

Zaštita patine na bronci polimernim nanoprevlakama

Markulić, Barbara

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:372896>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-29**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Barbara Markulić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, lipanj 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja **Barbara Markulić**

Predala je izrađen diplomski rad dana: 17. lipnja 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Prof. dr. sc. Elvira Vidović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Dr. sc. Katarina Marušić, znan. sur., Institut Ruđer Bošković,
Zagreb

Doc. dr. sc. Iva Movre Šapić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 20. lipnja 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Barbara Markulić

ZAŠTITA PATINE NA BRONCI POLIMERNIM NANOPREVLAKAMA

DIPLOMSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, FKIT

Komentor: dr. sc. Katarina Marušić, viši znanstveni suradnik IRB

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, FKIT

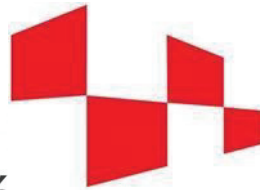
dr. sc. Katarina Marušić, viši znanstveni suradnik IRB

prof. dr. sc. Elvira Vidović, FKIT

Zagreb, lipanj 2024.



*Institut
Ruđer
Bošković*



HRZZ
Hrvatska zaklada
za znanost

Ovaj rad je izrađen na Institutu Ruđer Bošković, u Zavodu za kemiju materijala, u Zagrebu, pod komentorstvom dr. Katarine Marušić u sklopu projekta HRZZ IP-2020-02-4344 Primjena ionizirajućeg zračenja za dobivanje polimernih nano prevlaka na metalima (RadMeNano).

Zahvala

Istraživanje je provedeno na Institutu Ruđer Bošković, pod vodstvom dr. sc. Katarine Marušić kojoj se želim zahvaliti na prenesenom znanju te svim pruženim savjetima, pomoći i strpljenju. Zahvaljujem asistentici Heleni Bach-Rojecky, mag.appl.chem. na savjetima, strpljenju, pomoći i prijateljskom pristupu.

Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Marijani Kraljić Roković na njenom strpljenju, dobroti, vodstvu te razumijevanju. Hvala Vam na prenesenom znanju i poučnim savjetima tijekom cijelog studiranja.

Zahvaljujem svojim prijateljima i dečku na potpori, dobroti i ljubavi. Hvala mojim kolegama koji su obilježili ove godine studiranja smijehom, zabavom te nezaboravnim trenucima.

Na kraju, zahvaljujem svojoj obitelji na apsolutno svemu. Zahvaljujem im što su uvijek bili uz mene, u najsretnijim kao i najtežim trenucima. Hvala vam na pomoći, bezuvjetnoj potpori i ljubavi koje su olakšale studiranje.

Sažetak:

Umjetnička djela i kulturna baština od bronce, izloženi su svakodnevnim onečišćenjima prisutnim u otvorenoj ili zatvorenoj atmosferi. Stoga su podložni korozijskim procesima koji mogu dovesti do promjena u njihovom izgledu i stabilnosti te do propadanja materijala koji zatim uzrokuju materijalne troškove popravka ili zamjene. Takvi objekti su često prekriveni patinom, koja ima estetsku i/ili povijesnu vrijednost. Patina na brončanim skulpturama također štiti osnovni metal samog umjetničkog predmeta. Cilj ovog rada bio je ispitati mogućnost zaštite bronce i njezine patine od korozije uzrokovane kiselim kišama, primjenom neumreženih i umreženih samoorganizirajućih monoslojeva behenske kiseline. Ispitivanja su provedena u otopini koja simulira kiselu kišu pri pH 5.

Behenska kiselina, $C_{21}H_{43}COOH$, također poznata kao dokozanska kiselina pripada dugolančanim zasićenim masnim kiselinama. Uzorci su zračeni na panoramskom izvoru ^{60}Co gama zračenja s ciljem induciranja umrežavanja samoorganiziranog sloja behenske kiseline. Stabilnost dobivenih prevlaka u simuliranoj kiseloj kiši proučavana je elektrokemijskim metodama (metoda Tafelove ekstrapolacije i elektrokemijska impedancijska spektroskopija), dok su površine karakterizirane pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM), Raman spektroskopijom i metodom mjerenja kontaktnog kuta.

Dobiveni rezultati pokazali su da najveću otpornost na koroziju ima uzorak čiste bronce prekriven umreženom prevlakom. Kod uzoraka zelene patine prekrivene PNC-om vidljiva je najbolja kratkoročna zaštita od korozije. Nakon zračenja u UV komori primijećeno je da kod uzoraka prekrivenima nezračenom behenskom kiselinom dolazi do degradacije prevlake dok uzorci prekriveni ozračenim filmom ostaju postojani.

Ključne riječi: bronca, patina, samoorganizirajući molekularni slojevi, radijacijsko umrežavanje, polimerne nanoprevlake, gama zračenje, korozija

Abstract:

Works of art and cultural heritage made of bronze are exposed to everyday pollution present in an open or closed atmosphere. Therefore, they are subject to corrosion processes that can lead to changes in their appearance and stability as well as material deterioration, resulting in material costs for repair or replacement. Such objects are often covered with a patina that has aesthetic and/or historical value. The patina on bronze sculptures protects the base metal of the art object itself. The aim of this work was to investigate the possibility of protecting bronze and its patina from corrosion caused by acid rain by self-assembled molecular layers of behenic acid. The tests were carried out in a solution simulating acid rain at pH 5.

Behenic acid, $C_{21}H_{43}COOH$, also known as docosanoic acid, belongs to the long-chain saturated fatty acids. The samples were irradiated at a panoramic ^{60}Co gamma irradiation source with the aim of inducing crosslinking of behenic acid self-assembled molecular layers. The stability of the obtained coatings in simulated acid rain were studied by electrochemical methods (Tafel extrapolation method and electrochemical impedance spectroscopy), while the surfaces were characterized by Scanning electron microscope (SEM), Raman spectroscopy and contact angle measurements.

The obtained results showed that the pure bronze sample covered with a cross-linked coating has the highest resistance to corrosion. The green patina samples covered with PNC show the best short-term corrosion protection. After irradiation in the UV chamber, it was observed that the coating was degraded in the samples covered with non-irradiated behenic acid, while the samples covered with the irradiated film remained stable.

Key words: bronze, patina, self-assembled molecular layers, radiation induced crosslinking, polymer nanocoatings, gamma irradiation, corrosion

Sadržaj:

| | |
|---------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Uvod | 1 |
| 2. Teorijski dio | 2 |
| 2.1. Bronca | 2 |
| 2.2. Patina | 4 |
| 2.2.1. Prirodna patina | 4 |
| 2.2.2. Umjetna patina | 6 |
| 2.3. Rak bronce | 7 |
| 2.4. Atmosferska korozija | 8 |
| 2.5. Korozija bakra i bronce | 9 |
| 2.6. Kisela kiša | 10 |
| 2.7. Metode zaštite metalne kulturne baštine | 11 |
| 2.7.1. Lakovi | 11 |
| 2.7.2. Voskovi | 12 |
| 2.7.3. Inhibitori korozije | 12 |
| 2.7.4. Inhibitori korozije bronce | 13 |
| 2.8. Samoorganizirajući molekularni slojevi – SAM-ovi | 14 |
| 2.9. Behenska kiselina | 16 |
| 2.10. Zračenje | 16 |
| 2.11. Radijacijsko umrežavanje | 19 |
| 2.12. Elektrokemijske metode za ispitivanje korozijskih procesa | 19 |
| 2.12.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom | 19 |
| 2.12.1.1. Metoda Tafelove ekstrapolacije | 20 |
| 2.12.2. Elektrokemijska korozijska ispitivanja izmjeničnom strujom | 22 |
| 2.12.2.1. Elektrokemijska impedancijska elektroskopija (EIS) | 22 |
| 2.13. Metode površinske karakterizacije | 24 |
| 2.13.1. Raman spektroskopija | 24 |
| 2.13.2. Metoda mjerenja kontaktnog kuta | 25 |
| 2.13.3. Kolorimetrija | 26 |
| 2.13.4. Mikroskopija | 27 |
| 3. Eksperimentalni dio | 29 |
| 3.1. Priprema uzorka bronce | 29 |
| 3.2. Priprema otopine sintetske kisele kiše | 30 |
| 3.3. Postupak nanošenja crne patine | 30 |
| 3.4. Postupak nanošenja zelene patine | 31 |
| 3.5. Priprema otopine behenske kiseline i adsorpcija | 31 |
| 3.6. Priprema uzoraka za zračenje | 32 |
| 3.7. Provedba elektrokemijskih mjerenja | 32 |
| 3.8. Raman spektroskopija | 33 |
| 3.9. Mjerenje kontaktnog kuta | 34 |
| 3.10. Kolorimetrijsko mjerenje | 34 |
| 3.11. Mjerenje pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa | 35 |
| 4. Rezultati i rasprava | 35 |
| 4.1. Karakterizacija bronce i patine | 36 |
| 4.1.1. Kolorimetrijska analiza | 36 |
| 4.1.2. SEM/EDS analiza | 37 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1.3. Rezultati dobiveni Raman spektroskopijom | 41 |
| 4.1.4. Rezultati dobiveni mjerenjem kontaktnog kuta | 43 |
| 4.2. Elektrokemijska ispitivanja ponašanja ispitivanih prevlaka u simuliranim atmosferskim uvjetima | 44 |
| 4.2.1. Rezultati dobiveni Tafelovom ekstrapolacijom | 44 |
| 4.2.2. Rezultati dobiveni EIS metodom | 47 |
| 5. Zaključak | 55 |
| 6. Popis simbola | 56 |
| 7. Životopis | 58 |
| 8. Reference | 59 |

1. Uvod

Kulturna baština, materijalna i nematerijalna, zajedničko je bogatstvo čovječanstva u svojoj raznolikosti i posebnosti, a njena zaštita jedan je od važnih čimbenika za prepoznavanje, definiranje i afirmaciju kulturnog identiteta. Bronca je metalna legura koja se prvenstveno sastoji od bakra s kositrom kao glavnim dodatkom te je pogodna za izradu skulptura. Brončani objekti su često prekriveni tankim slojem namjerno nastalih korozijskih produkata zvanim patina, koja ima estetsku i/ili povijesnu vrijednost, ali također ima i zaštitnu ulogu jer sprječava daljnje otapanje metala koji se nalazi ispod.

Umjetnička djela i kulturna baština od bronce, izloženi onečišćenjima koji su prisutni u otvorenoj ili zatvorenoj atmosferi, podložni su korozijskim procesima koji mogu dovesti do promjena u njihovom izgledu i stabilnosti. Pod djelovanjem kisele kiše ili drugih oblika padalina, patina može biti lako isprana ostavljajući za sobom oštećenja u bronci. To dovodi do gubitka estetske kvalitete umjetnine i otvara mogućnost napredovanja daljnje neželjene korozije. Konzervatori pokušavaju očuvati umjetnička djela od korozivnog djelovanja okoliša štiteći umjetninu primjenom inhibitora korozije, lakova i voskova budući da ove metode ne mijenjaju prvobitan izgled površine artefakata. Zaštitni sustavi koji se koriste u praksi su često toksični te se javlja potreba za razvijanjem novih netoksičnih metoda zaštite.

Samoorganizirajući monoslojevi (engl. *Self assembled monolayer*, SAM) su molekularni sklopovi koji se formiraju adsorpcijom adhezijske skupine dugolančane organske molekule na odgovarajući supstrat jednostavnim procesom uranjanja. Provedena istraživanja su pokazala da SAM-ovi prikladnih molekula odgovarajućih duljina lanaca djeluju kao učinkovite, ali kratkotrajne barijere protiv vode i drugih korozivnih molekula na bakrenoj površini. U ovome radu je ispitivana mogućnost dobivanja dugotrajnije zaštite umrežavanjem SAM-a behenske kiseline pomoću gama zračenja. Zaštitno djelovanje ovog spoja ispitano je na crnoj i zelenoj umjetnoj patini u simuliranoj kiseloj kiši.

2. Teorijski dio

2.1. Bronca

Bronca je legura koja se tradicionalno sastoji od bakra i kositra. Moderna bronca obično se sastoji od 88% bakra i oko 12% kositra. Najpoznatije vrste bronce su kositrena, fosforna, aluminijska, niklena i manganska. Kositrena bronca je najstarija bakrena slitina. Ima visoku korozijsku otpornost, tvrđa je od bakra i ima mali koeficijent trenja. Pogodna je za lijevanje, kovanje, prešanje i valjanje. [1,2]

Bakar i bakrene legure naširoko su korišteni u umjetničkim i arhitektonskim poljima, posebno za izradu skulptura i arhitektonskih elemenata za vanjsku izloženost. To je moguće zahvaljujući njihovoj dobroj otpornosti na koroziju u umjereno agresivnim okruženjima. Bakar pokazuje nižu otpornost na koroziju u odnosu na željezo i ugljični čelik u istim okruženjima, dok legure bakra pokazuju različitu otpornost na koroziju u odnosu na čisti metal, zahvaljujući doprinosu različitih legirajućih elemenata. [3]

Bakrene legure često se koriste u skulpturama na otvorenom. Međutim, one postupno korodiraju s produljenim izlaganjem vanjskim okruženjima na što dodatno utječu promjene temperature i vlažnosti, onečišćenja zraka, izlaganje ultraljubičastim zrakama i prisutnost bioloških oštećenja. Konkretno, produkti korozije nastaju na brončanim skulpturama na otvorenom kroz interakcije između legura bakra i zagađivača zraka u prisutnosti vlage, što rezultira stvaranjem raznih vrsta produkata korozije. Urbana kiša koja sadrži primarno sumporove i dušikove okside u urbano-industrijskom okruženju i kloride u morskom okruženju uzrokuje promjene boje i oštećuje zaštitnu patinu koja skulpturama dodaje estetsku i povijesnu vrijednost. [4]

Patina na brončanim skulpturama na otvorenom pokazuje različite boje (npr. crnu, crvenu i zelenu), mrlje i pukotine. Brončana površina u početku postaje smeđa ili crna, a na kraju pokazuje estetski ugodnu zelenu patinu. Izgled patine uglavnom je određen sjajem, bojom i stanjem metalne površine. Poznato je da na boju bakrenih legura utječe njihov sastav. Ako se proizvodi korozije formirani na brončanoj površini identificiraju i karakteriziraju na temelju takvih informacija, mogu se identificirati vrste i uzroci korozije. Na slici 1 je prikazana fontana češera u Rimu kao primjer skulpture sa zelenom patinom. [4]



Slika 1. Fontana česera u Rimu

Bronca ima nekoliko prednosti u odnosu na kamen kao materijal za izradu kipova. Neke od prednosti bronce su:

1. **Trajnost:** Bronca je vrlo izdržljiv materijal koji može izdržati vremenske nepogode. Za razliku od kamena, koji može erodirati ili istrošiti se tijekom duljeg razdoblja, brončane skulpture mogu zadržati svoj oblik i detalje stoljećima uz pravilnu njegu.
2. **Svestranost:** Bronca je podatan materijal koji omogućuje zamršeno i detaljno oblikovanje. Nudi umjetnicima više slobode u izražavanju finih detalja i postizanju složenih oblika i tekstura koje bi moglo biti izazovno postići s kamenom. Bronca se može lijevati u različite oblike i veličine, omogućujući umjetnicima da ožive svoje kreativne vizije.
3. **Čvrstoća:** Bronca je jak materijal koji omogućuje izradu kipova s tanjim i delikatnijim karakteristikama bez ugrožavanja njihovog strukturalnog integriteta. Ova čvrstoća također čini brončane skulpture otpornijima na slučajna oštećenja ili lomljenje u usporedbi s kamenim kipovima.
4. **Mogućnost ponovljivosti:** Brončane statue mogu se reproducirati postupkom lijevanja. Nakon što se izradi originalna skulptura, mogu se izraditi kalupi i proizvesti više kopija. Time je moguće imati više replika kipa ili izraditi izdanja skulptura ograničenog izdanja.

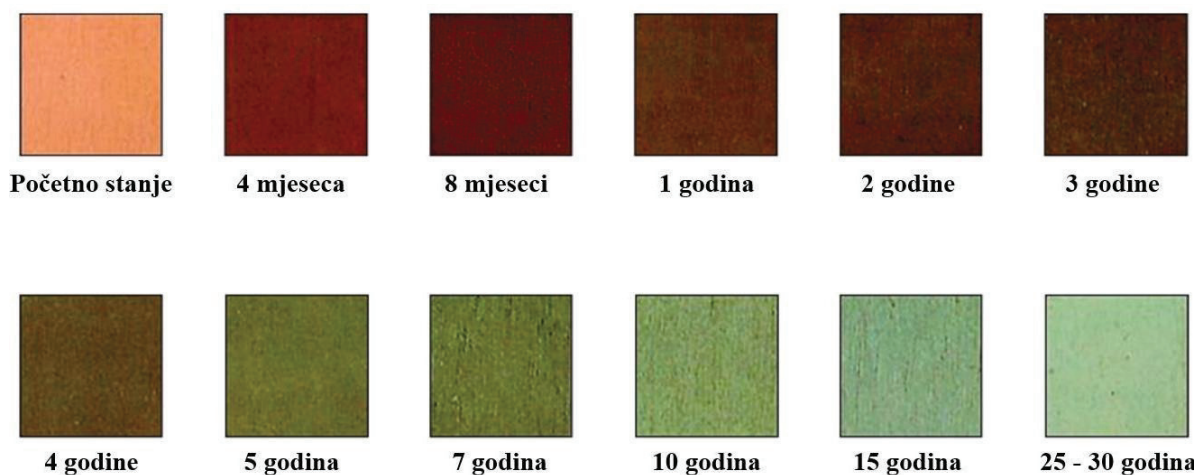
5. **Patina i starenje:** Bronca razvija jedinstvenu patinu kako stari, što pridonosi njezinoj estetskoj privlačnosti. Patina može varirati od zelenkastih do smećkastih nijansi i dodaje karakter i dubinu umjetničkom djelu.
6. **Prenosivost:** Brončani kipovi općenito su lakši od kamenih kipova usporedive veličine. Ova prenosivost omogućuje lakši transport i ugradnju, što čini praktičnijim izlaganje brončanih skulptura na različitim mjestima ili njihovo premještanje po želji. [5]

2.2. Patina

Patina je sloj korozijskih produkata nastalih na površini bronce ili nekog drugog metala koji se odlikuje promjenom boje, teksture i kemijskog sastava, a razvija se zbog oksidacije ili nekog drugog kemijskog procesa. Patina je sloj sastavljen od različitih kemijskih spojeva, poput oksida ili karbonata nastao ili prirodno zbog izlaganja atmosferi i oborinama, ili umjetno induciran kemijskim postupcima za stvaranje patine. Patine su obično ograničene na izložene površine te stoga mogu biti osjetljive (mogu se ljuštiti). Jedan od razloga zbog kojeg je bronca visoko cijenjena kao materijal za izradu skulptura je i to što patina štiti osnovnu površinu od daljnje korozije. [6]

2.2.1. Prirodna patina

Kada se patine stvaraju kao rezultat dugotrajne izloženosti okolišu, govorimo o prirodnoj patini. Nastanak prirodne patine je izrazito kompleksan proces koji prolazi kroz različite faze. Formiranjem prvog sloja oksida, može se uočiti tanak, prilično kompaktan, crvenkasto-smeđi sloj. Daljnjim izlaganjem površinski sloj poprima tamno smeđu-crnu boju. U ovom slučaju, sastav patine mogu činiti samo oksidi ili tamnjenje boje može biti uzrokovano interakcijom površine s drugim onečišćivačima. Uobičajeno opažena zelenkasta patina pojavljuje se umjesto toga nakon nekoliko godina izlaganja kada dolazi do stvaranja bazičnih bakrenih sulfata ili klorida. [3]

