

Primjena elektrolita na bazi hidrogela u elektrokemijskoj impedancijskoj spektroskopiji

Janković-Miloš, Lucija

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:171583>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-21**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lucija Janković-Miloš

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2022.

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

Kandidatkinja Lucija Janković-Miloš

Predala je izrađen završni rad dana: 16. rujna 2022.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Helena Otmačić Čurković, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
prof. dr. sc. Sanja Martinez, Fakultet kemijskog inženjerstva i
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 21. rujna 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lucija Janković-Miloš

**PRIMJENA ELEKTROLITA NA BAZI HIDROGELA U
ELEKTROKEMIJSKOJ IMPEDANCIJSKOJ SPEKTROSKOPIJI**

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula

prof. dr. sc. Sanja Martinez

Zamjena: prof. dr. sc. Igor Sutlović

Zagreb, rujan 2022.

Ovaj rad je financirala Hrvatske zaklade za znanost (HrZZ) projektom IP-2019-04-5030



Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Heleni Otmačić Ćurković na stručnim savjetima i vodstvu tijekom izrade ovog rada te na ukazanom povjerenju.

Također se zahvaljujem asistentici Lani Brkić, mag.ing.cheming. na uloženom vremenu te pomoći i strpljenju pri izradi eksperimentalnog dijela.

Želim se zahvaliti obitelji posebno roditeljima i sestri na podršci tijekom studiranja te dečku i svim prijateljima i kolegama koji su me pratili kroz studij.

SAŽETAK

U ovome radu istraživana je mogućnost primjene hidrogelova kao elektrolita u elektrokemijskoj karakterizaciji bakrene i brončane kulturne baštine. U tu svrhu su pripremljeni i ispitani elektroliti u obliku hidrogelova na bazi poli (vinil alkohola) različitog sastava i debljine. Korištena je metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS), a ispitivanja su provedena na podlogama od golog i korodiranog metala i podlogama metala zaštićenima tankim i debljim slojem zaštitnog premaza. Uspoređeni su rezultati dobiveni sa hidrogelovima pripremljenima u 2 različita elektrolita i dviju različitih debljina sa rezultatima dobivenima u klasičnoj elektrokemijskoj ćeliji. Mjerenja su se provodila u dvoelektrodnom sustavu sa dvije različite protuelektrode i u klasičnoj troelektrodnoj ćeliji sa tekućim elektrolitom.

Ključne riječi: hidrogel, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, elektrokemijska ćelija

SUMMARY

The aim of this work is to study the possibility of using hydrogels as electrolyte for electrochemical characterisation of copper and bronze objects of cultural heritage. For this purpose, electrolytes in the form of hydrogels based on poly (vinyl alcohol) of different compositions and thicknesses are synthesized and characterized. The method that was used is electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and the tests were performed on bare and corroded metal substrates and metal substrates with a protective thin and thick layer of coating. The results obtained with hydrogels prepared in 2 different electrolytes and of two different thicknesses were compared with the results obtained in a classical electrochemical cell. The measurements were carried out in a two-electrode system with two different counter-electrodes and in a classic three-electrode cell with a liquid electrolyte.

Key words: hydrogel, electrochemical impedance spectroscopy, electrochemical cell

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 3 |
| 2.1. Korozija | 3 |
| 2.1.1. Kemijska korozija | 4 |
| 2.1.2. Elektrokemijska korozija..... | 5 |
| 2.1.3. Atmosferska korozija | 7 |
| 2.2. Metode za određivanje brzine korozije | 9 |
| 2.2.1. Neelektrokemijske metode | 9 |
| 2.2.2. Elektrokemijske metode | 10 |
| 2.2.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)..... | 14 |
| 2.3. Hidrogelovi..... | 22 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 24 |
| 3.1. Opis rada..... | 24 |
| 3.2. Postupak..... | 24 |
| 3.3. Priprema hidrogelova | 25 |
| 3.4. Provedba mjerenja | 26 |
| 4. REZULTATI..... | 28 |
| 4.1. Bakar..... | 29 |
| 4.2. Bronca..... | 33 |
| 4.3. Bronca sa sulfidnom patinom | 38 |
| 4.4. Bronca sa nitratnom patinom..... | 42 |
| 4.5. Bronca sa premazom Paraloid (2 sloja)..... | 44 |
| 4.6. Bronca sa premazom Paraloid (1 sloj)..... | 48 |
| 4.7. Tekući elektrolit..... | 52 |
| 4.8. Mase hidrogelova | 53 |
| 5. RASPRAVA | 54 |
| 6. ZAKLJUČAK | 58 |
| 7. LITERATURA | 59 |
| 8. DODACI..... | 61 |
| 8.1. Popis slika..... | 61 |
| 8.2. Popis tablica..... | 64 |

