljine i otpora oksidnog filma u vremenu, dok je kod uzorka A do 5. dana vidljiv intenzivan porast otpora oksida, a nakon petog dana se smanjuje. S druge strane, kod uzorka A dolazi do nastanka sve veće količine korozivskih produkata koji zbog čega rastu  $n_f$  i  $R_f$  u vremenu. Kod pojedinih mjerenja nije bilo moguće točno odrediti  $R_{ct}$  zbog velike ekstrapolacije rezultata, što je označeno u tablici 4.6. Zbog toga nije bilo moguće uspoređivati vrijednosti  $R_{ct}$  za pojedine uzorke.

#### **5.4. Utjecaj metode nanošenja 16 – fosfoheksadekanoične kiseline na formiranje samoorganizirajućeg monosloja na oksidiranoj leguri.**

Nakon ispitivanja parametara formiranja zaštitnog monosloja, cilj je bio utvrditi i optimalnu metodu nanošenja zaštitnog monosloja. Uzorak bronce tretiran je s dvije različite metode nanošenja 16 – fosfoheksadekanoične kiseline, metodom uranjanja i metodom nanošenja kistom. Tretirani uzorci su uspoređivani te su rezultati mjerenja polarizacijskog otpora u vremenu prikazani na slici 4.17. Iz dobivenih rezultata može se uočiti da su vrijednost polarizacijskog otpora za tretirane uzorke prvi dan mjerenja gotovo isti. Za uzorak H tretiranog metodom uranjanja, polarizacijski otpor iznosi 212,7  $k\Omega cm^2$ , dok je vrijednost polarizacijskog otpora uzorka G, tretiranog metodom nanošenja kistom prvog dana iznosi 187,7  $k\Omega cm^2$ . Polarizacijski otpori s vremenom rastu, ali isto tako nakon određenog vremenskog perioda krenu padati zbog oštećenja zaštitnoga filma na površini uzorka. Kako su polarizacijski otpori veći kod uzorka F, zaključujemo da je metoda uranjanjem djelotvornije metoda zaštite od metode nanošenja kistom.

Daljnja ispitivanja su provedena elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom čiji su rezultati prikazani na slikama 4.18. – 4.21., a impedancijski parametri prikazani u tablicama 4.7. i 4.8. Na Bodeovom prikazu za uzorak F jasno je vidljiv jedan maksimum krivulje faznog kuta, a drugi se nadzire pri najnižim frekvencijama dok su dva maksimuma prisutna na uzorku G. Uočeno je da se izraženiji maksimumi krivulja faznog kuta nalaze pri nižim frekvencijama.

Vrijednosti impedancijskih parametara za uzorak F upućuju djelotvorniju zaštitu filma u vremenom, što se očituje iz povećanja  $R_f$  i smanjenja  $Q_f$  i  $Q_{dl}$  vrijednosti.

Za određivanje djelotvornosti zaštitnog filma na površini netretiranog uzorka bronce i tretiranih uzoraka F i G koristila se metoda Tafelove ekstrapolacije. Rezultati mjerenja prikazani su na slici 4.22.

Dok su dobivene vrijednosti prikazane u tablici 4.9. Iz dobivenih vrijednosti uočljivo je kako je korozijski potencijal netretiranog uzorka u iznosu od -72,9 mV negativniji od korozijskog potencijala tretiranih uzoraka koji iznose za uzorak F 1,5 mV, a za uzorak G -22,0 mV. Dobiveni rezultati upućuju na postojanje zaštitnog monosloja na površini tretiranih uzorka.

Djelotvornost zaštitnog filma ( $z$ ) računa se prema izrazu (15) te za uzorak F iznosi 88,05 %, a za uzorak G iznosi 63,53 % iz čega zaključujemo kako je metoda uranjanja efikasnija od metode nanošenja kistom te je kod uzorka F dokazana djelotvornost zaštite koju pruža film.

#### **5.4. Površinska karakterizacija**

Određivanje površinskih karakteristika uzorka bronce provedeno je pretražnim elektronskim mikroskopom kao što je prikazano na slikama 4.26. – 4.29. Provela se usporedba početnog stanja uzoraka F i G te završnog stanja nakon provedenih mjerenja u vremenu. Iz prikaza se jasno vidi ravnomjerno stvoreni zaštitni film 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline, pri čemu je homogenija površina kod metode nanošenja kistom. Nakon što su uzorci proveli sedam do osam dana u korozivnom mediju dolazi do stvaranja pora u filmu, odnosno do nastanka korozijskih produkata što se najbolje vidi na slici 4.27.