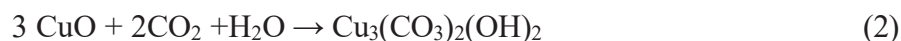


Slika 2. Prikaz nastanka i promjene boje patine na bakru kroz period od 30 godina [7]

Na slici 2 je prikazan nastanak i promjena boje patine na bakru kroz period od 30 godina. Patina na površinama na bazi bakra obično ima dvoslojnu strukturu. Unutarnji sloj obično je kompaktniji i jednoličniji i čine ga oksidi kao što su kuprit (Cu_2O), a rjeđe tenorit (CuO). Sloj kuprita se normalno može naći na površinama koje su pretrpjele atmosfersku koroziju u bilo kojem okruženju. Površinski sloj se, umjesto toga, formira tijekom srednjih i završnih faza korozije i formira se nakon različitih razdoblja, u skladu sa specifičnim uvjetima izloženosti. Parametri koji utječu na brzinu rasta i kemijski sastav produkata korozije su temperatura, relativna vlažnost, koncentracija i sastav onečišćujućih tvari. [3]

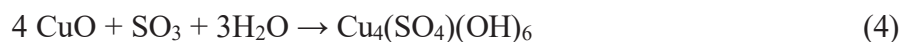
U morskoj vodi i u slanom tlu nastaje kloridna patina čiji sastav odgovara mineralu atakamitu $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$. Smaragdno zelene je boje, ponekad i crno-zelene. Korozivno djelovanje klorida je od posebne važnosti kada se razmatraju brončane površine. Prisutnost nantokita u određenim uvjetima može uzrokovati pojavu cikličkog i auto katalitičkog fenomena teške korozije, takozvanog „rak bronce“. Nantokit je stabilan sve dok su i kisik i voda odsutni i tako može postojati zatvoren ispod kompaktnih korozijskih produkata bez nanošenja bilo kakve štete. Budući da je nantokit najdublji od svih slojeva korozije, kada se stvara atakamit, sloj iznad je fizički ometen budući da pritisak rasta kristala prisiljava razdvajanje od površine, te konačno biva odvojen od površine. Upravo to rezultira da umjetnine propadaju ili čak u nekim slučajevima nestaju. [8]

U čistoj atmosferi, u slatkoj vodi i u mnogim vrstama tla nastaje karbonatna patina čiji sastav odgovara mineralu malahitu $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ili mineralu azuritu $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. Malahit je zelene boje, dok je azurit azurno plavi mineral. Jednadžbama (1) i (2) je prikazano formiranje malahita i azurita:



Bazični bakreni karbonati otkriveni su u prirodnim patinama predmeta izloženih atmosferskoj koroziji. Nastaju reakcijom površine s atmosferskim CO₂ ili s HCO₃⁻ otopljenim u kondenziranom vodenom filmu. Zbog potrebe visoke koncentracije CO₂ ili HCO₃⁻, oni su dosta rijetki kao produkti atmosferske korozije, dok su česti na predmetima zakopanim u tlo. Stoga su bazični bakreni karbonati obično prisutni na arheološkim predmetima. [3,9]

Prisutnost sumporovih oksida u zraku rezultira prijelazom bakrova oksida u mješovitu sol, CuSO₄·Cu(OH)₂, koja se postepeno mijenja u brohantit, Cu₄(SO₄)(OH)₆. Reakcija je dana jednadžbama:



Zanimljivo je također napomenuti da je Kip slobode u New Yorku, iako je okružen morem s visokom koncentracijom klorida u zraku, prekriven uglavnom brohantitom, potom malahitom i azuritom sa osnovnim bakrovim kloridom kao manjim konstituentom. Dokazano je da je brohantit daleko najstabilniji spoj te da je 100 puta manje topiv od klorida i karbonata, te 10 000 puta manje topiv od nitrata. [3,10].

2.2.2. Umjetna patina

Umjetne patine, namijenjene su primarno kao namjerno proizvedeni korozijski slojevi koji također imaju ključnu ulogu u području konzervacije metalnih artefakata kulturne baštine. Treba razlikovati dvije glavne vrste patina, umjetničke stvorene na umjetničkim djelima te one proizvedene na uzorcima i kuponima laboratorijskim postupcima. [3]

Umjetne patine stvorene laboratorijskim postupcima imaju za cilj što točnije oponašati sastav i mikro strukturu patina na umjetničkim djelima kako bi se dobila pouzdana reprodukcija stvarnih uvjeta metalnih površina izloženih različitim okruženjima. Razlikujemo tri postupka umjetnog patiniranja: umjetno starenje, elektrokemijsko i kemijsko patiniranje. Umjetno starenje temelji se na izlaganju uzoraka specifičnim uvjetima okoliša koji reproduciraju prirodna okruženja čija se korozivnost mora proučavati.

Vlažni i suhi ciklusi simulirani su alternativnim uranjanjem metalnih uzoraka u umjetnu kišu, tijekom niza ciklusa. Elektrokemijsko patiniranje se obično provodi uranjanjem uzoraka u vodenu otopinu specifičnog sastava prema željenom korozivnom okolišu i pospešivanjem procesa korozije pomoću narinutih struja ili potencijala. Kemijsko patiniranje temelji se na primjeni specifičnih kemijskih postupaka koji zahtijevaju vrlo jednostavnu opremu. Izvodi se primjenom vodenih otopina soli, koje se nanose na površinu bronce različitim postupcima, uglavnom uranjanjem ili nanošenjem kistom uz zagrijavanje uzoraka. [3]

2.3. Rak bronce

Rak bronce je oblik korozije koji pogađa brončane artefakte. Manifestira se ili kao praškasta zelena tvar na površini metala ili kao bradavičast ili voštani film na površini artefakta. Dok patina nije destruktivna, rak bronce jest. Rak bronce nije rezultat bakterija već složene kemijske reakcije. Naziv je dobila po tome jer reakcija proizvodi zeleni prah na površini brončanih artefakata koji nalikuje gljivici. Ova korozija je poput hrđe na željezu i uzrokovana je kružnim nizom reakcija koje uključuju kloride bakrene legure i vodu. Može biti potreban samo jedan vlažan dan da se aktiviraju reakcije i započne destruktivni lanac. [11]

Ako se ne liječi, rak bronce će nastaviti izjedati metal do točke potpunog uništenja artefakta. U početku se reakcija može zaustaviti uklanjanjem vlage iz predmeta. Zaraženi predmeti se suše u peći na niskoj temperaturi što često uzrokuje nepovratno tamnjenje površine metala. Temeljitiije rješenje problema raka bronce uključuje korištenje benzotriazola ($C_6H_5N_3$), inhibitora korozije koji je vrlo kancerogen. Benzotriazol se obično otapa u etanolu kako bi se napravila otopina za namakanje zaraženih artefakata. Nakon što se temeljito očisti, komad se može premazati lakom, voskom ili smolom kako bi se spriječila ponovna pojava korozije. [11]

Međutim, lakovi, voskovi i smole su rizični iz dva razloga. Prvo, vrlo je teško poništiti njihove učinke bez ozbiljnog oštećenja artefakta. Drugo, ako brončana bolest nije potpuno eliminirana, metal će nastaviti korodirati ispod njih. Posljedično, brončana bolest je potpuno neizlječiva, a artefakt će biti izgubljen. Alternativa završnom laku je neki oblik kontrole vlažnosti. Vlažnost ispod 39% idealna je za skladištenje i izlaganje bronce. Nažalost, kontrola vlažnosti je vrlo skupa, a ponekad i nepraktična u postavkama zaslona. Međutim, učinci brončane bolesti mogu se kontrolirati odgovarajućim mjerama opreza i pažljivim periodičnim ispitivanjem artefakata. [11]

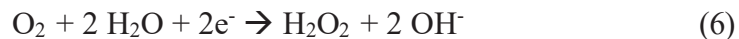
2.4. Atmosferska korozija

Korozija (lat. *corrodere*: nagrizzati) je nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala, uzrokovano fizikalnim, kemijskim ili biološkim djelovanjem. Korozija smanjuje životni vijek materijala, poskupljuje održavanje metalnih konstrukcija, uzrokuje ekološke katastrofe i propadanje kulturne baštine. Prema mehanizmu djelovanja, dijeli se na kemijsku i elektrokemijsku. Atmosferska korozija je najrašireniji oblik korozije, koji slijedi mehanizam elektrokemijske korozije. Rezultat je djelovanja čimbenika kisika i vlage. U nedostatku jednoga od njih, ne dolazi do korozije. Atmosferska korozija je posebno izražena u industrijskim zonama i u primorskim predjelima. U posebnim stanicama za ispitivanje atmosferske korozije prati se intenzitet na uzorcima izloženim industrijskoj, gradskoj, morskoj i ruralnoj sredini. [2]

Zbog prisutnosti vlage i nečistoće u atmosferi te malih razlika u temperaturi između atmosfere i metalne površine, pri nižem nivou vlažnosti nastaje mikroskopski površinski elektrolit. Atmosferska korozija se odvija u ravnoteži anodnih i katodnih reakcija. U neutralnoj otopini elektrolita odvija se katoda reakcija redukcije kisika:



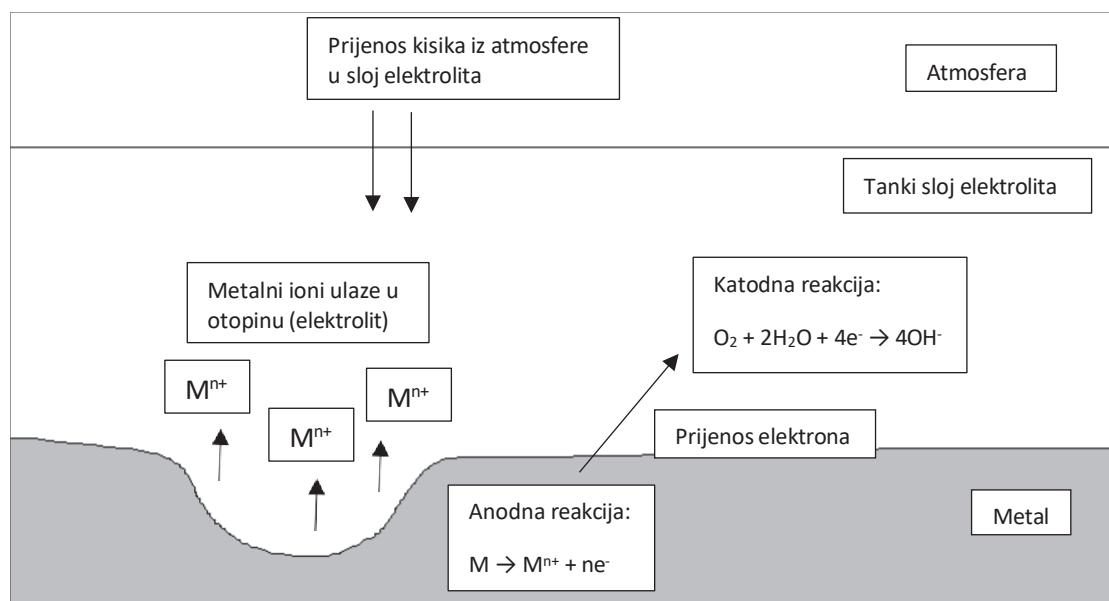
Reakcija se može dovijati i u dva stupnja, s H_2O_2 kao intermedijarom:



Pretpostavlja se da ukupna brzina atmosferske korozije nije kontrolirana katodnom reakcijom redukcije kisika, nego anodnom reakcijom metala:



Na ukupnu brzinu anodnog otapanja metala utječe topljivost korozijskih produkata u površinskom elektrolitu i stvaranje pasivnog filma. Objašnjeni mehanizam atmosferske korozije prikazan je na slici 3. [2]



Slika 3. Princip atmosfertske korozije

2.5. Korozija bakra i bronce

Unatoč dobrim mehaničkim i kemijskim svojstvima, bronca je podložna propadanju kao i sva ostala metalna i nemetalna kulturna baština. Uzroci propadanja mogu biti fizičke, kemijske ili biološke prirode ili kombinacija navedenih faktora. Fizička oštećenja posljedica su primjene vanjske sile dok su kemijska i biološka oštećenja posljedica okoliša kojemu je kulturna baština izložena.

Sunčevo zračenje, temperatura, voda te zagađenja iz zraka su okolišni faktori koji utječu na stanje kulturne baštine. Sunčevo zračenje ima najveći učinak na ubrzano starenje i propadanje primijenjenih zaštitnih premaza. Temperatura je vrlo utjecajan, ali zanemaren klimatski faktor. Voda u svim svojim oblicima ima utjecaj na kulturnu baštinu. Bilo da se zadržava na njoj u obliku snijega, pada u obliku kiše ili u plinovitom stanju povećava vlažnost zraka zbog koje može doći do nakupljanja vlage na površini koja pogoduje rastu mikroorganizama. Kada govorimo o bronci, voda ima najveći utjecaj na pojavu korozije samog metala kao i na otapanje gornjih slojeva korozijskih produkata – patine. [12,13]

Bakar je relativno plemeniti metal i ima prilično dobru otpornost na koroziju. Zbog termodinamičke nestabilnosti s drugim elementima stvara stabilnije produkte, kao što je bakrov oksid. Prema standardnim elektrodnim potencijalima:

$$E^{\circ}(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = +0,337\text{V} \quad (9)$$

$$E^{\circ}(\text{Cu}/\text{Cu}^{+}) = +0,520\text{V} \quad (10)$$

bakar ne korodira uz razvijanje vodika i prema tome spada među materijale korozijski otporne u neoksidirajućim kiselinama. Otapanje bakra mogu izazvati O_2 , Cu^{2+} , Fe^{3+} i oksidirajuće kiseline. Bakar korodira u klorovodičnoj i sumpornoj kiselini, a naročito u koncentriranoj dušičnoj kiselini.[2]

2.6. Kisela kiša

Kisela kiša je oborina koja ima kiselost oko 5,2 i niži. Kao suvremeni, kritični problem, prepoznat je u 1970-ima prvo u skandinavskim zemljama, a zatim i u srednjoj Europi. Uzroci nastanka kisele kiše nisu sasvim jasni. Neki od uzroka su dušikovi i sumporovi oksidi koji nastaju izgaranjem ugljena ili naftnih derivata. To se događa u termoelektranama, automobilskim motorima te u postrojenjima za dobivanje i pročišćavanje kovina. Reakcijom tih plinova s vodenom parom iz zraka dobiva se dušična, odnosno sumporna kiselina.

Reakcije kiselih kiša su:



Kisela kiša doprinosi koroziji površina izloženih onečišćenju zraka i odgovorna je za propadanje zgrada i spomenika od vapnenca i mramora. Inače je pH vrijednost kiše oko 6,0 zbog otapanja ugljikovog dioksida iz zraka i nastanka ugljične kiseline. Ako kiša ima pH vrijednost nižu od 5,6 smatra se kiselom, dok se jako kiselom smatra ako joj je pH vrijednost oko 3,0 ili niža. [14]

U posljednjih nekoliko desetljeća kiselja kiša uzrokovala je neprocjenjivu štetu na kulturnoj baštini. Osim toga, kiselja kiša uvelike skraćuje vijek trajanja zaštite koja se primjenjuje na kulturnim dobrima te je potrebno naći nove dugotrajnije sustave zaštite, otporne na utjecaj kisele kiše i sunčevog zračenja. [15]

2.7. Metode zaštite metalne kulturne baštine

Zaštita metalne kulturne baštine je zahtjevan proces zbog specifičnih zahtjeva restauratorsko-konzervatorske struke. Jedan od zahtjeva je da zaštita ne smije mijenjati vizualni izgled tretirane površine te je važno da ta promjena bude minimalna. Drugi važan zahtjev je reverzibilnost primijenjene zaštite. To znači da se zaštita koja se primijeni mora moći ukloniti tako da se tretiranu površinu vrati u prvobitno stanje bez ikakvih oštećenja. Ovo može biti izazovno s obzirom na nehomogenost površine metalne kulturne baštine koja je uglavnom prekrivena različitim korozivskim produktima pa premazi ulaze u pore i vrlo se teško uklanjaju. [16]

Postojeće metode zaštite metalne kulturne baštine uglavnom se svode na zaštitu lakovima, voskovima i inhibitorima korozije. Premazi za konzervaciju moraju se ponašati dobro na poroznim i nejednakim površinama koje ujedno mogu biti i kemijski nestabilne. Trajnost postojećih premaza je svega nekoliko godina ukoliko se radi o artefaktima koji su izloženi vanjskoj atmosferi. [16]

2.7.1. Lakovi

Lakovi su viskozne otopine smola u uljima i otapalima koje se vrlo često koriste za zaštitu metalne kulturne baštine. Primjenjuju se kao završni sustav zaštite. Najznačajniji lakovi su: nitrocelulozni, epoksidni i akrilni polimeri. Nitrocelulozni lakovi uvedeni su 1960-ih i korišteni su u muzejima za premazivanje legura bronce, mjedi i srebra. Premazi na bazi epoksidnih polimera imaju izvrsna zaštitna svojstva, ali vrlo rijetko se koriste za zaštitu metalne kulturne baštine zbog svoje slabe topivosti u vodi i organskim otapalima zbog čega imaju slabu reverzibilnost. Za razliku od nitroceluloznih i epoksidnih lakova, akrilni se vrlo često koriste u zaštiti metalnih i nemetalnih kulturnih dobara.

Za akrilne sustave, Paraloid B72, kopolimer etil metakrilata i metil metakrilata se koristi za konzerviranje metala, kao ljepilo i kao zaštitni premaz. On spada među najstabilnije smole te mu je trajnost u kontroliranim uvjetima do 100 godina. Epoksidni polimerni sustavi su poznati kao najnepropusniji organski premazi za primjenu u industriji.