1. UVOD

Razumijevanje korozijskih procesa i mehanizama zaštite od korozije važno je za savladavanje izazova modernog, tehnološki naprednog društva. Zadovoljavanje potreba za energijom važno je za održavanje životnog standarda, a da bi se osiguralo da pri tome ne dođe do zagađenja zraka i vode potrebno je poznavati svojstva i ograničenja različitih konstrukcijskih materijala.[1]

Među konstrukcijskim materijalima razlikujemo metalne materijale, anorganske nemetalne materijale, organske materijale i posebne materijale.[2] Pri odabiru materijala važan faktor je utjecaj okoline na svojstva tj. kvalitetu materijala. Da bi se smanjili štetni utjecaji okoline i zaštili materijali potrebno je poznavati što sve uzrokuje oštećenje materijala. Konstrukcijski bi materijali trebali za što prihvatljiviju cijenu imati što bolja mehanička svojstva i otpornost na koroziju jer je upravo korozija glavni razlog oštećenja metalnih materijala.[3]

Korozija se definira kao fizikalno kemijsko međudjelovanje metala i njegova okoliša koje uzrokuje promjenu uporabnih svojstava metala te može dovesti do oštećenja funkcije metala, okoliša ili tehničkog sustava koji oni čine (HRN EN ISO 8044).

Korozija se dijeli prema mehanizmu djelovanja, izgledu korozivnog napada i korozijskim sredinama. Prema mehanizmu djelovanja razlikujemo kemijsku i elektrokemijsku koroziju. Kemijska korozija je korozija u neelektrolitima i suhim plinovima kao posljedica kemijskih reakcija između metala i okoline, najčešće je to oksidacija metala s kisikom. Najčešći oblik korozije je elektrokemijska korozija koja se sastoji od dvije elektrokemijske parcijalne reakcije: anodnog i katodnog procesa.[2, 4]

Iz tog se razloga se za ispitivanje korozije koriste elektrokemijske metode koje pružaju detaljan uvid u korozijske procese, a jeftine su i brze i pogodne za korištenje kako u laboratoriju tako i na terenu.[2]

Na spomenicima kulturne baštine najčešće se susrećemo sa atmosferskom korozijom, koja se odvija prema mehanizmu elektrokemijske korozije. Bakar i bakrene slitine od kojih su najčešće izrađeni takvi spomenici spadaju u metale sa većom otpornošću na koroziju. Na površini bakra i bronce stvara se sloj korozijskog produkta koji se naziva patina i koji ima zaštitna svojstva, a može služiti i u dekorativne svrhe.[5, 6] Atmosfera u kojoj se nalazi metal određuje brzinu nastupanja korozije i boju tj. sastav

patine stvorene na metalu. Tako razlikujemo morske, gradske, industrijske i ruralne sredine.[6, 7] Na spomenicima kulturne baštine danas se u svrhu zaštite od korozije primjenjuju različiti konzervatorski tretmani koji uključuju čišćenje te razne premaze inhibitorima, voskovima i sl.[8]

Važno je težiti zaštiti i očuvanju kulturne baštine, a za to je potrebno razumijevanje procesa korozije.

Korištenje elektrokemijskih metoda na spomenicima kulturne baštine mora biti nedestruktivno kako bi se zaštitila površina metala. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) kao nedestruktivna metoda omogućuje proučavanje procesa i mehanizama korozije bez narušavanja i promjene stanja površine ispitivanog metala. Korištenje EIS metode za dijagnostiku kulturne baštine omogućuje detaljnu sliku u stanje objekata kako bi konzervatori lakše mogli odabrati postupak zaštite i procijeniti njegovu učinkovitost te kada se on treba obnoviti.[1, 2, 8]

Da bi se ovi podaci o spomenicima kulturne baštine mogli prikupiti, često je potrebno raditi mjerenja na licu mjesta odnosno in situ. Osnovni problem kod ovakvih mjerenja je upotreba tradicionalne elektrokemijske ćelije sa tekućim elektrolitom jer ju je vrlo teško postaviti na neravne i nehorizontalne površine.[8]

Da bi se taj problem riješio, razvijeni su elektroliti u obliku hidrogelova kao zamjena za tekući elektrolit. Hidrogelovi su umreženi hidrofilni polimerni lanci zasićeni vodom. Za elektrokemijska ispitivanja se, u novije vrijeme, istražuju hidrogelovi na bazi poli (vinil alkohola) (PVA).[9, 10] Cilj ovog rada je istražiti primjenjivost takvih hidrogelova u karakterizaciji bakrenih i brončanih podloga, sličnih onima koje susrećemo kod objekata brončane kulturne baštine.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Korozija

Korozija je nenamjerno propadanje konstrukcijskih materijala, uglavnom metala uzrokovano interakcijom materijala sa okolišem.[2] Rezultat propadanja materijala je smanjenje vijeka njegove upotrebe.