FTIR spektri netretiranog uzorka bronce i tretiranih uzoraka F i G prikazani su na slikama 4.23. – 4.25. Kod oba tretirana uzorka vidljivi su karakteristični istezanja veze P – OH na 952 – 970  $\text{cm}^{-1}$ . Jaki vrhovi na približno 1077 – 1081  $\text{cm}^{-1}$  ukazuju na karakteristične vrhove za istezanje skupine P – O. Vrh na 1690  $\text{cm}^{-1}$  ukazuje na nevezanu karboksilnu skupinu dostupnu za daljnju kemijsku reakciju. Javlja se i vrhovi za simetrične i asimetrične vibracije  $\text{CH}_2$  skupine na 2916 i 2845  $\text{cm}^{-1}$ . Istezanje veze P = O vidljivo je na vrhovima 1412 i 1335  $\text{cm}^{-1}$ . Područje vrpce od 2375 i 2401  $\text{cm}^{-1}$  predstavlja uzorak bronce. Položaj vrhova karakterističnih za  $\text{CH}_2$  vibracije na valnim brojevima manjim od 21920  $\text{cm}^{-1}$  i 2850  $\text{cm}^{-1}$  govori o uređenosti nastalog sloja [20].

## 6. ZAKLJUČAK

U ovom radu istraživana je mogućnost zaštite brončanih artefakata od medija kisele kiše stvaranjem samoorganizirajućeg monosloja 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline. U tu svrhu ispitan je utjecaj pojedinih parametara postupka pripreme monosloja na njegova zaštitna svojstva pri čemu je ispitan utjecaj koncentracije kiseline, utjecaj temperature sušenja, temperature adsorpcije te utjecaj metode nanošenja fosfonske kiseline. Na uzorke bronce nanesen je netoksičan inhibitor 16 – fosfonoheksadekanoična kiselina metodama uranjanja i metodom nanošenja kistom. Ovisnost zaštitnog djelovanja monosloja s obzirom na promjenjive parametre ispitivana je elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom u korozivnom mediju, otopini koja simulira kiselu kišu ( $\text{NaCl} + \text{NaHCO}_3 + \text{NaNO}_3$ ) pri  $\text{pH} = 5$ .

Rezultati ispitivanja pokazuju trend porasta impedancije, odnosno polarizacijskog otpora kod svih uzoraka u vremenu, bez obzira na mijenjanje parametara. Pri duljem izlaganju agresivnim uvjetima kiselih kiša pri  $\text{pH} = 5$  s vremenom dolazi do desorpcije fosfonske kiseline s površine bronce zbog čega dolazi do opadanja polarizacijskog otpora.

Provedena su ispitivanja različitih koncentracija 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline. Istraživanja pokazuju da koncentracija kiseline ima utjecaj na stabilnost zaštitnog filma, te je bolja veće koncentracija kiseline. Sljedeća ispitivanja provedena su pri različitim temperaturama sušenja. Korak sušenja nužan je u postupku formiranja zaštitnog sloja, a iz rezultata se pokazala da ako se provede pri sniženoj temperaturi dolazi do poboljšanja stabilnosti filma čime se osigurava dobra zaštitna svojstva samog filma. Isto tako, nužan je i korak adsorpcije za što bolju adheziju samog filma na površinu uzorka. Ispitivanja su pokazala da je sobna temperatura najpogodnija za formiranje djelotvornog zaštitnog filma.

Nakon ispitivanja adekvatnih uvjeta formiranja samoorganizirajućeg monosloja, provedena su ispitivanja adekvatne metode nanošenja zaštitnog monosloja. Iako metoda uranjanja troši veće količine materijala, pokazala se boljom metodom koja daje stabilniji i djelotvorniji zaštitni film fosfonske kiseline u iznosu od 88,05 %.

FTIR analizom utvrđeno je da na površini bronce nastaju uređeni slojevi fosfonske kiseline. SEM ispitivanjima utvrđeno je da monoslojevi ispitivane kiseline pokazuju poroznu strukturu, ali također pokazuju i visok stupanj uređenosti što povoljno utječe na dugotrajnost korozijske zaštite.

U konačnici, najbolja zaštita ostvaruje ako se SAM priprema postupkom kod kojeg su dva koraka (oksidacija, adsorpcija) provedene pri sobnoj temperaturi, metodom uranjanja, dok je treći korak, korak sušenja proveden pri temperaturi od 50 °C.