Ipak, ova vrsta organskog premaza u nekim slučajevima, može izazvati lokalne pojave korozije na granici metal/prevlaka zbog slabog prijanjanja između polimera i podloge. [16]

2.7.2. Voskovi

Voskovi su krute ili tekuće tvari koje sadrže ugljikovodike, kiseline, alkohole i estere bez obzira na podrijetlo ili način dobivanja. Zbog svoje bezbojnosti i stabilnosti se vrlo često koriste za zaštitu metalne kulturne baštine izložene vanjskom okolišu. Korištenjem voska tretirane površine zadržavaju prirodni izgled. [17]

Vosak može uzrokovati probleme ako se upotrebljava na poroznim materijalima jer ulazi u pore i teško se uklanja i sklon je nakupljanju prašine. Voskovi imaju kratak vijek trajanja te ih je potrebno nanositi dva do tri puta godišnje kako bi zadržali svoja zaštitna svojstva. U usporedbi s lakovima pružaju vrlo slabu korozijsku zaštitu, a također mogu ubrzati koroziju zadržavajući vodu u kontaktu s metalom zbog svoje poroznosti. I dalje, voskovi se intenzivno koriste za vanjsku skulpturu i ukrašavanje. [16]

2.7.3. Inhibitori korozije

Inhibitori korozije se definiraju kao tvari koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala. Oni na površini metala tvore netopive spojeve koji stvaraju zaštitni pasivni film koji usporava anodnu i/ili katodnu reakciju odgovornu za koroziju. Odabir inhibitora ovisi o metalu koji se štiti, o okolini u kojoj se taj metal nalazi, o uvjetima u kojim se metal nalazi (temperatura, tlak, protok, itd.), djelotvornosti, raspoloživosti, toksičnosti i ekonomičnosti inhibitora. [2,18]

Veliki nedostatak brojnih djelotvornih inhibitora je njihova toksičnost. Iako su djelotvorni u malim koncentracijama, njihova široka primjena nameće potrebu zamjene toksičnih inhibitora novim, ekološki prihvatljivijim inhibitorima korozije metala. Kromati su poznati kao vrlo djelotvorni inhibitori korozije velikog broja metala pa se nazivaju još i "univerzalnim" inhibitorima. Međutim, kromati su prvi među inhibitorima korozije čija je primjena zabranjena zbog kronične i akutne toksičnosti. Oni su kancerogeni, a krom (IV) je tisuću puta otrovniji od kroma (III). Među organskim inhibitorima kancerogeni su klorirani ugljikovodici. Policiklički ugljikovodici su otrovni, a među njima naročito benzopiren. [18]

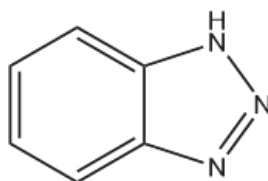
Tablica 1. prikazuje pregled inhibitora korozije za vodene otopine koji su nekad korišteni kao i glavne parametre njihova izbora. Vidljivo je da je danas naglasak na primjeni spojeva dobivenim iz prirodnih izvora, kao što su ekstrakti bilja i sl. Dobra inhibitorska svojstva su osim prirodnih polimera, pokazali i sintetski polimeri, ali njihov nedostatak je što nisu biorazgradivi pa se dugo zadržavaju u okolišu. Stoga se danas intenzivno traga za novim inhibitorima velike djelotvornosti, koji bi bili ekološki prihvatljivi. Ekološka prihvatljivost znači da nisu toksični za ljude, kao ni za organizme s kojima će biti u doticaju, te da su biorazgradivi. [18]

Tablica 1. Razvoj inhibitora korozije i glavni parametri njihova izbora [18]

| Vremensko razdoblje | Traženo svojstvo | Vrsta inhibitora |
|---------------------|-------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Prije 1960. | Djelotvornost | kromati, fosfati, nitrati, borati, silikati, inhibitori sa cinkom |
| 1960.-1980. | Ekonomičnost | polifosfati, molibdati, karboksilati |
| Od 1980. | Ekološka prihvatljivost | tanini, prirodni polimeri, ekstrakti bilja |

2.7.4. Inhibitori korozije bronce

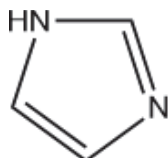
Benzotriazol (slika 4) je učinkovit inhibitor korozije bakra i njegovih legura koji sprječava neželjene površinske reakcije. Iako se pokazao vrlo učinkovitim u zaštiti od korozije poznato je i da je kancerogen, otrovan za biljke i vodeni okoliš. [19]



Slika 4. Molekula benzotriazola

Bakar i mnoge njegove legure otporne su na koroziju u prisutnosti organskih spojeva kao što su amini, aminokiseline, azoli, tiazoli i alkoholi. Različite studije su pokazale da spojevi koji uključuju heteroatome kao što su dušik, sumpor i fosfor pokazuju dobre zaštitne učinke prema bakru. Još jedna vrsta spoja tipa azola koji je dobio veliku pozornost je imidazol i njegovi spojevi.

Imidazol je planarni, heterociklički aromatski organski spoj koji sadrži dva atoma dušika koji tvore peteročlani prsten (slika 5). Jedan od atoma dušika je pirolni tip, a drugi piridin. Struktura imidazola pokazuje da te molekule imaju dva mjesta pogodna za povezivanje površina: atom dušika sa slobodnim sp^2 parom i aromatični prsten. [19]

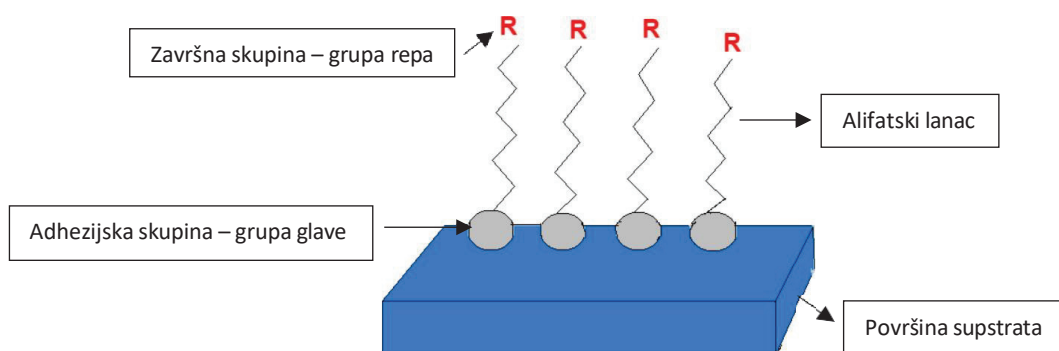


Slika 5. Molekula imidazola

Imidazoli su povoljni kao inhibitori korozije zbog jakih zaštitnih svojstava, a imaju prednost nad benzotriazolima zbog svoje netoksičnosti. Mehanizam zaštitnog djelovanja je isti kao za ostale azolne spojeve: adsorpcija molekula na površinu bakra ili bronce i stvaranje zaštitnog kompleksnog sloja s njom. Učinkovitost se povećava kako koncentracija raste, dok porast temperature ima negativan utjecaj. Uvođenje supstituenata u molekulu imidazola utječe na učinkovitost zaštite, ali ne i na inhibiciju kao i mehanizam benzenskog prstena. Posebno povoljnim su se pokazale sljedeće skupine: fenilna skupina, merkapto skupina, prisutnost više heteroatoma kao potencijalnih aktivnih centara za vezivanje s bakrom ili broncom. Imidazoli su se pokazali kao učinkoviti inhibitori korozije u različitim medijima, kao što su: dušična kiselina, sumporna kiselina, klorovodična kiselina, natrijev klorid, natrijev hidroksid. [19]

2.8. Samoorganizirajući molekularni slojevi – SAM-ovi

Samoorganizirajući molekularni slojevi (SAM-ovi) su molekularni sklopovi koji se formiraju adsorpcijom adhezijske skupine dugolančane organske molekule na odgovarajući supstrat jednostavnim procesom uranjanja. Dugolančani SAM-ovi se sastoje od adhezijske skupine, dugog alifatskog lanca i završne skupine te je njihova struktura prikazana na slici 6. [20]



Slika 6. Ilustracija dugolančastog strukture SAM-a

"Adhezijske skupine" (ioni ili polarizirajuće skupine koje usidre molekule na čvrstu površinu) se skupljaju zajedno na metalnoj podlozi. Uobičajene adhezijske skupine uključuju tiole, silane, fosfonate i karbonate. „Završne skupine“ se okupljaju daleko od podloge. Područja tijesno pakiranih molekula nukleiraju i rastu sve dok površina supstrata nije prekrivena monoslojem. Adhezijske skupine su hidrofilne, dok je alifatski lanac hidrofobni dio molekule. Uređenost monosloja ovisit će o prirodi kemijske interakcije između supstrata i adhezijske skupine, kao i o jačini međumolekularnih interakcija između alkilnih lanaca adsorbiranih molekula. Kako bi se dobili što stabilniji filmovi na površini, bitno je odabrati odgovarajuću adhezijsku skupinu. Ako adhezijska skupina ima veliki afinitet prema površini koju štiti, pokušat će se vezati na svako dostupno mjesto. U tom procesu vezanja gura zajedno molekule koje su se već prethodno vezale.

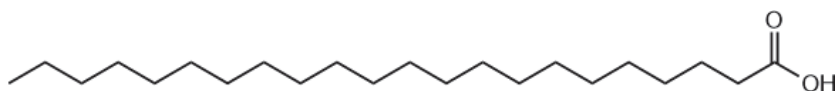
Metoda površinske modifikacije SAM-ovima općenito se koristi za smanjenje, npr. korozije, za proizvodnju organskih tankih filmova na elektroničkim jedinicama, za funkcionalizaciju nanostrukture na većim površinama itd. Širok raspon mogućnosti modifikacije površine može povećati otpornost metala na vanjske utjecaje. Završna funkcionalna skupina na vrhu određuje fizikalna i kemijska svojstva modificirane površine. Njen odabir ovisi o primjeni i daljnjem tretmanu modificiranih metala. Sposobnost prilagođavanja skupina glave i repa omogućuje željenu kontrolu nad strukturnim i kemijskim svojstvima površine na molekularnoj razini. [20,21,22]

Za primjene u inhibiciji korozije, SAM-ovi nude brojne prednosti u odnosu na druge metode: (1) film se formira jednostavnim procesom kemisorpcije, što omogućuje snažno prijanjanje na metalnu površinu; (2) formiranje filma je moguće na bilo kojem obliku predmeta; (3) debljina filma može biti kontrolirana na razini angstroma; (4) filmovi su gusto zbijeni i kristalni; i (5) kemijski sastav filma može se prilagoditi dizajnom i sintezom adsorbata. [22]

Provedena istraživanja su pokazala da SAM-ovi odgovarajućih duljina lanaca djeluju kao učinkovite barijere protiv vode koja prekriva bakrene površine. Uočeno je da se veća zaštita od korozije postiže s većom duljinom lanca adsorbata. SAM-ovi formirani od adsorbata dužeg lanca daju znatno veće početne otpornosti prevlake od tanjih SAM-ova. [23]

2.9. Behenska kiselina

Behenska kiselina ($C_{22}H_{44}O_2$), također poznata kao dokozanoat ili 1-dokozanska kiselina, pripada dugolančanim zasićenim masnim kiselinama. Ova masna kiselina ima alifatski rep koji sadrži 22 atoma ugljika te je njezina struktura prikazana na slici 7. Karboksilna grupa predstavlja adhezijsku skupinu koja ima afinitet za metale te je to skupina koja se veže na metal.

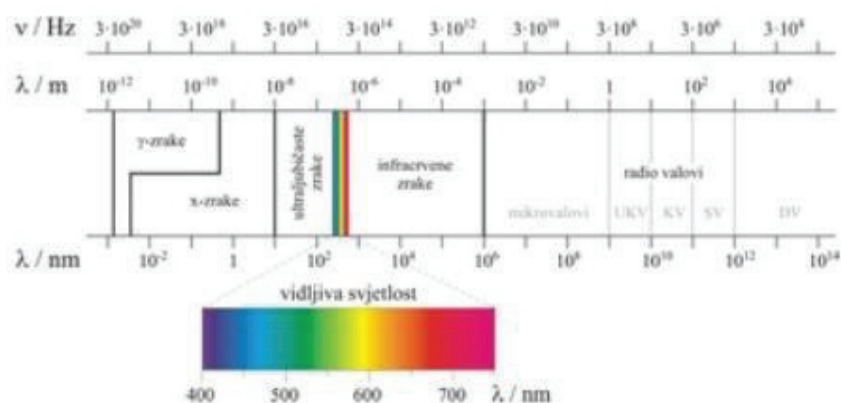


Slika 7. Struktura behenske kiseline

Topljivost ove kiseline u etanolu pri $25^{\circ}C$ iznosi 2.18 mg/mL dok je topljivost u vodi pri istoj temperaturi $0,16 \text{ mg/mL}$. Ovi podaci nam govore da je behenska kiselina vrlo hidrofobna molekula, praktički netopljiva u vodi i relativno neutralna. Koristi se u uljima za podmazivanje i kao usporivač isparavanja otapala u sredstvima za uklanjanje boje. Spontanom organizacijom molekula, odnosno stvaranjem SAM-ova na čvrstim podlogama ova kiselina pruža značajnu mehaničku i kemijsku zaštitu podloge. [24]

2.10. Zračenje

Zračenje je protok energije kroz prostor ili materiju. Ima oblik čestica (npr. alfa i beta čestica) ili elektromagnetskih valova (npr. X zraka, gama zraka te vidljivog i ultraljubičastog (UV) svjetla). Zračenje se može klasificirati kao ionizirajuće ili neionizirajuće ovisno o njegovoj sposobnosti da proizvodi ione u tvari s kojom je u interakciji što ovisi o energiji koju prenosi. Elektromagnetski spektar (slika 8) prikaz je jakosti elektromagnetskoga zračenja kao funkcije njegove frekvencije, odnosno valne duljine. [25]



Slika 8. Elektromagnetski spektar [26]

Neionizirajuće zračenje se odnosi na bilo koju vrstu elektromagnetskog zračenja koje ne posjeduje dovoljno energije po kvantu da izazove ionizaciju - to jest, da ukloni elektron iz atoma ili molekule. Umjesto stvaranja iona pri prolasku kroz tvar, elektromagnetsko zračenje ima dovoljno energije samo za ekscitaciju, odnosno prijelaz elektrona u više energetska stanja. Bliski ultraljubičasti, vidljivi, infracrveni, mikrovalni, radio valovi i niskofrekventni RF (dugi valovi) primjeri su neionizirajućeg zračenja. Većina ionizirajućeg zračenja filtrira se kroz Zemljinu atmosferu. [27]

Ionizirajuće zračenje je pojava prijenosa energije u obliku fotona (kvanta elektromagnetskog zračenja) ili masenih čestica koje imaju dovoljno energije da u međudjelovanju s kemijskom tvari ioniziraju tu tvar. Ovo zračenje je posljedica promjene stanja materije u mikrosvijetu. To su promjene u energiji ili u sastavu atoma ili atomske jezgre, pri čemu se emitiraju fotoni ili druge čestice. U međudjelovanju s tvari dolazi do izmjene energije i izmjene strukture ozračene tvari. Ionizirajuće zračenje se može sastojati od snopa čestica visokih energija (protona, alfa-čestica ili beta-čestica) ili elektromagnetskoga zračenja visoke frekvencije (gama-zračenje, rendgensko zračenje, ultraljubičasto zračenje). [28]

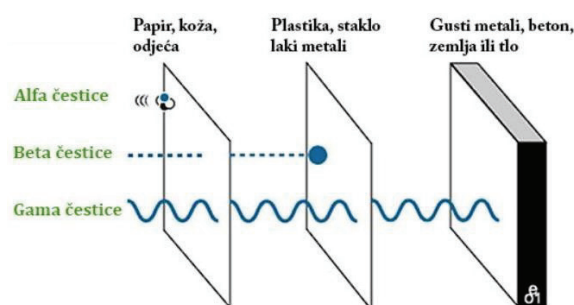
Alfa čestice (α), pozitivno nabijene čestice su jezgre atoma helija-4, nastale spontanom raspadom radioaktivne tvari. Sastoje se od dva protona i dva neutrona. Alfa čestice su relativno spore i teške u usporedbi s drugim oblicima ionizirajućeg zračenja. Čestice putuju brzinom od 5 do 7 % brzine svjetlosti ili 20 000 000 metara u sekundi. [29]

Beta čestice (β) su visokoenergetski, brzi elektroni ili pozitroni emitirani radioaktivnim raspadom atomske jezgre tijekom procesa beta raspada. Beta zračenje ima srednju moć prodora i srednju moć ioniziranja. Većinu beta čestica može zaustaviti nekoliko milimetara aluminija. Budući da se sastoji od nabijenih čestica, ova vrsta zračenja jače ionizira od gama zračenja. Kada prolaze kroz materiju, beta čestice se usporavaju elektromagnetskim međudjelovanjima i mogu emitirati zaključno zračenje X-zraka. [30]

Gama čestice (γ) su fotoni koje emitiraju jezgre nekih radionuklida nakon radioaktivnog raspada. Fotoni gama zraka imaju najveću energiju u EMR spektru, a njihovi valovi imaju najkraću valnu duljinu. Visoka energija gama zraka omogućuje im prolaz kroz mnoge vrste materijala kao što je prikazano na slici 9. Vrlo gusti materijali, poput olova, obično se koriste kao zaštita za usporavanje ili zaustavljanje gama zraka. Tri radionuklida koja se koriste kao izvor gama zračenja su kobalt-60, cezij-137, tehnecij-99 i americij-241. Ionizirajuće gama zračenje koristi se u kemiji materijala kako bi induciralo kemijske reakcije poput polimerizacije, dimerizacije, oligomerizacije, stvrdnjavanja i sl. S tom svrhom je u ovome radu korišteno za umrežavanje prevlaka behenske kiseline.