U prirodi se materijali nalaze u termodinamički stabilnom stanju, a njihovom preradom i oblikovanjem dobivaju se konstrukcijski materijali željenih svojstava. Materijali u takvom stanju su nestabilni i teže povratku u stabilno stanje tj. u oblik u kakvom se nalaze u prirodi kao što su oksidi ili sulfidi. Reagiraju s okolišem u kojem se nalaze pod utjecajem kisika, vlage u zraku i drugih atmosferskim čimbenika. Taj proces prelaska materijala iz nestabilnog u stabilno termodinamičko stanje naziva se korozija.[2, 4]

U današnje je vrijeme potrebno posvetiti puno više pažnje koroziji metala nego ranije zbog [2]:

- povećane uporabe metala u svim područjima tehnologije;
- uporabe metalnih konstrukcija sve tanjih dimenzija koje ne toleriraju korozijske napade istog intenziteta kao teške, nekad upotrebljavane konstrukcije;
- uporabe metala za specijalnu primjenu (npr. u području atomske energije)
- uporabe rijetkih i skupih metala čija zaštita zahtijeva posebne mjere opreza
- pojačane korozivnosti okoline zbog povećanog zagađenja vode, zraka i tla.

Tri su glavna razloga za važnost razumijevanja korozije: ekonomski značaj, sigurnost i konzervacija.

Ekonomski značaj korozije je velik i raste s unapređenjem i modernizacijom industrije. Ovdje spadaju novčani gubitci zbog zamjene korodiranih i dotrajalih dijelova struktura i strojeva, troškovi korozijske zaštite i održavanja te nadziranja ispravnosti.

Sigurnost podrazumijeva održavanje stabilnosti i funkcionalnosti raznih konstrukcija i strojeva kako bi se spriječile ekološke i humanitarne katastrofe.[1]

Konzervacija tj. zaštita metalne kulturne baštine predstavlja veliki izazov za konzervatore metala. Kulturna baština jedinstvena je po prirodi, sastavu i povijesti. Iako možemo reproducirati sastav drevnog metala, proizvodni procesi i promjene na površini metala nastale zbog godina izloženosti različitim uvjetima ne mogu se ponovno kreirati.[8]

Svi konstrukcijski materijali podložni su koroziji, a s obzirom da su metali najzastupljeniji potrebno je posvetiti puno pažnje proučavanju mehanizama korozije na metalima i zaštititi metala od korozije.

Korozija metala se dijeli prema mehanizmu djelovanja na kemijsku i elektrokemijsku koroziju.[2]

2.1.1. Kemijska korozija

Kemijska korozija je kemijski proces između jedne sastavnice metala i jedne sastavnice okoliša u kojem se metal nalazi. Sa kemijskom korozijom susrećemo se u npr. ispušnim cijevima motora ili kod toplinske obrade metala gdje je izazvana plinovima izgaranja na visokoj temperaturi. Također se događa u tekućim neelektrolitima tj. medijima koji ne provode struju kao što su bezvodne organske tekućine[11].

Brzina i tok kemijske korozije ovise o:

- metalu koji korodira (sastav, struktura i tekstura)
- agresivnoj okolini koja ga okružuje (sastav i koncentracija)
- korozijskim produktima (fizikalna i kemijska svojstva)
- fizikalnim uvjetima (temperatura, hrapavost površine, naprezanja i napetosti)
- brzini gibanja okoline
- s povišenjem temperature.[11,12]