## 7. LITERATURA

- [1] Dillmann, P., Beranger, G., Piccardo, P., Matthiesen H., Corrosion of metallic heritage artefacts, Woodhe Publishing In Materials, European Federation of Corrosion Publication Number 48, Corrosion inhibitors for metallic artefacts: temporary protection, str. 308-309.
- [2] <https://www.fsb.unizg.hr/korozija/>, datum pristupanja 20.05. 2017.
- [3] Otmačić Čurković, H., Korozija i okoliš, FKIT, Zagreb, 2016.
- [4] Martinez, S., Mandić, Z., Uvod u elektrokemiju, Nastavni materijali, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu
- [5] Martinez, S., Kraljić Roković, M., Elektrokemijsko i korozijsko inženjerstvo, Nastavni materijali, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu
- [6] Monks, P.S., 2000. A review of the observations and origins of the spring ozone maximum. Atmos. Environ. 34 (21), 3545 – 3561.
- [7] Screpanti, A., De Marco, A., Corrosion on cultural heritage buildings in Italy: a role for ozone? Environ. Pollut., 2009., 157, str. 1513 – 1520.
- [8] Varotsos, C., Ondov, J., Efstathiou, M., 2005. Scaling properties of air pollution in Athens, Greece and Baltimore, Maryland. Atmos. Environ. 39 (22), 4041 - 4047.
- [9] Ondov, J.M., Buckley, T.J., Hopke, P.K., Ogulei, D., Parlange, M.B., Rogge, W.F., Squibb, K.S., Johnston, M.V., Wexler, A.S., 2006. Baltimore Supersite: highly time- and size-resolved concentrations of urban PM<sub>2.5</sub> and its constituents for resolution of sources and immune responses. Atmos. Environ. 40, 224 - 237.
- [10] Cape, J.N., Tang, Y.S., Van Dijk, N., Love, L., Sutton, M.A., Palmer, S.C.F., 2004. Concentrations of ammonia and nitrogen dioxide at roadside verges, and their contribution to nitrogen deposition. Environ. Pollut. 132 (3), 469 - 478.
- [11] Gayle, M., Look, D. and Waite, J. *Metals in America's Historic Buildings: Uses and Preservation Treatments*. Washington, DC: Department of the Interior, National Park Service, 1992., str. 27 – 34.
- [12] <http://www.warmemorials.org/uploads/publications/124.pdf/> War Memorials Trust, Conversation: Bronze, 2013., datum pristupanja 05.06.2017.



- [13] Weaver, E., M., *Conserving Buildings: Guide to Techniques and Materials*, Revised Edition, New York: Wiley, 1997., str. 175 – 215.
- [14] Zahner, L. W. *Architectural Metal Surfaces*, New York: Wiley, 2004., str. 7 – 65.
- [15] Price, C., Hallam, D., Heath, G., Creagh, D., Ashton, J., in *Metals 95*, James & James Ltd, 1996., str. 223-241.
- [16] Otieno-Alego, V., Hallam, D., Viduka, A., Neath, G., Creagh, D., in *Metals 98*, James & James Ltd, 1998., str. 315-319.
- [17] Ulman, A., Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers, *Chemical Reviews* (1996), vol. 96, 1533 - 1554.
- [18] Love, J., C., Estroff, L., A., Kriebel, J., K., Nuzzo, R., G., Whitesides, G., M., Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology, *Chemical Reviews*, 2005., str. 1103 - 1169.
- [19] Jadhav, S., A., Self – assembled monolayers (SAMs) of carboxylic acids: an overview, *Cent. Eur. J. Chem.*, 2011., str. 369 – 378.
- [20] Kruszewska, K., M., Nisticob, L., Longwell, M., J., Hynes, M., J., Maurere, J., A., Hall-Stoodley, L., Gawalt, E., S., Reducing *Staphylococcus aureus* biofilm formation on stainless steel 316L using functionalized self-assembled monolayers, *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 33, 2013., str. 2059–2069.
- [21] Whitesides, G., M., Ferguson, G., S., Allara, D., Scherson, D., Speaker, L., Ulman, A., Organized Molecular Assemblies, *Critical Reviews in Surface Chemistry*, 3, 1993., str. 49 – 65.
- [22] Badia, A., Lennox, R., B., Reven, L., Dynamic A., View of Self – Assembled Monolayers, *Acc. Chem. Res.*, 33, 2000., str. 475 – 481.
- [23] Schreiber, F., Structure and growth of self – assembling monolayers, *Progress in Surface Science*, 65, 2000, str. 151 - 256
- [24] Hotchkiss, P., J., The design, synthesis and use of phosphonic acids for the surface modification of metal oxides, A Dissertation Presented to The Academic Faculty, Georgia Institute of Technology, 2008.