Neke od primjena kobalta-60 su:

- sterilizacija,
- pasterizacija određene hrane,
- industrijska radiografija. [31]



Slika 9. α -zračenje zaustavlja list papira, β zračenje zaustavlja staklo dok gama zračenje zahtijeva zaštitu gustim materijalom poput olova ili betona [32]

2.11. Radijacijsko umrežavanje

Radijacijsko umrežavanje odnosi se na postupak u kojem se ionizirajuće zračenje gama zrakama ili brzim elektronima koristi za poticanje brzih kemijskih reakcija koje rezultiraju stvaranjem 3D mreža. Ionizirajuće zračenje je homogeno, brzo i ne uključuje upotrebu toksičnih kemikalija te se stoga smatra ekološki prihvatljivim. Umrežavanje učvršćuje prevlake, smanjuje prodor vanjskih molekula, poboljšava mehaničku čvrstoću i kemijsku otpornost, kao i druga funkcionalna svojstva, čineći takve prevlake otpornijima i značajno produžujući njihov vijek trajanja. Primjena zračenja za umrežavanje tankih molekularnih slojeva poput SAM-ova rezultira nastankom polimernih nanoprevlaka koje se koriste kako bi stvorila ili poboljšala svojstva materijala. [33,34]

2.12. Elektrokemijske metode za ispitivanje korozijskih procesa

2.12.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom

Kod elektrokemijskih ispitivanja korozije istosmjernom strujom, upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatske i galvanostatske metode). Potenciostatska metoda temelji se na zadavanju konstantnog potencijala između radne (ispitivane) elektrode i neke referentne elektrode. Također se mjeri i pripadajuća vrijednost 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. Ovim mjerenjem se dobiva krivulja polarizacije struja-napon te se na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju. Na potenciostatskoj polarizaciji osniva se više metoda za određivanje brzine korozije, poput metode Tafelove ekstrapolacije. [35,36]

2.12.1.1. Metoda Tafelove ekstrapolacije

Ova metoda pripada skupini elektrokemijskih tehnika s istosmjernom strujom te je destruktivnog karaktera stoga se može provesti samo jednom. Tafelova ekstrapolacija se temelji na Butler-Volmerovoj jednadžbi koja daje vezu između struje i prenapona:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (17)$$

gdje je:

j – gustoća struje [$A \cdot m^{-2}$],

j_0 – gustoća struje izmjene,

η – prenapon [V],

z – broj izmijenjenih elektrona,

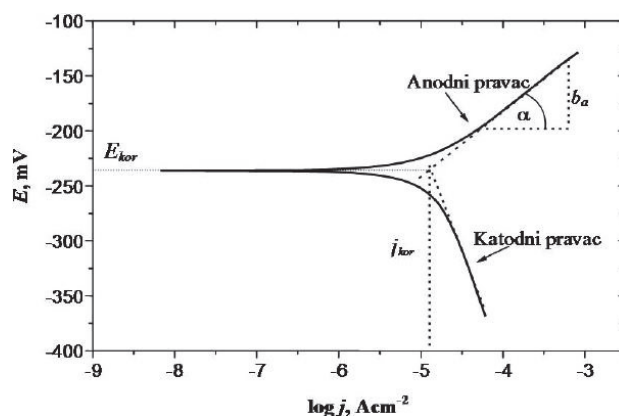
F – Faradayeva konstanta, $F = 9,648 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$,

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

T – termodinamička temperatura [K],

α – koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1)

Tom jednadžbom je opisana ukupna struja koja prolazi kroz granicu faza na kojoj se zbivaju anodna i katodna reakcija, a koje nisu pod difuzijskom kontrolom. Određivanje vrijednosti kod Tafelove ekstrapolacije prikazano je na slici 10. Dobiveni rezultati se prikazuju u polulogaritamskom obliku gdje je na osi x logaritam gustoće struje, a na y osi potencijal. Linearni dijelovi anodnih i katodnih Tafelovih pravaca ekstrapoliraju se te se u njihovom sjecištu određuju vrijednosti korozijskog potencijala i gustoće korozijske struje. Iz tangensa kuta, koji svaki od pravaca zatvara s apscisom, se dobivaju nagibi katodnog i anodnog pravca koji se koriste u proračunu. Brzina korozije se određuje računski iz dobivenih korozijskih parametara, prema Faradayevom zakonu. [37,38]



Slika 10. Određivanje vrijednosti korozivskih parametara metodom Tafelove ekstrapolacije [37]

Korozivska stabilnost se temelji na određivanju korozivskih parametara kojima se karakteriziraju svojstva ispitivanog materijala. Navedeni parametri su korozivski potencijal (E_{kor}), anodni i katodni Tafelovi nagibi (b_a i b_k), polarizacijski otpor (R_p) i gustoća korozivske struje (j_{kor}). Kada je anodni prenapon (η) toliko velik da se katodna struja može zanemariti, Butler - Volmerova jednadžba poprima sljedeći oblik:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (18)$$

Njenim logaritmiranjem ona se linearizira da bi se dobila *Tafelova jednadžba* katodnog, odnosno anodnog pravca:

$$\eta = \frac{2,303 RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 + \frac{-2,303 RT}{zF(1-\alpha)} \log j \quad (19)$$

Navedena jednadžba se može pisati u obliku:

$$\eta = a \pm b \log j \quad (20)$$

Parametri:

$$a_a = \frac{2,303 RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 \quad b_a = \frac{-2,303 RT}{zF(1-\alpha)} \quad (21,22)$$

$$a_k = \frac{2,303 RT}{\alpha zF} \log j_0 \quad b_k = \frac{2,303 RT}{\alpha zF} \quad (23,24)$$

predstavljaju nagib (b_a i b_k) i odsječak (a_a i a_k) anodnog, odnosno katodnog Tafelovog pravca. [37]

2.12.2. Elektrokemijska korozijska ispitivanja izmjeničnom strujom

2.12.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Elektrokemijskim tehnikama s izmjeničnom strujom daje se prednost pri ispitivanju iz razloga što se tijekom ispitivanja ne mijenja stanje površine elektrode i njene okoline, što ove tehnike čini nedestruktivnim. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija se koristi kao praktični alat za istraživanje korozije, zaštitnih prevlaka i učinaka inhibitora korozije. Metoda se temelju na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije. Kod istosmjernih struja otpor je definiran Ohmovim zakonom:

$$E = I \cdot R \quad (25)$$

gdje je:

E – potencijal [V]

I – struja [A]

R – otpor [Ω]

Kod istosmjernih struja je frekvencija jednaka nuli a kod izmjeničnih struja frekvencija je različita od nule, pa je analogna jednadžba:

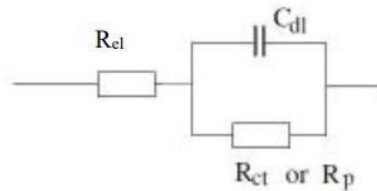
$$E = I \cdot Z \quad (26)$$

gdje je: Z – Faradayska impedancija koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje. [36,39]

Ispitivanja se provode na način da se na elektrodu dovede izmjenično promjenjiv interval male amplitude, sinusoidalnog oblika i širokog opsega frekvencije. Odziv je amplituda i fazni pomak izmjenično promjenjive struje iste frekvencije. Međufazna granica elektroda/elektrolit na kojoj se zbiva elektrokemijska reakcija, analogna je električnom krugu koji se sastoji od kombinacije otpornika i kondenzatora. Prednost te analogije može se iskoristiti upotrebom teorije AC strujnog kruga za karakteriziranje elektrokemijskog sustava u smislu njegova ekvivalentnog električnog kruga. Nedostatak je što se impedancijski spektar dobiven za određeni elektrokemijski sustav može povezati s jednim ili više ekvivalentnih krugova [39,40].

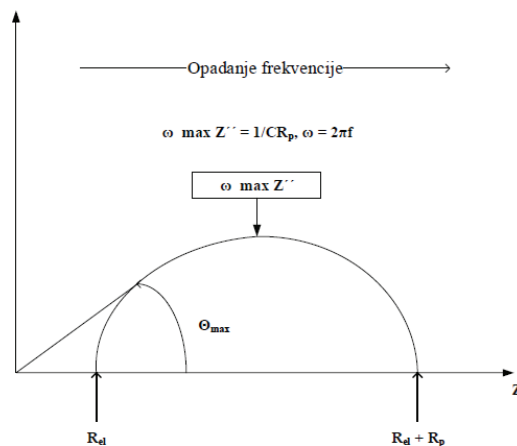
Elektrokemijska impedancija je osnovna karakteristika elektrokemijskog sustava kojeg opisuje. Kako bi se odredila ukupna impedancija u strujnom krugu, potrebno je kombinirati impedancijske vrijednosti pojedinih elemenata. Za opisivanje jednostavne

elektrokemijske ćelije metala u elektrolitu se primjenjuje Randlesov ekvivalentni električni krug. Taj električni krug se sastoji od polarizacijskog naboja R_p ili otpora prijenosa naboja R_{ct} koji je inverzno proporcionalan brzini prijenosa elektrona. C_{dl} je kapacitet dvosloja koji u nekim sustavima može biti stupanj formiranja filma, dok je R_{el} otpor elektrolita. Randlesov ekvivalentni električni krug prikazan je na slici 11. [40,41]



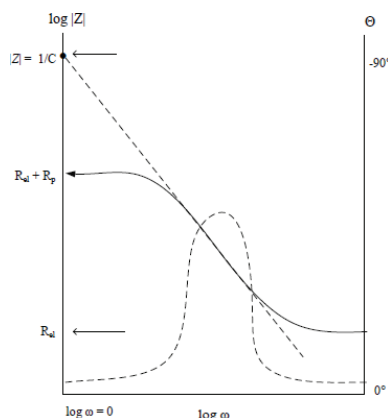
Slika 11. Randlesov ekvivalentni strujni krug [41]

Podaci dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom se prikazuju grafički Nyquistovim i Bodeovim dijagramom. Nyquistov dijagram (slika 12), prikazuje ovisnost imaginarne u odnosu na realnu komponentu impedancije za svaku pobudnu frekvenciju. Nedostatak ove vrste prikaza je što vrijednost frekvencije nije vidljiva. Ono što se može iščitati je da je na najvišim frekvencijama impedancija uvjetovana omskim otporom.



Slika 12. Nyquistov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav [42]

Bodeov dijagram (slika 13) daje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije i faznog kuta o logaritmu frekvencije. Moguće je obuhvatiti širok spektar impedancija i frekvencija što omogućuje logaritamsko mjerilo. Bitno je naglasiti da maksimalne frekvencije u Nyquistovom i Bodeovom dijagramu nisu jednake. [42]



Slika 13. Bodeov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav [42]

2.13. Metode površinske karakterizacije

2.13.1. Raman spektroskopija

Raman spektroskopija je tehnika nedestruktivne kemijske analize koja pruža detaljne informacije o kemijskoj strukturi, fazi i polimorfiji, kristaliničnosti i molekularnim interakcijama. Komplementarna je infracrvenoj spektroskopiji. Zbog izuzetne osjetljivosti može registrirati molekulski sastav uzoraka volumena do jednog kubičnog mikrona. Ova metoda se temelji na interakciji svjetlosti s kemijskim vezama unutar materijala.

U ovoj tehnici molekula raspršuje upadnu svjetlost iz laserskog izvora svjetlosti visokog intenziteta. Većina raspršene svjetlosti iste je valne duljine (ili boje) kao i laserski izvor i ne daje korisne informacije – to se naziva Rayleighovo raspršenje. Međutim, mala količina svjetlosti (obično 0,0000001%) se raspršuje na različitim valnim duljinama (ili bojama), koje ovise o kemijskoj strukturi analita – to se naziva Ramanovo raspršenje.

Ramanov spektar ima nekoliko vrhova, pokazujući intenzitet i položaj valne duljine Ramanove raspršene svjetlosti. Svaki vrh odgovara specifičnoj vibraciji molekularne veze, uključujući pojedinačne veze kao što su C-C, C=C, N-O, C-H itd., i grupe veza kao što je način disanja benzenskog prstena, vibracije polimernog lanca, načini rešetke.

Ramanova spektroskopija istražuje kemijsku strukturu materijala i pruža informacije o:

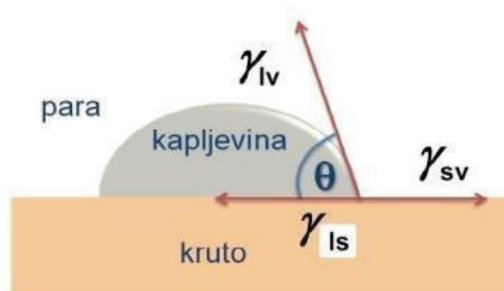
- kemijskoj strukturi i identitetu
- fazi i polimorfizmu
- unutrašnjem naprezanju/deformaciji
- kontaminaciji i nečistoćama

Ramanov spektar je poseban kemijski otisak za određenu molekulu ili materijal i može se koristiti za vrlo brzu identifikaciju materijala ili njegovo razlikovanje od drugih. [43]

2.13.2. Metoda mjerenja kontaktnog kuta

Kontaktni kut je mjera kojom se opisuje kvaliteta močenja (interakcija između krute i tekuće faze) neke čvrste površine. Definira se kao kut koji zatvara tangenta povučena na rub kapi tekućine koja se nalazi na nekoj čvrstoj površini iz trojne točke kontakta triju faza (krute, plinovite i tekuće).

Poboljšanje kvalitete močenja postiže se različitim dodacima u otopini za vlaženje koje smanjuju površinsku napetost tekućine, a time i ukupni sadržaj slobodne površinske energije. Smanjenje površinske napetosti uzrokuje i smanjenje kontaktnog kuta, odnosno što je kontaktni kut manji bolje je močenje. Mjeri se kroz tekućinu, tako da se kapljica razlije po krutoj površini do uspostave ravnotežnog stanja, kao što je prikazano na slici 14. [44]



Slika 14. Određivanje kontaktnog kuta θ [45]

Ovisnost međufaznih energija i ravnotežnog kontaktnog kuta dana je Young-ovom jednadžbom:

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \cos \theta_c = 0 \quad (27)$$

gdje je:

γ_{SG} - slobodna međupovršinska energija krutina-para

γ_{SL} - slobodna međupovršinska energija krutina-tekućina

γ_{LG} - slobodna međupovršinska energija tekućina-para (površinska napetost)

θ_c - ravnotežni kontaktni kut [46]

2.13.3. Kolorimetrija

Kolorimetrija je znanost koja se bavi matematičkim opisom boje na osnovu mjerenja s mjernim uređajima. Kolorimetri omogućuju vizualno uspoređivanje jakosti boja uzoraka poznate i nepoznate koncentracije. Ovom metodom se mjeri valna duljina i intenzitet elektromagnetskog zračenja u vidljivom području spektra. Koristi se za identifikaciju i određivanje koncentracija tvari koje apsorbiraju svjetlost.

CIELAB, ili CIE $L^* a^* b^*$, sustav boja (slika 15) predstavlja kvantitativni odnos boja na tri osi: L^* vrijednost označava svjetlinu, a a^* i b^* su koordinate kromatike. Na dijagramu prostora boja, L^* je predstavljen na okomitoj osi s vrijednostima od 0 (crno) do 100 (bijelo). Vrijednost a^* označava crveno-zelenu komponentu boje, gdje $+ a^*$ (pozitivno) i $- a^*$ (negativno) označavaju crvene odnosno zelene vrijednosti. Žuta i plava komponenta predstavljene su na b^* osi kao $+ b^*$ (pozitivna) odnosno $- b^*$ (negativna) vrijednost. Središte ravnine je neutralno ili akromatsko. Udaljenost od središnje osi predstavlja chroma (C^*) ili zasićenost boje. [47]

ΔE je izmjerena promjena boje od jednog uzorka boje do drugog i računa se prema jednadžbi:

$$\Delta E = [(L_2 - L_1)^2 + (a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2]^{1/2} \quad (28)$$

gdje je:

ΔE – mjera promjene boje

L_2 – veća vrijednost svjetline

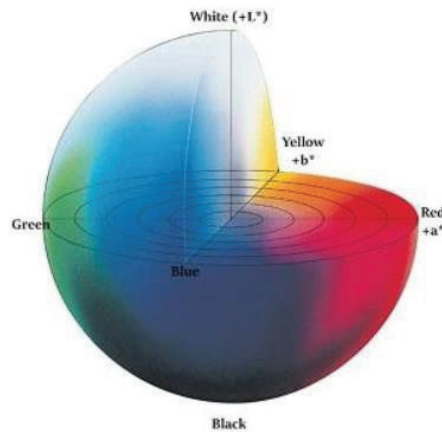
L_1 – manja vrijednost svjetline

a_1 – negativna vrijednost crveno – zelene komponente

a_2 – pozitivna vrijednost crveno – zelene komponente

b_2 - negativna vrijednost žuto – plave komponente

b_1 – pozitivna vrijednost žuto – plave komponente



Slika 15. Spektar boja kolorimetra [48]

2.13.4. Mikroskopija

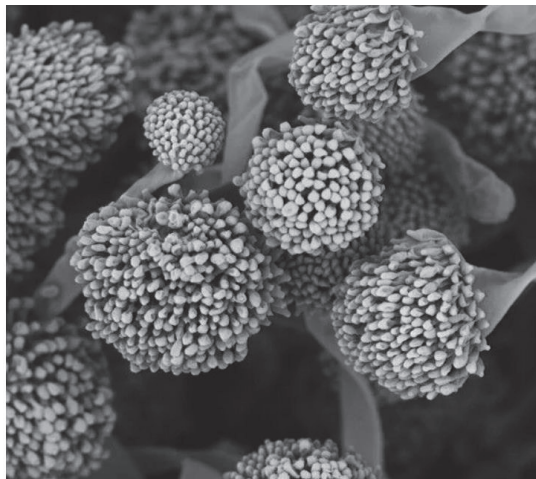
Pretražni elektronski mikroskop (*eng.* SEM) vrsta je elektronskog mikroskopa koji proizvodi slike uzorka skeniranjem površine fokusiranim snopom elektrona. Elektroni u interakciji s atomima u uzorku proizvode različite signale koji sadrže informacije o topografiji površine i sastavu uzorka. Elektronski snop se skenira u rasterskom uzorku skeniranja, a položaj snopa se kombinira s intenzitetom detektiranog signala kako bi se proizvela slika. Sekundarni elektroni koje emitiraju atomi pobuđeni elektronskim snopom detektiraju se pomoću detektora sekundarnih elektrona. Broj sekundarnih elektrona koji se mogu detektirati, a time i intenzitet signala, ovisi, između ostalog, o topografiji uzorka. Neki SEM-ovi mogu postići razlučivosti bolju od 1 nanometra.

Signali koje koristi SEM za proizvodnju slike proizlaze iz interakcija elektronske zrake s atomima na različitim dubinama unutar uzorka. Signal sekundarnih elektrona ima tendenciju da bude visoko lokaliziran na mjestu udara primarne elektronske zrake, što omogućuje prikupljanje slika površine uzorka s rezolucijom ispod 1 nm. Zbog vrlo uskog elektronskog snopa, SEM mikrografovi imaju veliku dubinu polja što daje karakterističan trodimenzionalni izgled koristan za razumijevanje površinske strukture uzorka.

Moguć je širok raspon povećanja, od oko 10 puta do više od 500 000 puta. Slika dobivena SEM-om prikazana je na slici 16. [49,50]

Energetska disperzivna spektroskopija (EDS) popularna je mikroanalitička tehnika koja služi za identifikaciju i kvantificiranje elemenata prisutnih u uzorku. Kada se koristi zajedno sa SEM-om, EDS ima ulogu izrade elementarnih mapa uzoraka. Elementarno mapiranje omogućuje vidljivost uzoraka u boji - područja interesa koja su prije bila nevidljiva mogu odjednom postati jasna, kontaminacija se može uočiti ili se mogu saznati informacije koje mogu pomoći u razvoju razumijevanja povijesti uzorka, uvjeta formiranja i makroskopskih svojstava. EDS radi na principu mjerenja energije i intenziteta rendgenskih zraka koje emitira uzorak kada je izložen elektronskom snopu elektronskog mikroskopa.

Tijekom EDS analize visokoenergetski elektronski snop ulazi u interakciju s atomima uzorka. Ova interakcija uzrokuje izbacivanje elektrona unutarne ljuske atoma stvarajući prazno mjesto elektrona, koje brzo zauzima elektron vanjske ljuske više energije. Kako elektron vanjske ljuske pada na ljusku niže razine, on gubi energiju i taj se višak energije emitira kao X-zrake. X-zrake emitirane tijekom ovog procesa nazivaju se karakterističnim X-zrakama jer su njihove energije jedinstvene za svaki element. Detekcija i mjerenje karakterističnih rendgenskih zraka može se koristiti za određivanje prisutnosti elemenata u uzorku. [51]



Slika 16. Slika snimljena SEM-om [52]

3. Eksperimentalni dio

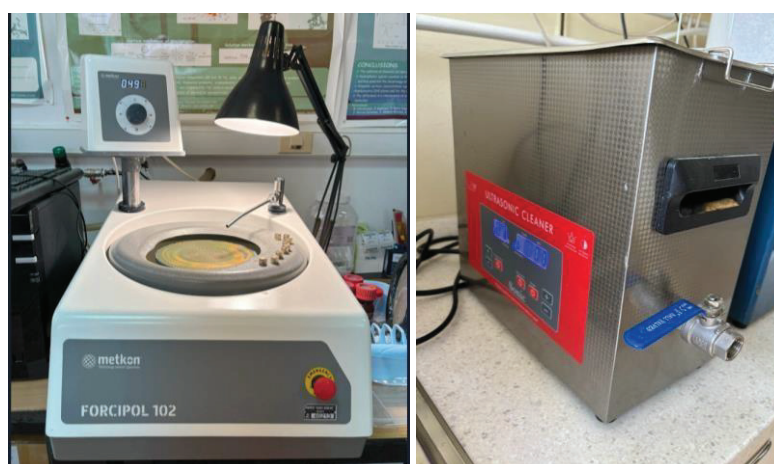
3.1. Priprema uzorka bronce

U istraživanju je korištena bronca RG7 koja je jedna od najčešće dostupnih bakrenih legura. Neke od njezinih karakteristika su: nudi dobre karakteristike rada na suhom, lako se obrađuje, osigurava odgovarajuću otpornost na koroziju te se može meko lemiti. Uobičajeni sastav legure prikazan je u tablici 2. [53]

Tablica 2. Uobičajeni kemijski sastav (težinski %) bronce RG7

| | Cu | Sn | Zn | Pb |
|-----|------|-----|-----|-----|
| min | 81,0 | 5,2 | 2,0 | 5,0 |
| max | 86,0 | 8,0 | 5,0 | 8,0 |

Korišteni uzorci bronce su valjkastog oblika promjera 1,2 cm rezani na diskove debljine oko 1 cm. Prije nanošenja zaštitne prevlake, uzorci su brušeni dijamantnim diskovima gradacija 180-320, 400-600, 800-1000 na uređaju Forcipol 102 (slika 17). Uzorci na kojima je provedeno mjerenje kontaktnog kuta su dodatno polirani sa α -Al₂O₃, veličine čestica 0,1 μ m, kako bi se dobila glatka zrcalna površina. Obradivana je samo jedna strana uzoraka. Nakon poliranja, uzorci su odmašćeni etanolom i stavljeni u ultrazvučnu kupelj na 10 minuta. Zadnji korak koji je uslijedio bio je propuhivanje sintetskim zrakom.



Slika 17. Mehaničko strojno poliranje uzoraka i odmašćivanje u ultrazvučnoj kupelji

3.2. Priprema otopine sintetske kisele kiše

Otopina koja simulira kiselu kišu pripravljena je otapanjem $0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ NaNO}_3$, $0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ i $0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ u redestiliranoj vodi pri čemu je njezin pH bio ~ 8 . Zakiseljavanjem pripravljene otopine s 10 % otopinom H_2SO_4 , pH vrijednost je namještena na 5 te su sva elektrokemijska mjerenja provedena u toj otopini. Korišten je HI 5521 Hanna pH metar za namještanje pH koji je prikazan na slici 18.



Slika 18. Zakiseljavanje otopine kiselih kiša i praćenje pH vrijednosti otopine

3.3. Postupak nanošenja crne patine

Otapanjem 3 g K_2S u 97 g H_2O dobivena je otopina za stvaranje crne patine. Nakon zagrijavanja uzoraka bronce u sušioniku 30 minuta na 80°C , na njih je nanosena otopina pomoću kista s prirodnim vlaknima u 3 sloja. Postupak se ponavljao tri puta. Sa uzoraka crne patine spužvicom su odstranjene sve nečistoće te su uzorci isprani u redestiliranoj vodi. Uzorci bronce prekriveni crnom patinom prikazani su na slici 19.



Slika 19. Uzorci bronce prekriveni crnom patinom

3.4. Postupak nanošenja zelene patine

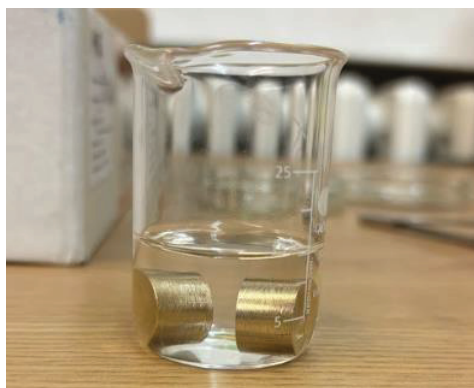
Otapanjem 30 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i 30 g NH_4Cl u 1 L H_2O i razrjeđenjem dobivene otopine u omjeru 1:1 s H_2O dobivena je otopina za stvaranje zelene patine. Uzorci bronce prekriveni crnom patinom zagrijani su u sušioniku 30 minuta na 60°C te se pomoću kista s prirodnim vlaknima nanijela otopina u 3 sloja. Nakon nanošenja otopine uzorci su stavljani u zdjelicu zajedno sa vaticom namočenom vodom na 24 sata (slika 20).



Slika 20. Razvijanje zelene patine

3.5. Priprema otopine behenske kiseline i adsorpcija

Otapanjem 0,3406 g $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$ u 1 L $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ dobivena je otopina behenske kiseline koncentracije $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ koja je korištena za adsorpciju uzoraka. Adsorpcija se provodila u uvjetima sobne temperature te na tamnom i suhom mjestu. Uzorci su poslagani u čašu i razmaknuti jedan od drugoga kako bi adsorpcija bila što učinkovitija (slika 21). Nakon toga je čaša prekrivena parafilmom te stavljena u kutiju na 24 sata.



Slika 21. Proces adsorpcije

Nakon adsorpcije uzorci su ispirani etanolom te ponovno propuhivani sintetskim zrakom. Dio uzoraka je pripremljen za zračenje.

3.6. Priprema uzoraka za zračenje

Uzorci su stavljeni u posudice za zračenje zajedno s vaticom kako se ne bi pomicali (slika 22). Inertna atmosfera je postignuta propuhivanjem s argonom. Na taj način se izbacuje kisik. Doza zračenja potrebna za umrežavanje SAM-a behenske kiseline je ranije određena te su uzorci zračeni s 110 kGy uz brzinu doze od 11,8 kGy/h.



Slika 22. Priprema uzoraka za zračenja

3.7. Provedba elektrokemijskih mjerenja

Elektrokemijska ispitivanja su provedena uz troelektrodni sustav u otopini simulirane kisele kiše (slika 23). Brončani uzorci su postavljeni u držače dizajnirane za prihvat cilindričnih uzoraka, tako da je obrađena strana uzorka izložena elektrolitu. Površina elektrode u kontaktu sa elektrolitom iznosila je 0,5 cm². Kao protuelektroda korištena je platina, a kao referentna zasićena kalomel elektroda (ZKE). Svi potencijali navedeni u radu odnose se prema ZKE potencijalu.



Slika 23. Nosači i troelektrodni sustav za elektrokemijska mjerenja

Elektrode su prije provedbe mjerenja uronjene u otopinu elektrolita u trajanju od 45 minuta, kako bi se sustav stabilizirao. Svako mjerenje provedeno je na najmanje četiri pripravljena uzorka bronce. Provedene su dvije elektrokemijske metode ispitivanja, metoda Tafelove ekstrapolacije i elektrokemijska impedancijska spektroskopija. Mjerenja su izvedena na PalmSens4 potencijostatu/galvanostatu. Metoda Tafelove ekstrapolacije provedena je u rasponu potencijala -150 do 150 mV u odnosu na otvoreni strujni krug (OCP), brzinom polarizacije od 0,166 mV/s. EIS je provedena na korozivskom potencijalu, E_{corr} s rasponom frekvencija 10^{-2} Hz do 10^5 Hz uz amplitudu izmjeničnog signala od 10 mV. Elektrokemijska mjerenja provedena su na svim pripremljenim uzorcima.

3.8. Raman spektroskopija

Snimanje Raman spektra izvedeno je na uređaju LabRAM Horiba HR Raman HR800 (slika 24). Korišten je crveni laser valne duljine 632 nm čija je snaga bila 0,14 mW. Ciklus u atmosferskoj komori trajao je 10 dana. Prvi korak u atmosferskoj komori je bilo UV zračenje čiji je intenzitet iznosio $0,48 \text{ W m}^{-2}$. Cijeli postupak se provodio pri temperaturi od 70°C te je trajao 8 sati. Drugi korak je podrazumijevao 100% kondenzaciju pri temperaturi od 50°C i trajanju 4 sata.



Slika 24. Uređaj LabRAM Horiba HR Raman HR800

3.9. Mjerenje kontaktnog kuta

Za mjerenje kontaktnog kuta korišten je uređaj dataphysics OCA 25 (slika 25). Volumeni kapljica iznosili su 2 μL te je kao kapljevinu korištena voda.



Slika 25. Uređaj dataphysics OCA 25

3.10. Kolorimetrijsko mjerenje

Za kolorimetrijsko mjerenje korišten je uređaj Konica Minolta spektrometar CM-2600d (slika 26). Ovaj uređaj je dizajniran za procjenu boje, sjaja i UV svojstava vrlo malih do velikih uzoraka ravnih površina. [54]



Slika 26. Uređaj Konica Minolta spektrometar CM-2600d [54]

3.11. Mjerenje pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa

Za površinsku karakterizaciju uzorka korišten je Axia ChemiSEM pretražni elektronski mikroskop (slika 27). Ova vrsta mikroskopa za razliku od tradicionalnih SEM uređaja, uvijek prikuplja EDS podatke u pozadini. Koristi jedinstvene algoritme za simultanu obradu SEM i EDS signala, što omogućuje prikaz morfologije i elementarnog sastava uzorka zajedno, u stvarnom vremenu. Elementi u uzorku mogu se uključiti i isključiti, omogućujući da se izolira područja od interesa. Primijenjen je radni napon od 10 kV te su korištena povećanja od 1 000, 5 000 i 10 000 puta. [55]



Slika 27. Axia ChemiSEM

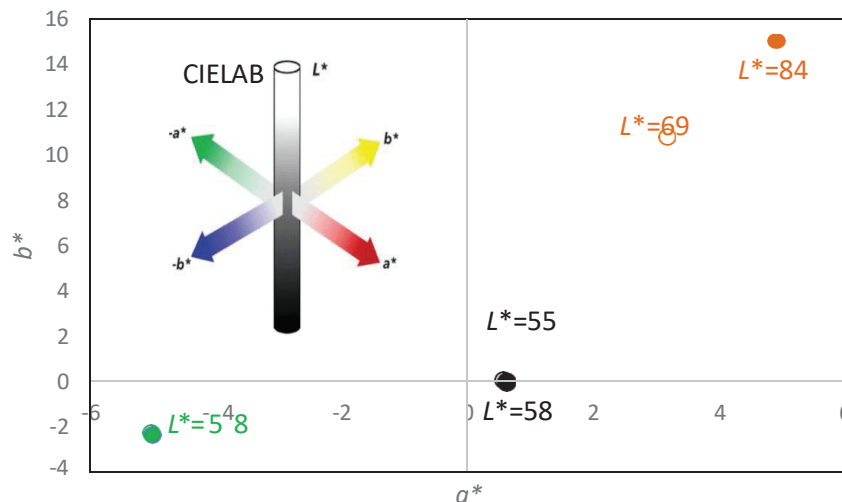
4. Rezultati i rasprava

U ovom radu ispitivana je korozijska zaštita bronce, kao jedne od najčešće korištenih legura za izradu spomenika, samoorganiziranim filmovima behenske kiseline, dodatno umreženim primjenom ionizirajućeg zračenja. Prvi dio rada obuhvaća karakterizaciju pripremljenih patina, crne i zelene, na površini bronce. Drugi dio rada se bavi ispitivanjem ponašanja različitih uzoraka u simuliranim uvjetima atmosferske korozije. Ispitivani su različiti uzorci odmah nakon pripreme te nakon umjetnog starenja izlaganjem zračenju u UV komori.

4.1. Karakterizacija bronce i patina

4.1.1. Kolorimetrijska analiza

Kolorimetrijska mjerenja su provedena na uzorcima čiste bronce i patina kako bi se definirao njihov izgled. Metoda mjerenja boje koja isključuje zrcalnu refleksiju iz mjerenja te se mjeri samo difuzna refleksija naziva se SCE (Specular Component Excluded) metoda. Rezultati ove metode daju procjenu boje koja je u korelaciji s načinom na koji promatrač vidi boju objekta. Metoda koja uključuje zrcalnu refleksiju u mjerenje boje naziva se SCI (Specular Component Included). Rezultati ove metode daju procjenu boje kao mjeru ukupnog izgleda neovisno o površinskim uvjetima. Rezultati mjerenja su prikazani na slici 28.



Slika 28. Kolorimetrijski parametri određeni za čistu broncu (narančasto), crnu (crno) i zelenu (zeleno) patinu. Pune oznake predstavljaju SCI vrijednosti, a prazne oznake predstavljaju SCE vrijednosti.

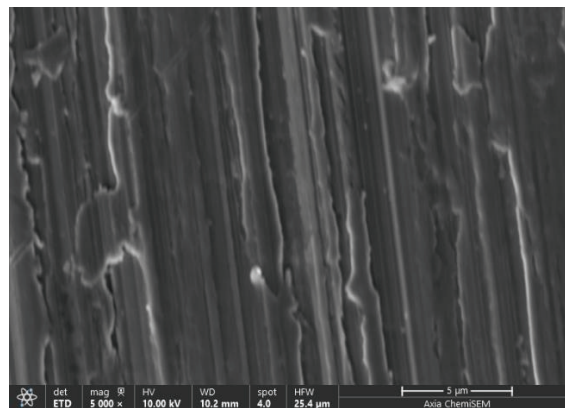
Iz rezultata na slici 28 vidljivo je da očitom razliku između SCI i SCE vrijednosti pokazuje samo čista bronca. Ova razlika je rezultat prisutnosti sjaja kod golog metala, koji nije vidljiv kod patina. Također je vidljivo da u uzorcima čiste bronce prevladavaju očekivano pozitivne vrijednosti a^* i b^* parametara, odnosno crvena i žuta boja koje u kombinaciji daju dobro poznatu narančastu boju čiste bronce.

Kod crne patine vidimo da su vrijednosti a^* i b^* blizu 0, dok je L^* jedini parametar koji je uočljiv. To ukazuje na činjenicu da crna patina nema nikakve druge pigmente.

Zelena patina pak očekivano pokazuje negativnu vrijednost a^* parametra, odnosno zelenu boju.

4.1.2. SEM/EDS analiza

SEM i EDS analize provedene su na različitim uzorcima. Na slici 29 je SEM snimka površine čiste bronce. Na površini bronce su vidljivi tragovi poliranja. U tablici 3 su prikazani rezultati EDS analize na površini bronce.



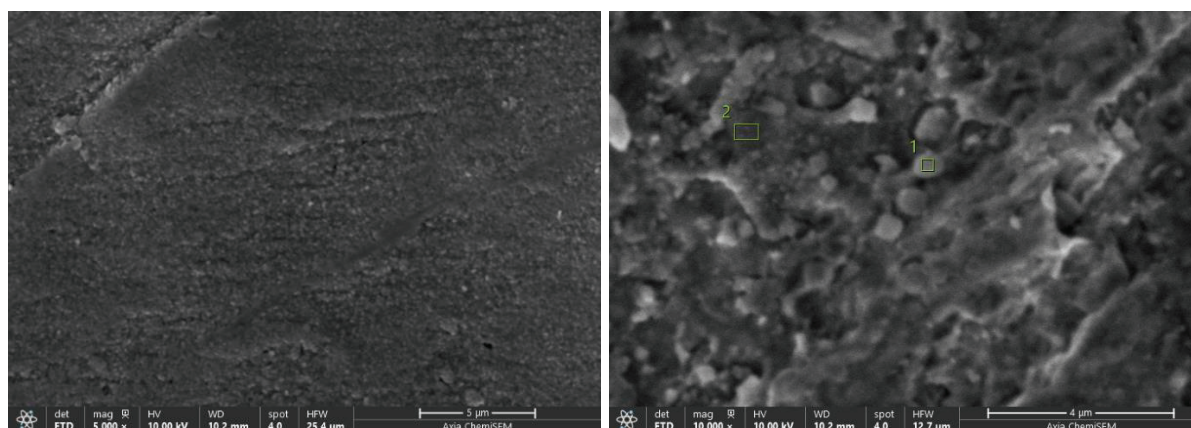
Slika 29. SEM slike uzorka čiste bronce

Tablica 3. Prikaz prisutnih elemenata i njihovih udjela u uzorku čiste bronce

| Element | Težinski % |
|---------|------------|
| Cu | 82,9 |
| Sn | 5,2 |
| Zn | 4,9 |
| Pb | 2,2 |
| C | 3,1 |
| O | 1,6 |
| P | 0,1 |
| Mn | 0,1 |

Uobičajeni sastav RG7 bronce je prikazan u tablici 2. Najznačajniji elementi uz bakar i kositar su cink i olovo. EDS analiza (tablica 3) je pokazala da je očekivano najveći udio od 82,9 % u bronci bakar. Kositar kao drugi najznačajniji element u bronci se nalazi u minimalnoj količini od 5,2 % potrebnoj za RG7 bronzcu u usporedbi s podacima iz tablice 1. Cink sa udjelom od 4,9 % se nalazi maksimalnim udjelom uobičajenim za RG7 bronzcu, dok je olovo s udjelom od 2,2 % prisutno u značajno manjem udjelu nego je uobičajeno.

Na slici 30 su prikazane SEM snimke bronce prekrivene crnom patinom. SEM snimke pokazuju naočigled jednoliko prekrivenu površinu bronce crnom patinom, koja za razliku od čiste bronce nije glatka. EDS analiza površine crne patine je prikazana u tablici 4.



Slika 30. SEM slike uzorka crne patine

Tablica 4. Prikaz prisutnih elemenata i njihovih udjela u uzorku crne patine

| Element | Težinski % |
|---------|------------|
| K | 0,3 |
| Zn | 0,7 |
| Sn | 0,7 |
| C | 3,4 |
| O | 1,6 |
| S | 14,5 |
| Cu | 78,8 |

EDS analiza je pokazala da je u sastavu crne patine uz bakar (78,8 %) najveći udjel sumpora (14,5 %), što je za očekivati s obzirom da je K_2S sol korištena za njezinu pripremu. Još se u crnoj patini nalaze značajne količine kisika (1,6 %) i ugljika (3,4 %) dok se ostali elementi poput kalija, cinka i kositra nalaze u malim količinama.

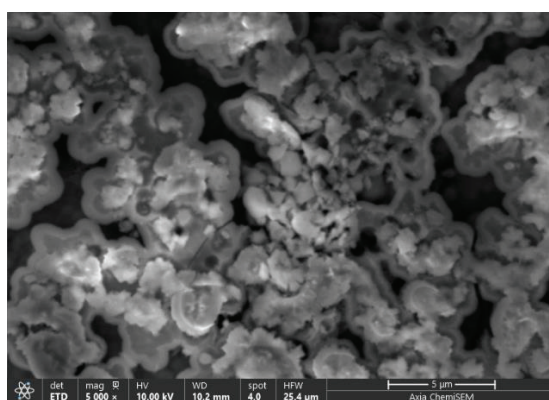
Tablica 5. Prikaz usporedbe prisutnih elemenata i njihovih udjela u uzorku crne patine za regiju 1 i 2

| Element | Udio % | |
|---------|----------|----------|
| | Regija 1 | Regija 2 |
| P | 0,4 | 0,0 |
| S | 1,0 | 4,4 |
| K | 0,4 | 0,5 |
| Zn | 10,1 | 0,0 |
| Sb | 0,1 | 0,0 |
| C | 11,1 | 8,9 |
| O | 42,2 | 31,0 |
| Cu | 28,7 | 51,6 |
| Mo | 0,8 | 0,7 |
| Sn | 5,1 | 2,6 |
| Mn | 0,0 | 0,3 |

Kod boljeg većeg povećanja je primijećeno da ipak postoje dvije regije na crnoj patini i one su označene na desnoj slici 30 (regija 1 i regija 2) koje se razlikuju po sastavu elemenata i samoj strukturi površine. Sastav regija je prikazan u tablici 5. Vidljivo je da je u regiji 1 manji udio bakra (28,7 %) u odnosu na regiju 2 (51,6 %). Također je u regiji 1 veći udio cinka (čak 10,1 %) i kositra (5,1 %), dok u regiji 2 cinka uopće nema, a kositra je duplo manje (2,6 %).