- [25] Wang, L.; Yoon, M. H.; Facchetti, A.; Marks, T. J., Flexible inorganic/organic hybrid thin-film transistors using all-transparent component materials. *Advanced Materials*, 19, 2007., str. 3252-3256.
- [26] Burstein, GT., Liu, C., Souto, RM., The effect of temperature on the nucleation of corrosion pits on titanium in Ringer's solution, *Biomaterials* 2005, vol. 26, str. 245–256.
- [27] Magdić, K., Horvat-Radošević, V., Uloga elektrokemijske impedancijske spektroskopije u karakterizaciji elektroda i uređaja za pretvorbu i skladištenje energije, *Zavod za istraživanje mora i okoliša, Institut Ruđer Bošković*, 2012, str. 81.
- [28] Katalog opreme, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2007.
- [29] Kovačević, V., Lučić Blagojević, S., Leskovic, M., *Inženjerstvo površina, Nastavni materijali FKIT, Zagreb*
- [30] Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Thermo Nicolet Corporation, 2001 <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf/>, pristupljeno: 20.6.2017.
- [31] Günzler, H., Gremlich, H. – U., *Uvod u infracrvenu spektroskopiju, Školska knjiga, Zagreb*, 2006, str. 41 – 43, 53 – 59, 101 – 104.
- [32] Egerton, R., F., The scanning electron microscope, in. *Physical Principles of Electron Microscopy, An Introduction to TEM, SEM and AEM*, Springer, 2005. 127 – 137.
- [33] Hanke, L., D., *Handbook of Analytical Methods for Materials, Material Evaluation and Engineering, Inc. USA*, 2001.

## 8. POPIS SIMBOLA

$\alpha$  - koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1)

$a_a$  – odsječak anodnog Tafelovog pravca, V dek<sup>-1</sup>

$a_k$  – odsječak katodnog Tafelovog pravca, V dek<sup>-1</sup>

$b_a$  - nagib anodnog Tafelovog pravca, V dek<sup>-1</sup>

$b_k$  - nagib katodnog Tafelovog pravca, V dek<sup>-1</sup>

$E$  - potencijal, V

$E_{kor}$  - korozijski potencijal, V

$E_o$  - potencijal otvorenog kruga, V

$F$  - Faradayeva konstanta,  $F = 9,648 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

$I$  - jakost struje, A

$I_{kor}$  - jakost korozijske struje, A

$j$  - gustoća struje, A cm<sup>-2</sup>

$j_0$  - gustoća struje izmjene, A cm<sup>-2</sup>

$j_{kor}$  - gustoća korozijske struje, A cm<sup>-2</sup>

$\eta$  - prenapon,  $\eta = E - E_o$ , mV

$R$  - opća plinska konstanta,  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$R_{ct}$  - otpor prijenosu naboja,  $\Omega \text{ cm}^2$

$R_p$  - polarizacijski otpor,  $\Omega \text{ cm}^2$

$T$  - termodinamička temperatura, K

$z$  - broj elektrona

$z$  - djelotvornost inhibitora, %

$Z$  - impedancija,  $\Omega \text{ cm}^2$

$|ZI|$  - apsolutna vrijednost impedancije,  $\Omega \text{ cm}^2$

## 9. ŽIVOTOPIS

Evelina Mustapić ██████ ■ ████ ██████ ██████ ████ ██████ ████ gdje je započela osnovnoškolsko obrazovanje u Osnovnoj školi „Malešnica“. Srednjoškolsko obrazovanje završila je 2011. godine u Gimnaziji Lucijana Vranjanina, nakon koje upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Preddiplomski studij Primijenjena kemija završila je 2015. godine, sa završnim radom *Karakterizacija poliamidnih reverzno osmotskih membrana* pod vodstvom doc. dr. sc. Davor Dolar, a sada je redovna studentica diplomskog studija Primijenjena kemija, modul Primijenjena organska kemija. Stručnu praksu odradila je u Centru za forenzička ispitivanja, istraživanja i vještačenja „Ivan Vučetić“ 2015. godine u Zagrebu. Tijekom preddiplomskog studija odrađivala je demonstrature na laboratorijskim vježbama na Zavodu za opću i anorgansku kemiju. Tijekom diplomskog studija nagrađena je 2017. godine Rektorovom nagradom za znanstveni rad „Modifikacija površine implantnih materijala s ciljem poboljšanja biokompatibilnosti“. Navedeni rad bio je izložen na skupu mladih elektrokemičara "7th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry".

Poznavanje engleskog jezika u govoru i pismu te talijanskog jezika u govoru. Vještine poznavanje rada u laboratoriju i rukovanja laboratorijskom opremom. U radu na računalu koristi Microsoft Office, te programske pakete Origin, Mathematica i Matlab.