Isto tako je udio kisika znatno veći u regiji 1, dok je udio sumpora značajno veći u regiji 2 (4,4 %). Sve navedeno ukazuje na to da u regiji 1 imamo prisutne cinkove i kositrene okside, dok u regiji 2 prevladavaju sumporni spojevi.

Na slici 31 je prikazana SEM snimka bronce prekrivene zelenom patinom. Iako zelena patina ima vidljivo najsloženiju strukturu pokazalo se da je sastav svugdje sličan. U tablici 6 su prikazani rezultati EDS analize na zelenoj patini. Iz rezultata EDS analize je vidljivo da zelena patina sadrži uz bakar (61,4 %) i kisik (25,5 %), ugljik (3,2 %) i klorid (4,2 %), što ukazuje na prisutnost kloridne i/ili karbonatne patine.



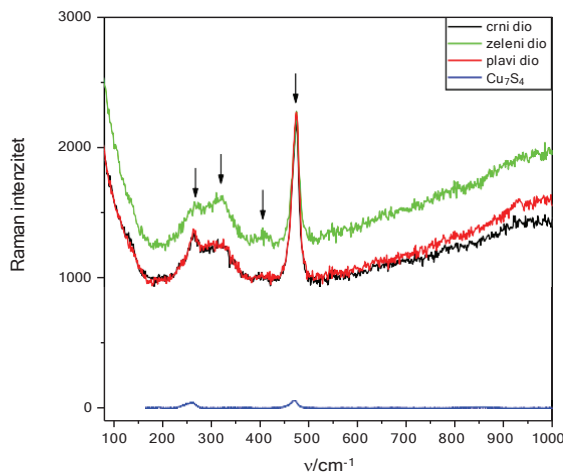
Slika 31. SEM slika uzorka zelene patine

Tablica 6. Prikaz prisutnih elemenata i njihovih udjela u uzorku zelene patine

| Element | Težinski % |
|---------|------------|
| C | 3,2 |
| N | 0,4 |
| S | 0,4 |
| K | 0,2 |
| Mn | 0,4 |
| Co | 1,5 |
| Ni | 0,8 |
| Zn | 1,6 |
| Sn | 0,3 |
| O | 25,5 |
| Cl | 4,2 |
| Cu | 61,4 |

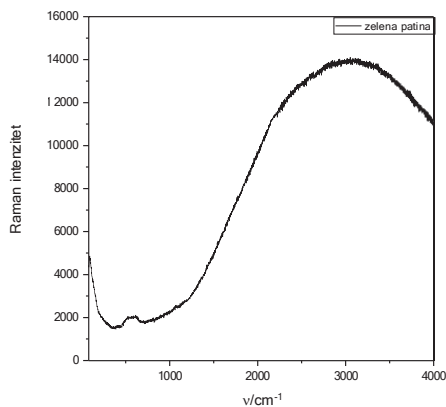
4.1.3. Rezultati dobiveni Raman spektroskopijom

Kako bi se dobio bolji uvid u točne spojeve prisutne na uzorcima, Raman spektroskopija je provedena na uzorcima prekrivenim crnom i zelenom patinom.



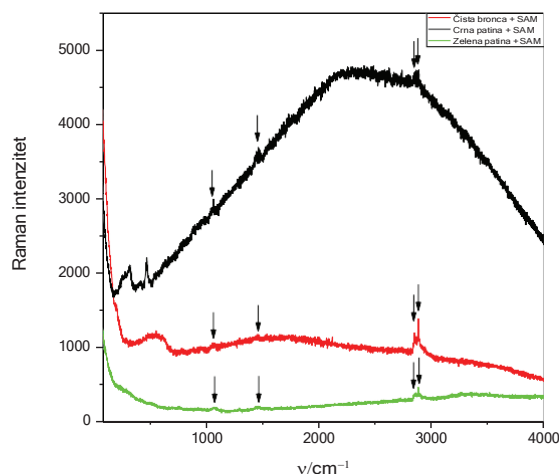
Slika 32. Raman spektri dobiveni na uzorcima bronce prekrivene crnom patinom i referentni spektar anilita (Cu₇S₄)

Tijekom mjerenja Raman spektroskopijom primijećeno je da se na uzorku crne patine zapravo nalaze tri različito pigmentirana mjesta: crno, crveno i zeleno. Raman spektri snimljeni na tim mjestima su prikazani na slici 32. Mjerenja su pokazala da sva tri mjesta u biti imaju isti sastav, odnosno crna patina građena je od minerala anilita (Cu₇S₄). Referentni spektar anilita je također prikazan na slici 32. Snimljeni spektri na patini pokazuju primarni oštar pik na 474,4 cm⁻¹ i manje istaknut pik na 266,4 cm⁻¹ koji se poklapaju s referentnim pikovima anilita.



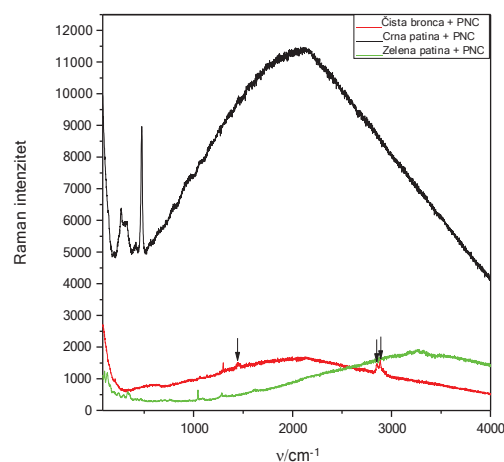
Slika 33. Ramanov spektar za zelenu patinu

Na slici 33 je prikazan Ramanov spektar snimljen na zelenoj patini. Karakteristični pikovi za atakamit vidljivi su na slici 33. Pik na 3430 cm^{-1} označava hidroksilnu skupinu, dok pikovi na $816,8\text{ cm}^{-1}$, 906 cm^{-1} i $972,8\text{ cm}^{-1}$ označavaju Cu–OH i OH skupine. Na $505,9\text{ cm}^{-1}$ se pojavio pik koji pripada O–Cu–O i Cl–Cu–Cl skupinama.



Slika 34. Ramanov spektar za uzorke za SAM-om

Na slici 34 su prikazani Raman spektri snimljeni na čistoj bronci, crnoj i zelenoj patini na kojima je prisutan film SAM-a. Kod Ramanovih spektara uočena su četiri karakteristična pika za sva tri uzorka bronce. Prvi pik kod 1064 cm^{-1} označava područje vibracija vezana za C–C istežanje. Drugi pik kod $1459,7\text{ cm}^{-1}$ označava vibracije vezane za $-\text{CH}_2$ savijanje. Zadnja dva pika, $2848,7\text{ cm}^{-1}$ i $2887,6\text{ cm}^{-1}$, označavaju simetrična i asimetrična istežanja $-\text{CH}_2$ skupine i odgovaraju alifatskom lancu masne kiseline. Svi spektri pokazuju prisutnost alifatskih lanaca, odnosno prisutnost behenske kiseline na površini.



Slika 35. Ramanov spektar za uzorke za PNC-om

Na slici 35 prikazani su Raman spektri snimljeni na čistoj bronci, crnoj i zelenoj patini prekrivenim s PNC-om. Uočeno je da se za uzorak čiste bronce prekriven PNC-om javljaju isti pikovi kao i za uzorak čiste bronce prekriven SAM-om, što ukazuje na prisutnost behenske kiseline i nakon zračenja, odnosno pokazuje da filmovi nisu degradirani. Na uzorku crne patine primijećeni su pikovi na $407,1\text{ cm}^{-1}$ i $475,2\text{ cm}^{-1}$ koji označavaju prisutnost anilina. Također su prisutne i valne duljine $2848,7\text{ cm}^{-1}$ i $2887,6\text{ cm}^{-1}$ koje označavaju simetrična i asimetrična istezanja $-\text{CH}_2$ skupine i odgovaraju alifatskom lancu masne kiseline, što ponovo pokazuje prisutnost filmova behenske kiseline. Uzorak zelene patine ima najsloženiju strukturu i u njezinom spektru primijećeni su novi „skriveni pikovi“ koji se pojavljuju samo na uzorcima zelene patine prekrivene PNC-om. Ovi novi pikovi bi mogli ukazivati na degradaciju prevlaka što će trebati potvrditi drugim tehnikama.

4.1.4. Rezultati dobiveni mjerenjem kontaktnog kuta

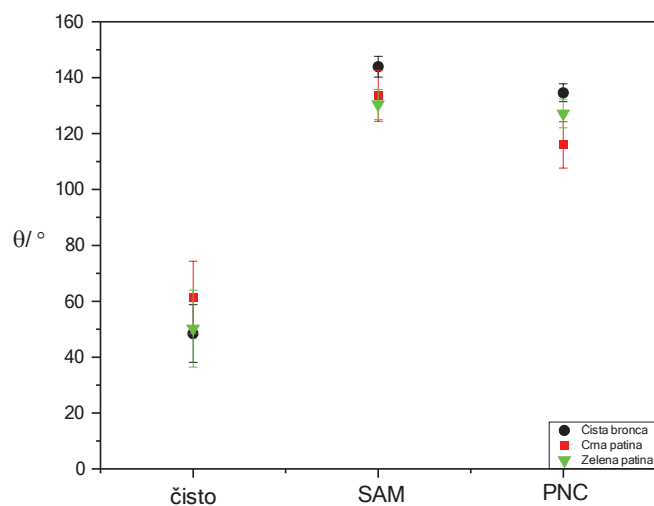
Hidrofobnost površine ispitivanih uzoraka određena je mjerenjem kontaktnog kuta. Srednje vrijednosti kontaktnih kutova uz odstupanja su prikazani u tablici 7. Na slici 36 prikazana je promjena kontaktnog kuta kada imamo čisti uzorak, uzorak prekriven SAM-om i uzorak nakon umrežavanja.

Tablica 7. Srednje vrijednosti kontaktnih kutova za čistu broncu, crnu i zelenu patinu

| | Kontaktni kut | | Kontaktni kut | | Kontaktni kut |
|---------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|
| Čista bronca | $61,37 \pm 12,95^\circ$ | Čista bronca + SAM | $133,51 \pm 9,15^\circ$ | Čista bronca + PNC | $115,96 \pm 8,31^\circ$ |
| Crna patina | $48,41 \pm 10,31^\circ$ | Crna patina + SAM | $143,96 \pm 3,71^\circ$ | Crna patina + PNC | $134,58 \pm 3,20^\circ$ |
| Zelena patina | $50,18 \pm 13,78^\circ$ | Zelena patina + SAM | $130,41 \pm 5,41^\circ$ | Zelena patina + PNC | $127,16 \pm 5,13^\circ$ |

Iz tablice 7 je vidljivo da čista bronca ima hidrofobniju površinu od crne i zelenu patine, s obzirom na najveći kontaktni kut kod nje. Prisutnost patina na površini bronce smanjuje hidrofobnost površine i čini je hidrofilnijom.

Najhidrofobniju površinu pak pokazuje crna patina kada je prekrivena SAM-om u odnosu na zelenu patinu i čistu broncu koje su također prekrivene SAM-om. Razlog tomu je kombinacija veće površinske hrapavosti patine i interakcije hidrofobnih SAM-ova sa hrapavom površinom. Najhidrofobniju površinu također ima i crna patina prekrivena PNC-om u odnosu na zelenu patinu i čistu broncu koje su također prekrivene PNC-om. Nakon zračenja svi kontaktni kutovi se djelomično smanje.



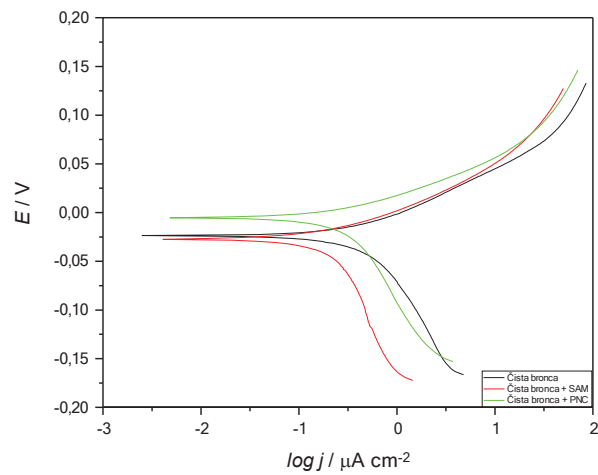
Slika 36. Prikaz promjene kontaktnog kuta

4.2. Elektrokemijska ispitivanja ponašanja ispitivanih prevlaka u simuliranim atmosferskim uvjetima

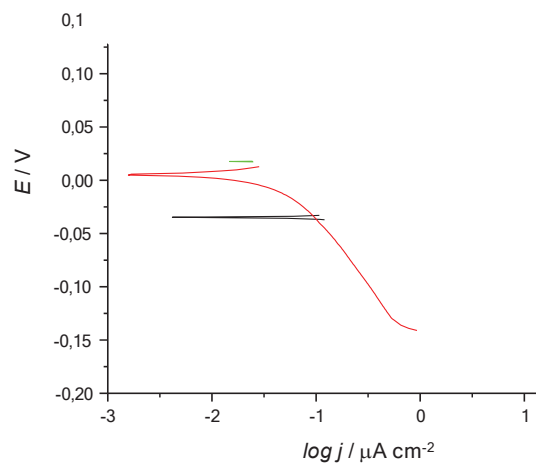
Elektrokemijska ispitivanja su provedena na uzorcima čiste bronce, crne i zelene patine. Ispitivani su nezaštićeni uzorci te uzorci zaštićeni SAM-om i PNC-om. Mjerenja su rađena na novim uzorcima te na uzorcima koji su umjetno starenj u UV komori. Uzorci su izlagani u UV komori s lampama UVB-313 i QFS-40 u uvjetima zračenja od 0,4 W/m², kod 50°C tijekom 4 h te uz kondenzaciju od 100 % pri 50°C tijekom 4h, s ciklusima od 72h.

4.2.1. Ispitivanja uzoraka metodom Tafelove ekstrapolacije

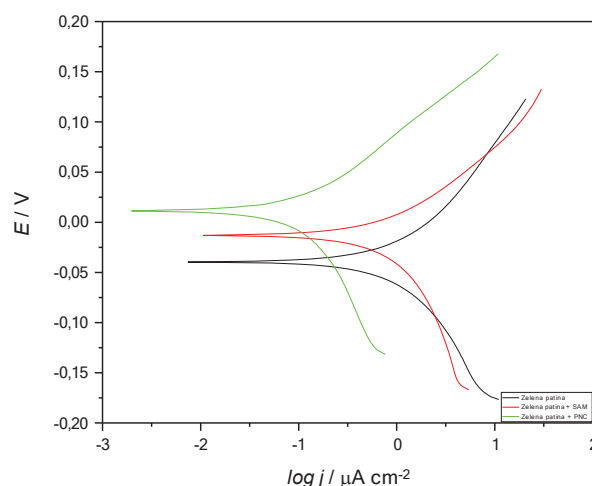
Polarizacijske krivulje za nove uzorke koji nisu umjetno starenj prikazane su na slikama 37, 38 i 39. Vrijednosti korozivskih parametara dobivenih metodom Tafelove ekstrapolacije za uzorke prikazani su u tablicama 8., 9. i 10.



Slika 37. Polarizacijske krivulje dobivene u otopini sintetske kisele kiše za uzorke čiste bronce



Slika 38. Polarizacijske krivulje dobivene u otopini sintetske kisele kiše za uzorke crne patine



Slika 39. Polarizacijske krivulje dobivene u otopini sintetske kisele kiše za uzorke zelene patine

Smanjenje gustoće struje upućuje na mogućnost prevlake da pruži zaštitna svojstva metalu. Iz grafova na slikama 37 - 39 vidljivo je da sama prisutnost masne kiseline na površini pomiče krivulje u smjeru manjih gustoća struja na svim uzorcima. Dok kod čiste bronce i crne patine neozračeni SAM pokazuje veći pomak, kod zelene patine vidljivo je da je pomak ozračene krivulje najveći.

Tablica 8. Vrijednosti korozivskih parametara dobivenih metodom Tafelove ekstrapolacije za čistu broncu

| | $b_a / \text{mV dec}^{-1}$ | $b_k / \text{mV dec}^{-1}$ | E_{corr} / mV | $R_p / \text{k}\Omega$ | $j_{corr} / \mu\text{A cm}^{-2}$ |
|-----|----------------------------|----------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------------|
| BR | $37,00 \pm 10,68$ | $152,00 \pm 46,65$ | $-29,00 \pm 6,98$ | $19,43 \pm 9,92$ | $1,48 \pm 0,60$ |
| SAM | $44,50 \pm 7,87$ | $251,00 \pm 184,65$ | $-23,00 \pm 10,33$ | $61,69 \pm 24,02$ | $0,59 \pm 0,28$ |
| PNC | $45,40 \pm 4,72$ | $200,00 \pm 30,15$ | $-13,20 \pm 4,97$ | $36,07 \pm 19,00$ | $1,10 \pm 0,53$ |

Tablica 9. Vrijednosti korozivskih parametara dobivenih metodom Tafelove ekstrapolacije za crnu patinu

| | $b_a / \text{mV dec}^{-1}$ | $b_k / \text{mV dec}^{-1}$ | E_{corr} / mV | $R_p / \text{k}\Omega$ | $j_{corr} / \mu\text{A cm}^{-2}$ |
|-----|----------------------------|----------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------------|
| BR | $61,00 \pm 9,90$ | $156,60 \pm 33,98$ | $-31,60 \pm 8,91$ | $20,44 \pm 5,32$ | $1,94 \pm 0,52$ |
| SAM | $62,80 \pm 32,54$ | $97,80 \pm 34,23$ | $-11,60 \pm 19,31$ | $926,14 \pm 772,18$ | $0,06 \pm 0,07$ |
| PNC | $52,83 \pm 6,77$ | $177,00 \pm 33,44$ | $8,00 \pm 7,40$ | $27,26 \pm 12,77$ | $1,60 \pm 0,83$ |

Tablica 10. Vrijednosti korozivskih parametara dobivenih metodom Tafelove ekstrapolacije za zelenu patinu

| | $b_a / \text{mV dec}^{-1}$ | $b_k / \text{mV dec}^{-1}$ | E_{corr} / mV | $R_p / \text{k}\Omega$ | $j_{corr} / \mu\text{A cm}^{-2}$ |
|-----|----------------------------|----------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------------|
| BR | $132,80 \pm 23,55$ | $165,40 \pm 12,66$ | $-37,00 \pm 12,65$ | $2577,73 \pm 5703,25$ | $1,82 \pm 1,05$ |
| SAM | $97,20 \pm 10,83$ | $194,40 \pm 16,16$ | $-8,60 \pm 7,70$ | $50,88 \pm 24,94$ | $1,32 \pm 0,57$ |
| PNC | $75,50 \pm 17,03$ | $131,33 \pm 58,12$ | $-7,67 \pm 20,05$ | $75,64 \pm 73,70$ | $0,80 \pm 0,46$ |

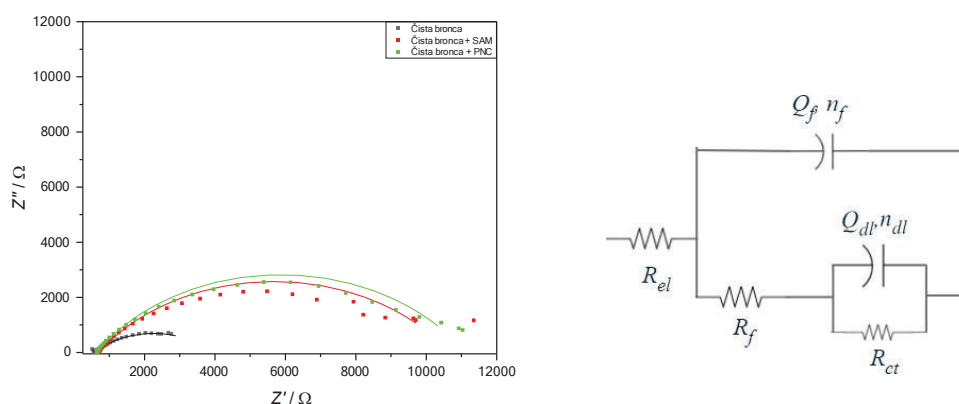
Korozivski parametri određeni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije su prikazani u tablicama 8 - 10. Isti trend smanjenja vrijednosti gustoća struja koji je vidljiv iz prethodnih grafova prate i rezultati ekstrapolacije. Naime, na svim uzorcima u prisutnosti SAM-a dolazi do smanjenja gustoće korozivske struje. To smanjenje je posebno izraženo kod crne patine gdje se gustoća korozivske struje smanji sa $1,94 \mu\text{A cm}^{-2}$ na $0,06 \mu\text{A cm}^{-2}$ (tablica 9) u prisutnosti SAM-a. Nakon zračenja gustoća korozivske struje se povećava u slučaju čiste bronce i crne patine, dok kod zelene patine dolazi do dodatnog smanjenja. Ovi rezultati upućuju na to da ozračene prevlake ne pružaju povećanje kratkoročne zaštite kod bronce i crne patine, ali pružaju bolju kratkoročnu zaštitu zelenoj patini. U tom slučaju PNC smanjuje mogućnost prodora korozivnih agenasa poput vode i soli do osnovnog materijala. Također, PNC može djelovati kao pasivacijski sloj koji smanjuje brzinu oksidacije metala ispod prevlaka što dodatno smanjuje mogućnost elektrokemijskih reakcija koje vode do korozije.

4.2.2. Rezultati ispitivanja EIS metodom

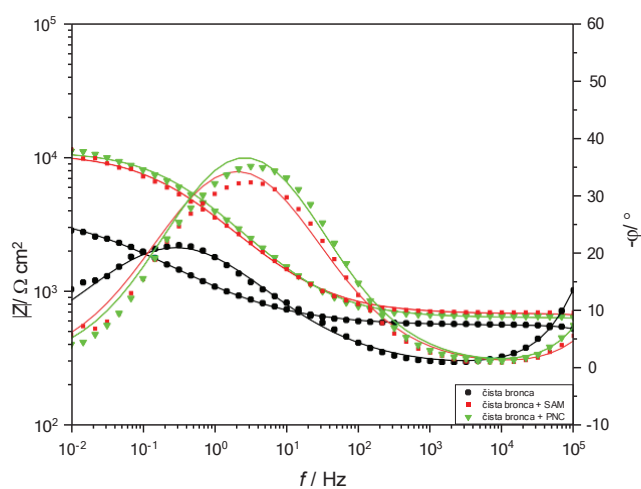
Kako bi se dobio bolji uvid u ponašanje ispitivanih prevlaka u urbanim uvjetima provedena su ispitivanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS). Snimljeni impedancijski spektri za friško pripravljene uzorke čiste bronce, crne i zelene patine prikazani su na slikama 40 - 47 u Nyquistovom i Bodeovom prikazu. Impedancijski spektri su modelirani prema odgovarajućim modelima prikazanim na slikama uz odgovarajuće Nyquistove dijagrame te su određene vrijednosti impedancijskih parametara koje su prikazane u tablicama 11., 12. i 13.

U istim tablicama su prikazani i podaci nakon modeliranja EIS spektara dobivenih nakon izlaganja različitih uzoraka UV komori. Naime, skulpture izložene urbanim atmosferama su također izložene UV zračenju koje postepeno degradira prevlake te ova ispitivanja pružaju uvid u stabilnost prevlaka u uvjetima urbane atmosfere.

Crte na grafovima predstavljaju podatke dobivene modeliranjem prema odgovarajućem modelu, dok simboli predstavljaju eksperimentalno dobivene podatke.



Slika 40. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za čistu broncu (simboli –eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni modeliranjem) i $2RQ$ ekvivalentni električni krug korišten za modeliranje impedancijskih spektara.



Slika 41. Bodeovi dijagrami impedancijskih krivulja za čistu broncu (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni modeliranjem)

Veličina polukruga u Nyquistovom dijagramu ukazuje na ukupni otpor u sustavu prema korozivnom djelovanju okoliša kojem je izložena površina metala, odnosno što je veći polukrug, to je veći otpor koji sustav pruža. Iz Nyquistovog dijagrama na slici 40 vidimo da je većina polukruga najmanja za netretiranu broncu. Značajno je veća kad je SAM prisutan na površini te je najveća u slučaju kada je prevlaka umrežena. Bodeov prikaz (slika 41) ukazuje na isti trend, gdje vidimo da je apsolutna impedancija u sustavu najveća za PNC prevlaku.

Za modeliranje EIS spektara uzoraka čiste bronce korišten je $2RQ$ ekvivalentni električni krug prikazan na slici 40, koji se sastoji od parova $R_f - Q_f$ i $R_{ct} - Q_{dl}$. Prvi par opisuje vremensku konstantu opaženu na visokim frekvencijama, gdje R_f odgovara otporu filma koji pokriva površinu, a Q_f je konstantno fazni element povezan s dielektričnim svojstvima ovog filma. Drugi par predstavlja korozivnu reakciju na međufazi metalna podloga/otopina, gdje je R_{ct} otpor prijenosu naboja, a Q_{dl} je konstantno fazni element koji predstavlja kapacitet elektrokemijskog dvosloja. R_{el} predstavlja otpor elektrolita između radne i referentne elektrode. Rezultati modeliranja EIS spektra su prikazani u tablici 11.

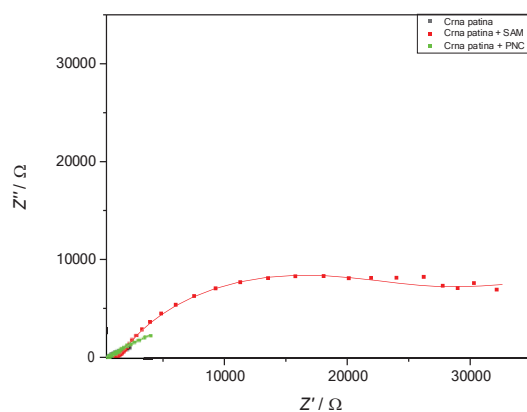
Tablica 11. Prikaz vrijednosti impedancijskih parametara za čistu broncu prije i nakon izlaganja u UV komori

| | CPE_f Ss^n/cm^2 | n_f | R_f Ωcm^2 | CPE_{dl} , Ss^n/cm^2 | n_{dl} | R_{ct} Ωcm^2 |
|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------|------------------------------|---------------------------------|-----------------|------------------------------|
| BR | $(1,17 \pm 0,65) \cdot 10^{-9}$ | $1,00 \pm 0,00$ | $(4,22 \pm 0,70) \cdot 10^2$ | $(7,23 \pm 0,19) \cdot 10^{-4}$ | $0,52 \pm 0,03$ | $(3,40 \pm 0,05) \cdot 10^3$ |
| SAM | $(1,53 \pm 0,61) \cdot 10^{-9}$ | $0,97 \pm 0,04$ | $(3,58 \pm 1,26) \cdot 10^2$ | $(5,48 \pm 0,26) \cdot 10^{-4}$ | $0,63 \pm 0,02$ | $(1,63 \pm 0,62) \cdot 10^4$ |
| PNC | $(3,02 \pm 0,03) \cdot 10^{-10}$ | $1,00 \pm 0,00$ | $(6,45 \pm 0,26) \cdot 10^2$ | $(9,99 \pm 0,28) \cdot 10^{-5}$ | $0,62 \pm 0,00$ | $(6,85 \pm 3,16) \cdot 10^3$ |
| Nakon izlaganja UV komori: | | | | | | |
| BR | $(2,68 \pm 0,00) \cdot 10^{-5}$ | $0,86 \pm 0,00$ | $(1,19 \pm 0,00) \cdot 10^4$ | $(0,82 \pm 0,00) \cdot 10^{-3}$ | $0,67 \pm 0,00$ | $(2,06 \pm 0,00) \cdot 10^4$ |
| SAM | $(3,68 \pm 1,35) \cdot 10^{-5}$ | $0,80 \pm 0,03$ | $(5,43 \pm 4,01) \cdot 10^3$ | $(1,46 \pm 0,57) \cdot 10^{-4}$ | $0,71 \pm 0,03$ | $(7,66 \pm 5,50) \cdot 10^3$ |
| PNC | $(4,59 \pm 7,09) \cdot 10^{-7}$ | $0,63 \pm 0,11$ | $(5,27 \pm 1,31) \cdot 10^2$ | $(1,11 \pm 0,32) \cdot 10^{-4}$ | $0,64 \pm 0,02$ | $(4,92 \pm 0,79) \cdot 10^3$ |

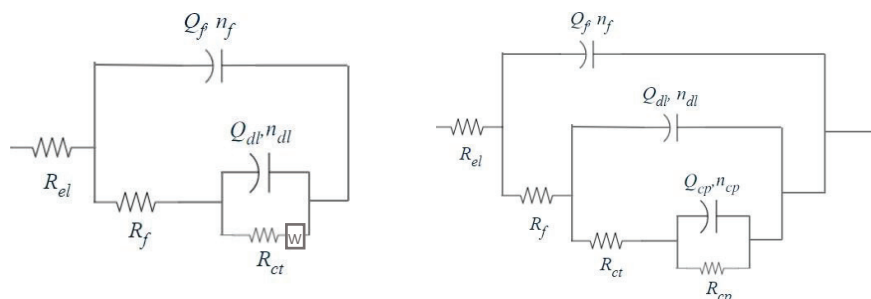
Iz podataka prikazanih u tablici 11 vidimo da u slučaju bronce koja nije izlagana UV komori i SAM i PNC pružaju veći otpor prijenosu naboja, dok je otpor filma najveći kod PNC-a. Također su oba konstantno fazna elementa najmanja u slučaju PNC-a što ukazuje na veću stabilnost prevlake.

Nakon izlaganja UV komori otpori su najveći kod čiste bronce, nešto manji kod SAM-a i najmanji kod PNC-a. Ako uzmemo u obzir da je CPE_f najmanji kod PNC-a onda možemo zaključiti da su veći otpori povezani zapravo s porastom korozivskih produkata na površini bronce, a ne sa zaštitnim svojstvima prevlaka. Ovi rezultati su pokazali da PNC prevlaka najbolje štiti čistu broncu.

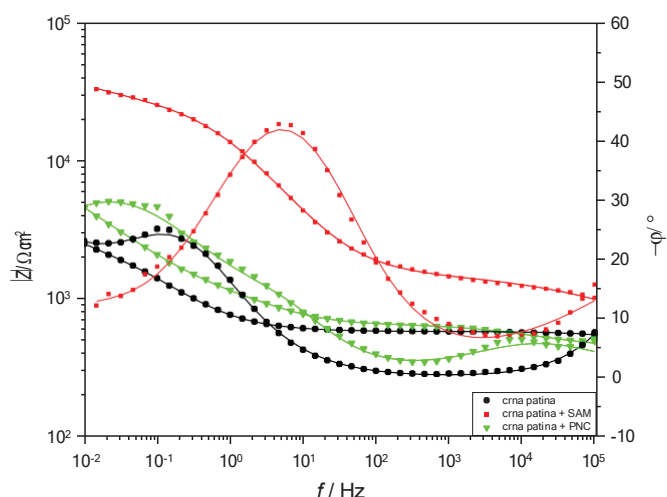
Na slikama 42 - 44 su prikazani Nyquistov i Bodeov prikaz za uzorke crne patine te pripadajući ekvivalentni električni krugovi koji su korišteni za modeliranje impedancijskih spektara. U slučaju crne patine najveću apsolutnu impedanciju pokazuje uzorak pokriven SAM-om. Za modeliranje EIS spektara uzorka nezaštićene crne patine korišten je $2RQW$ ekvivalentni električni krug (slika 43 lijevo) koji posjeduje uz $2RQ$ -a Warburgov element (W) koji predstavlja difuzijski proces u sustavu. Za modeliranje crne patine sa prevlakama korišten je pak $3RQ$ ekvivalentni električni krug (slika 43 desno) kod kojeg dodatna vremenska konstanta, koja se javlja pri niskim frekvencijama, predstavlja otpor sloja reaktivnih korozijskih produkata (R_{cp}) i njihov kapacitet (Q_{cp}), odnosno predstavlja sloj patine koji se nalazi na površini, a stabiliziran je prevlakom.



Slika 42. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za crnu patinu (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni modeliranjem)



Slika 43. $2RQW$ (lijevo) i $3RQ$ (desno) ekvivalentni električni krugovi korišteni za analizu impedancijskih spektara za crnu patinu



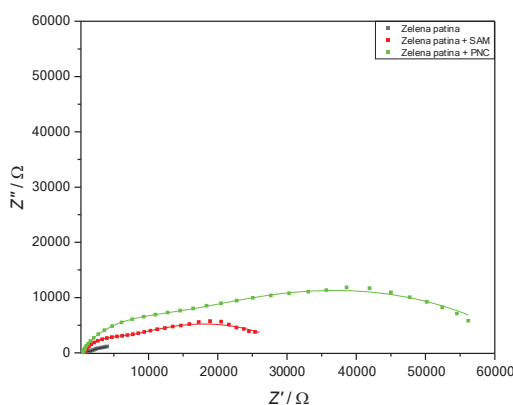
Slika 44. Bodeovi dijagrami impedancijskih krivulja za crnu patinu (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni modeliranjem)

Rezultati modeliranja impedancijskih spektara snimljenih na crnoj patini prije i nakon izlaganja UV zračenju su prikazani u tablici 12. Iz rezultata je vidljivo da crna patina pokazuje difuzna svojstva na što ukazuje prisutnost Warburgovog elementa. Nakon nanošenja SAM-a, odnosno PNC-a na površinu difuzna svojstva se više ne vide, što se može povezati sa povećanjem hidrofobnosti ranije primjećenom. Otpor koji je povezan sa stabilnim i zaštićenim filmom na površini ima određenu stabilnost koja se vidi iz otpora koji pokazuju slične vrijednosti kod SAM-a i PNC-a. S druge strane, R_f i R_{ct} pokazuju nešto manje otpore nakon zračenja u usporedbi sa SAM-om što pokazuje da se zračenjem djelomično smanjuju zaštitna svojstva prevlaka. Nakon izlaganja UV komori očito dolazi do degradacije filmova jer je u svim slučajevima vidljiva pojava difuzije.

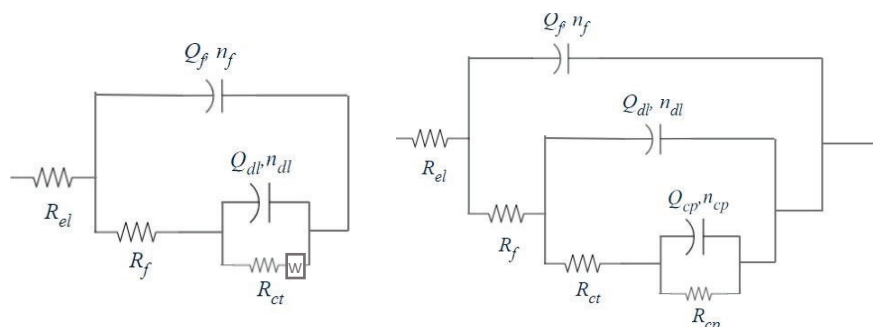
Tablica 12. Prikaz vrijednosti impedancijskih parametara za crnu patinu prije i nakon izlaganja u UV komori

| | CPE_{if} Ss^n/cm^2 | n_f | R_f Ωcm^2 | CPE_{dl} Ss^n/cm^2 | n_{dl} | R_{ct} Ωcm^2 | CPE_{cp} Ss^n/cm^2 | n_{cp} | R_{cp} Ωcm^2 | W Ss^5/cm^2 |
|-----------------------------------|---------------------------------|-----------------|------------------------------|---------------------------------|-----------------|------------------------------|---------------------------------|-----------------|------------------------------|---------------------------------|
| BR | $(4,19 \pm 2,91) \cdot 10^{-9}$ | $0,84 \pm 0,04$ | $(5,78 \pm 0,04) \cdot 10^2$ | $(8,98 \pm 0,89) \cdot 10^{-4}$ | $0,69 \pm 0,14$ | $(2,22 \pm 0,51) \cdot 10^3$ | - | - | - | $(3,96 \pm 0,36) \cdot 10^{-3}$ |
| SAM | $(2,65 \pm 0,25) \cdot 10^{-9}$ | $0,50 \pm 0,03$ | $(1,36 \pm 0,26) \cdot 10^3$ | $(9,55 \pm 5,58) \cdot 10^{-6}$ | $0,68 \pm 0,05$ | $(4,49 \pm 2,60) \cdot 10^4$ | $(1,49 \pm 1,72) \cdot 10^{-4}$ | $0,56 \pm 0,07$ | $(1,02 \pm 9,83) \cdot 10^4$ | - |
| PNC | $(5,66 \pm 2,96) \cdot 10^{-9}$ | $0,51 \pm 0,10$ | $(2,43 \pm 1,47) \cdot 10^2$ | $(3,53 \pm 2,77) \cdot 10^{-4}$ | $0,69 \pm 0,20$ | $(2,34 \pm 3,59) \cdot 10^3$ | $(1,13 \pm 1,22) \cdot 10^{-3}$ | $0,74 \pm 0,25$ | $(3,26 \pm 4,18) \cdot 10^4$ | - |
| Nakon izlaganja UV komori: | | | | | | | | | | |
| BR | $(4,86 \pm 2,80) \cdot 10^{-5}$ | $0,50 \pm 0,23$ | $(9,82 \pm 8,52) \cdot 10^2$ | $(2,39 \pm 2,26) \cdot 10^{-5}$ | $0,61 \pm 0,23$ | $(9,05 \pm 0,13) \cdot 10^3$ | - | - | - | $(8,44 \pm 1,06) \cdot 10^{-4}$ |
| SAM | $(7,16 \pm 4,24) \cdot 10^{-5}$ | $0,68 \pm 0,06$ | $(3,89 \pm 1,66) \cdot 10^3$ | $(4,67 \pm 1,83) \cdot 10^{-4}$ | $0,79 \pm 0,08$ | $(3,49 \pm 7,40) \cdot 10^3$ | - | - | - | $(1,26 \pm 1,06) \cdot 10^{-3}$ |
| PNC | $(3,38 \pm 5,30) \cdot 10^{-9}$ | $0,92 \pm 0,08$ | $(5,94 \pm 0,75) \cdot 10^2$ | $(5,89 \pm 1,68) \cdot 10^{-5}$ | $0,67 \pm 0,05$ | $(1,16 \pm 0,83) \cdot 10^3$ | | | | $(1,66 \pm 2,25) \cdot 10^{-3}$ |

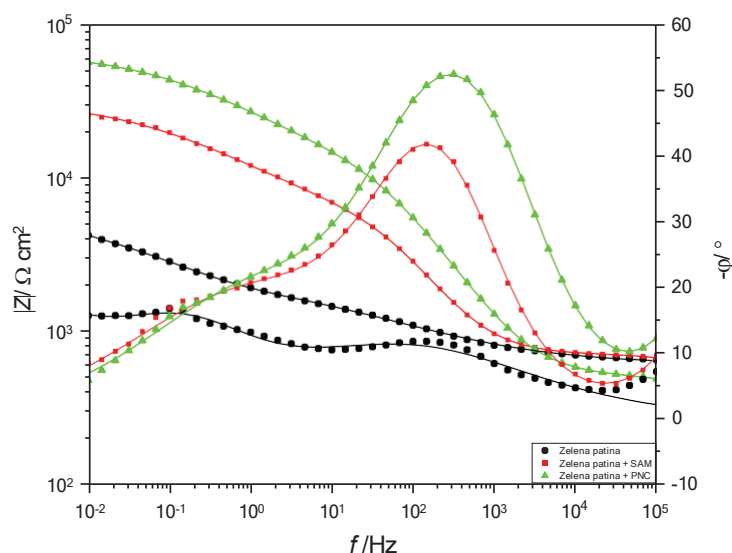
Na slikama 45 - 47 su prikazani Nyquistov i Bodeov prikaz za uzorke crne patine te pripadajući ekvivalentni električni krugovi koji su korišteni za modeliranje impedancijskih spektara. U ovome slučaju je ponovo u prisutnosti PNC-a vidljiv najveći polukrug u Nyquistovom dijagramu (slika 45) te najveća apsolutna impedancija vidljiva u Bodeovom dijagramu (slika 47) za novo pripremljene uzorke. Ovi rezultati pokazuju da PNC pruža najbolja kratkoročna zaštitna svojstva od ispitivanih filmova.



Slika 45. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za zelenu patinu (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni modeliranjem)



Slika 46. $2RQW$ i $3RQ$ ekvivalentni električni krugovi korišteni za analizu impedancijskih spektara za zelenu patinu



Slika 47. Bodeovi dijagrami impedancijskih krivulja za zelenu patinu (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

Rezultati modeliranja impedancijskih spektara dobivenih na zelenoj patini su prikazani su tablici 13. Za modeliranje EIS spektara dobivenih na zelenoj patini korišteni su modeli $2RQW$ (slika 46 lijevo) i $3RQ$ (slika 46 desno). Kao i u slučaju crne patine kod novih prevlaka koje nisu umjetno starene u UV komori vidimo da kada su SAM i PNC prisutni ne dolazi do difuzije na površini. No u slučaju zelene patine, nakon izlaganja UV komori SAM očito bude degradiran i ponovo vidimo pojavu difuzije, dok u slučaju PNC-a ne vidimo ovakvu promjenu već prevlaka ostaje postojana.

Tablica 13. Prikaz vrijednosti impedancijskih parametara za zelenu patinu prije i nakon izlaganja u UV komori

| | $CPE, Ss^{\alpha}/cm^2$ | n | $R, \Omega cm^2$ | $CPE, Ss^{\alpha}/cm^2$ | n | $R, \Omega cm^2$ | $CPE, Ss^{\alpha}/cm^2$ | n | $R, \Omega cm^2$ | $W, Ss^{\alpha}/cm^2$ |
|-----------------|---------------------------------|-----------------|------------------------------|---------------------------------|-----------------|------------------------------|---------------------------------|-----------------|------------------------------|---------------------------------|
| BR | $(6,13 \pm 5,91) \cdot 10^{-5}$ | $0,52 \pm 0,17$ | $(1,39 \pm 0,35) \cdot 10^3$ | $(4,59 \pm 1,40) \cdot 10^{-4}$ | $0,54 \pm 0,10$ | $(3,46 \pm 0,56) \cdot 10^3$ | - | - | - | $(3,46 \pm 0,56) \cdot 10^{-3}$ |
| SA M | $(2,47 \pm 1,97) \cdot 10^{-9}$ | $0,89 \pm 0,07$ | $(6,41 \pm 0,82) \cdot 10^2$ | $(1,63 \pm 0,90) \cdot 10^{-6}$ | $0,80 \pm 0,08$ | $(1,58 \pm 2,18) \cdot 10^3$ | $(1,53 \pm 0,90) \cdot 10^{-4}$ | $0,50 \pm 0,05$ | $(1,69 \pm 0,94) \cdot 10^4$ | - |
| PNC | $(5,33 \pm 4,30) \cdot 10^{-9}$ | $0,82 \pm 0,06$ | $(6,54 \pm 1,25) \cdot 10^2$ | $(7,80 \pm 6,26) \cdot 10^{-6}$ | $0,74 \pm 0,04$ | $(5,27 \pm 6,63) \cdot 10^3$ | $(1,89 \pm 1,59) \cdot 10^{-4}$ | $0,50 \pm 0,06$ | $(2,58 \pm 2,33) \cdot 10^4$ | - |
| | | | | | | | | | | |
| BR | $(3,07 \pm 1,28) \cdot 10^{-5}$ | $0,61 \pm 0,06$ | $(1,22 \pm 0,10) \cdot 10^4$ | $(1,40 \pm 0,64) \cdot 10^{-4}$ | $0,92 \pm 0,11$ | $(1,32 \pm 0,69) \cdot 10^4$ | - | - | - | $(4,97 \pm 1,24) \cdot 10^{-4}$ |
| SA M | $(2,17 \pm 1,42) \cdot 10^{-5}$ | $0,55 \pm 0,07$ | $(1,38 \pm 0,67) \cdot 10^4$ | $(1,23 \pm 0,54) \cdot 10^{-4}$ | $0,80 \pm 0,07$ | $(1,69 \pm 0,71) \cdot 10^4$ | - | - | - | $(1,79 \pm 1,62) \cdot 10^{-3}$ |
| PNC | $(3,66 \pm 1,07) \cdot 10^{-7}$ | $0,51 \pm 0,03$ | $(6,47 \pm 0,40) \cdot 10^2$ | $(5,43 \pm 5,42) \cdot 10^{-5}$ | $0,65 \pm 0,00$ | $(1,60 \pm 1,59) \cdot 10^3$ | $(1,00 \pm 1,15) \cdot 10^{-3}$ | $0,61 \pm 0,14$ | $(1,76 \pm 2,11) \cdot 10^4$ | - |

5. Zaključak

Rezultati kolorimetrije su pokazali najveću razliku između SCI i SCE vrijednosti kod čiste bronce koja ima sjajnu površinu na čiju promjenu utječe zračenje što nije vidljivo u slučaju patine. Kolorimetrijska mjerenja su pokazala da prisutnost crvenog i žutog pigmenta na čistoj bronci, manjak prisutnosti pigmenta kod crne patine i zeleni pigment kod zelene patine.

Na SEM slikama uzorka čiste bronce vidljiva je glatka površina. EDS analiza je pokazala uobičajen sastav RG7 bronce. SEM slike uzoraka bronce prekrivene crnom patinom pokazuju da je površina jednoliko prekrivena ali nije glatka. Najveći udio u sastavu crne patine prema EDS analizi čine bakar i sumpor. Iz SEM slika bronce prekrivene zelenom patinom vidljivo je da zelena patina ima najsloženiju strukturu. Pomoću EDS analize potvrđena je prisutnost spojeva koji sadrže kloridne i karbonatne patine.

Na temelju rezultata dobivenih Raman spektroskopijom potvrđena je prisutnost minerala anilita u crnoj i atakamita u zelenoj patini. Uočeno je da svi uzorci prekriveni SAM-om i PNC-om pokazuju pikove koji potvrđuju prisutnost alifatskih lanaca na površini, što pokazuje da zračenje nije degradiralo filmove.

Mjerenjem kontaktnog kuta uočeno je da čista bronca ima hidrofobniju površinu od crne i zelene patine, odnosno prisutnost patine na površini bronce smanjuje hidrofobnost površine. Uzorak crne patine prekrivene SAM-om pokazao je najveću hidrofobnost zbog kombinacije veće površinske hrapavosti patine i interakcije hidrofobnih SAM-ova sa hrapavom površinom. Visoka hidrofobnost je također uočena i kod crne patine prekrivene PNC-om.

EIS metodom je ustanovljeno da je najmanja otpornost na koroziju na uzorku čiste bronce dok je najveća kada je prevlaka umrežena. Kod crne patine nakon nanošenja SAM-a, odnosno PNC-a na površinu ne vide se difuzna svojstva što se povezuje s hidrofobnosti. Uočeno je da nakon izlaganja uzoraka crne patine u UV komori dolazi do degradacije filmova jer je došlo do pojave difuzije. Kod uzoraka zelene patine prekrivene PNC-om vidljiva je najbolja kratkoročna zaštita od korozije. Nakon zračenja u UV komori primijećeno je da kod uzoraka prekrivenima SAM-om dolazi do njegove degradacije dok uzorci prekriveni PNC-om ostaju postojani.

6. Popis simbola

j – gustoća struje

j_0 – gustoća struje izmjene

η – prenapon

z – broj izmijenjenih elektrona

F – Faradayeva konstanta

R – opća plinska konstanta

T – termodinamička temperatura

α – koeficijent prijenosa

E_{kor} - korozijski potencijal

b_a, b_k - anodni i katodni Tafelovi nagibi

R_p - polarizacijski otpor

j_{kor} - gustoća korozijske struje

a_a, a_k - odsječak anodnog i katodnog Tafelovog pravca

E – potencijal

I – struja

R – otpor

Z – Faradayska impedancija

R_p - polarizacijski naboj

R_{ct} - otpor prijenosu naboja

C_{dl} - kapacitet dvosloja

R_{el} - otpor elektrolita

γ_{SG} - slobodna međupovršinska energija krutina-para

γ_{SL} - slobodna međupovršinska energija krutina-tekućina

γ_{LG} - slobodna međupovršinska energija tekućina-para

θ_c - ravnotežni kontaktni kut

ΔE – mjera promjene boje

L_2 – veća vrijednost svjetline

L_1 – manja vrijednost svjetline

a_1 – negativna vrijednost crveno – zelene komponente

a_2 – pozitivna vrijednost crveno – zelene komponente

b_2 - negativna vrijednost žuto – plave komponente

b_1 – pozitivna vrijednost žuto – plave komponente

R_f - otpor filma

Q_f - konstantno fazni element povezan s dielektričnim svojstvima filma

Q_{dl} - kapacitet elektrokemijskog dvosloja

CPE_f - konstantno fazni element

W - Warburgov element

R_{cp} - otpor sloja reaktivnih korozivskih produkata

Q_{cp} – kapacitet sloja reaktivnih korozivskih produkata

7. Životopis

████████████████████ Pohađala sam Osnovnu školu „Dore Pejačević“ i Srednju školu „Isidora Kršnjavog“ u Našicama, gdje sam maturirala 2016. godine. Iste godine upisala sam preddiplomski studij Primijenjena kemija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Preddiplomski studij sam završila 12.7.2021 te upisala diplomski studij Primijenjena kemija, modul Specifični materijali i napredne tehnologije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Članica sam Studentske sekcije HDKI-ja te sam sudjelovala u različitim projektima (Studentski kongres o HIV-u, Žene u znanosti). Naša sekcija dobila je Rektorovu nagradu za društveno koristan rad za projekt „Boje inženjerstva“. Aktivno se služim engleskim jezikom u govoru i pismu.

8. Reference:

- [1] The Editors of Encyclopaedia Britannica Article History: *Bronze* (pristupila:11.3.2024)
- [2] Stupnišek-Lisac E., *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*, Faculty of Chemical Engineering and Technology (Zagreb, 2008)
- [3] Petiti, C., Toniolo, L., Berti, L., Goidanich S., *Artistic and Laboratory Patinas on Copper and Bronze Surfaces* Appl. Sci. 2023, 13(21), 11873 (2023)
- [4] Kwon, H. & Namchul, C., *Corrosion Behaviors of Outdoor Bronze Sculptures in an Urban–Industrial Environment: Corrosion Experiment on Artificial Sulfide Patina*, Metals 2023, 13(6), 1101
- [5] DeWitt B., What are some advantages of bronze over stone for making statues (2023)
- [6] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Patina> (pristupila 11.3.2024)
- [7] ATAS International. <https://www.atas.com/did-you-know-series/copper-availability-and-attributes>. (pristupila 13.3.2024)
- [8] Fischer, W.R.; Wagner, B.D.; Siedlarek, H.; Füßinger, B.; Hänßel, I., *The Influence of Chloride Ions and Light on the Corrosion Behavior of Copper*, Proceedings of the International Conference on Metals Conservation, Metal 95, UK, pp.89-94 (1995)
- [9] Scholes, I.R., Jacob, W.R., *J.Inst.Metals*, 98, 272. (1970)
- [10] Walker, R., *Corrosion and Preservation of Bronze Artifacts*, Journal of Chemical Education, vol.57, no.4, pp. 277-280 (1980)
- [11] https://www.brown.edu/Departments/Joukowsky_Institute/courses/greekpast/4867.html (pristupila 13.3.2024)
- [12] Watt, J., Tidblad, J., Hamilton, R. & Kucera, V. *The effects of air pollution on cultural heritage* (Springer, 2009)
- [13] Sablier, M. & Garrigues, P., *Cultural heritage and its environment: an issue of interest for Environmental Science and Pollution Research. Environ. Sci. Pollut. Res.* **21**, 5769–5773 (2014)
- [14] Butler, T.,J., Likens G., E., *Acid rain pollution*, Encyclopaedia Britannica (pristupila 13.3.2024)

- [15] Di Turo, F. *et al.* *Impacts of air pollution on cultural heritage corrosion at European level: What has been achieved and what are the future scenarios.* *Environ. Pollut.* **218**, 586–594 (2016)
- [16] Rocca, E. & Mirambet, F. *Corrosion of metallic heritage artefacts. Corrosion inhibitors for metallic artefacts: temporary protection* (Woodhead Publishing Limited, 2007)
- [17] Warth A. H., *The chemistry and technology of waxes*, Chapman & Hall, (New York 1956)
- [18] Merzer, A.D., *Corrosion Inhibitors: Principles and Practice*, (Shreir, L. L. Ed), Butterworth, London (1976)
- [19] Marušić K., Otmačić Ćurković H., Supnišek Lisac E., Takenouti H., *Two Imidazole Based Corrosion Inhibitors for Protection of Bronze from Urban Atmospheres* (2019)
- [20] https://en.wikipedia.org/wiki/Self-assembled_monolayer (pristupila 7.4.2024)
- [21] Telegdi J., *Formation of Self-Assembled Anticorrosion Films on Different Metals* (2020)
- [22] Ulman, A., *Formation and Structure of Self – Assembled Monolayers*, *Chem. Rev.*, 96 (1996) 1533 – 1554
- [23] Jennings G. K., Munro J.C., Yong T.H., Laibinis P.E., Effect of chain length on the protection of copper by n-alkanethiols, *Langmuir*, Vol. 14 21 (1998) 6130–6139.
- [24] <https://foodb.ca/compounds/FDB005830> (pristupila 7.4.2024)
- [25] The Editors of Encyclopaedia Britannica, *Radiation, radioactivity, and radioisotopes* (2024)
- [26] <https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=elektromagnetski+spektar> (pristupila 19.4.2024)
- [27] https://bs.wikipedia.org/wiki/Neioniziraju%C4%87e_zra%C4%8Denje (pristupila 19.4.2024)
- [28] https://hr.wikipedia.org/wiki/Ioniziraju%C4%87e_zra%C4%8Denje (pristupila 19.4.2024.)
- [29] <https://www.arpana.gov.au/understanding-radiation/what-is-radiation/ionising-radiation/alpha-particles> (pristupila 19.4.2024.)
- [30] https://en.wikipedia.org/wiki/Beta_particle (pristupila 19.4.2024.)
- [31] <https://www.arpana.gov.au/understanding-radiation/what-is-radiation/ionising-radiation/gamma-radiation> (pristupila: 19.4.2024)

- [32] <https://www.fond-nek.hr/radioaktivnost/> (pristupila 19.4.2024.)
- [33] Novosel D., Diplomski rad: *Zaštitne prevlake za metale na osnovi PCL/nano ZnO* (2017)
- [34] Kausar A., *Polymer coating technology for high performance applications: Fundamentals and advances*, Journal of Macromolecular Science, Part A (2018)
- [35] Martinez, S., Mandić, Z., *Uvod u elektrokemiju*, Nastavni materijali, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu
- [36] Martinez, S., Kraljić Roković, M., *Elektrokemijsko i korozijsko inženjerstvo*, Nastavni materijali, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu
- [37] I. Esih, Z. Dugi, *Tehnologija zaštite od korozije*, Školska knjiga (Zagreb, 1990)
- [38] Ramachandran R., Nosonovsky M., *Coupling of surface energy with electric potential makes superhydrophobic surfaces corrosion-resistant*, Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (2015) 24988-24997
- [39] Stojanović I., Alar V., I. Juraga, *Korozija i zaštita premazima*, Fakultet strojarstva i brodogradnje (Zagreb, 2014)
- [40] Jukić, A., *Osnove elektrokemijske impedancijske spektroskopije*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (Zagreb, 2001)
- [41] <http://coatings.mst.edu/newsletter%20v10/newsletter%20v10i6/> (pristupila 9.4.2024.)
- [42] Princeton Applied Research, Application note: *Electrochemical impedance spectroscopy. PEM Fuel Cell Diagnostic Tools* (2010)
- [43] <https://www.horiba.com/int/scientific/technologies/raman-imaging-and-spectroscopy/raman-spectroscopy/> (pristupila 20.4.2024)
- [44] <https://www.ziljak.hr/tiskarstvo/tiskarstvo08/Radovi08/ZA%20WEB/NoveMetodeMjerenja47.html> (pristupila 20.4.2024)
- [45] Havliček A., *Obrada površine polimera silanima*, Završni rad (2016)
- [46] Marmur, Soft contact: *Measurement and interpretation of contact angles*, Soft Matter 2 (2006) 12.
- [47] https://www.researchgate.net/publication/338303610_Research_Techniques_Made_Simple_Cutaneous_Colorimetry_A_Reliable_Technique_for_Objective_Skin_Color_Measurement
- [48] <https://www.irb.hr/Zavodi/Zavod-za-kemiju-materijala/Laboratorij-za-radijacijsku-kemiju-i-dozimetriju/Usluge/Mjerenje-boje-kolorimetrom> (pristupila 20.4.2024.)

[49] <https://www.news-medical.net/life-sciences/What-is-Optical-Microscopy.aspx> (pristupila 20.4.2024.)

[50] https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope (pristupila 20.4.2024.)

[51] <https://www.bruker.com/en/landingpages/bna/technology/what-is-eds.html> (pristupila 20.4.2024)

[52] <https://www.atascientific.com.au/sem-imaging-applications-practical-uses-scanning-electron-microscopes/> (pristupila 20.4.2024.)

[53] <https://www.smithmetal.com/pdf/bronze/rg7.pdf> (pristupila 20.4.2024)

[54] <https://www.irb.hr/Zavodi/Zavod-za-kemiju-materijala/Laboratorij-za-radijacijsku-kemiju-i-dozimetriju/Usluge/Mjerenje-boje-kolorimetrom> (pristupila 10.5.2024)

[55] <https://www.irb.hr/Istrazivanja/Kapitalna-oprema/Axia-ChemiSEM-pretrazni-elektronski-mikroskop> (pristupila 10.5.2024)