2.1.2. Elektrokemijska korozija

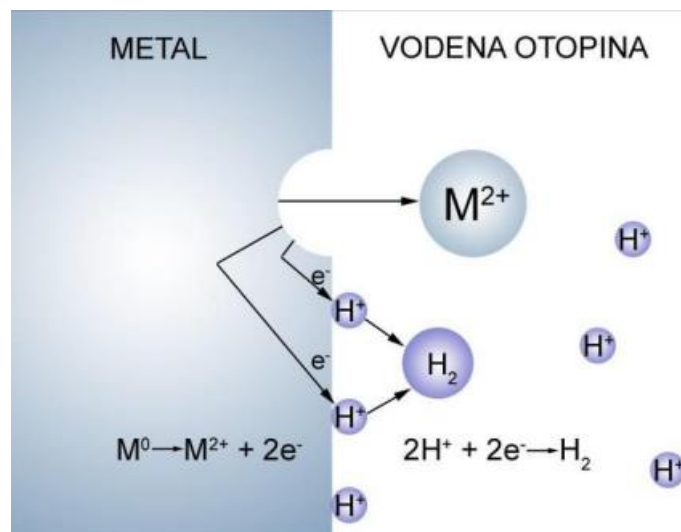
Korozija se češće odvija prema mehanizmu elektrokemijske korozije.

Elektrokemijska korozija nastaje na metalima i legurama kada se nađu u doticaju sa elektrolitima tj. medijima koji provode struju. Da bi došlo do elektrokemijske korozije potrebna je prisutnost elektrolita i metala. Pri tome se istovremeno odvijaju reakcije oksidacije i redukcije tj. redoks reakcije.[11]

Oksidacija je reakcija kojom neka tvar ili skupina tvari (reducens) oslobađa elektrone, pri čemu nastaje druga tvar ili skupina tvari. Redukcija je reakcija kojom neka tvar ili skupina tvari (oksidans) veže elektrone, pri čemu nastaje druga tvar ili skupina tvari.[11]

Oksidacija se odvija na anodi, metal otpušta elektrone i postaje pozitivno nabijen (kation), a redukcija se odvija na katodi i postoji više vrsta. U praksi se najčešće susreće vodikova i kisikova polarizacija.[11]

Elektrokemijska korozija metala odvija se na principu galvanskog članka kod kojeg se negativnija elektroda (anoda) otapa kada je u doticaju sa pozitivnijom elektrodom (katodom). Anodna i katodna mjesta stvaraju se na površini metala zbog nehomogenosti površine metala, naročito zbog prisutnosti stranih metala i tako zbog razlike potencijala nastaje korozijski članak. Korozijski članak čine anoda, katoda, metal i vodljiva otopina tj. elektrolit.[2]

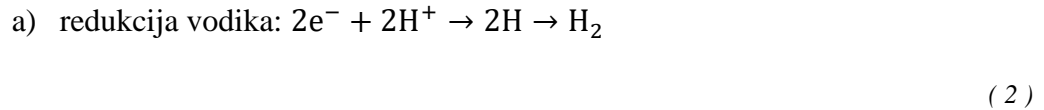


Slika 1. Shematski prikaz elektrokemijske korozije [4]

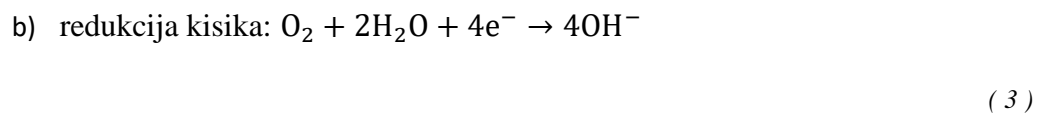
Na anodi se događa ionizacija metala (otapanje) i otpuštaju se elektroni [4]:



Katodni proces uključuje primanje elektrona:



ili u prisutnosti kisika:



Reakcije oksidacije i redukcije odvijaju se u oba smjera pri čemu se uspostavlja ravnoteža. Ravnotežni potencijali redoks reakcija u ovisnosti o pH izračunavaju se prema Nernstovoj jednadžbi [2]:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{oks}}{a_{red}} \quad (4)$$

pri čemu je:

E – izmjerena vrijednost elektrodnog potencijala, V

E° – standardna vrijednost elektrodnog potencijala, V

z – broj elektrona koji se izmjenjuje u redoks reakciji

a_{oks} – aktivitet oksidiranog oblika

a_{red} – aktivitet reduciranog oblika

Standardni elektrodni potencijal E° definiran je prema standardnoj vodikovoj elektrodi (čiji standardni elektrodni potencijal iznosi 0 V) pri standardnim uvjetima (aktivitet metalnih iona u otopini iznosi 1, tlak iznosi 101 325 Pa i temperatura 25 °C). Vrijednost standardnog elektrodnog potencijala pri određenoj je temperaturi konstantna, a kada se te vrijednosti slože u tablici od najnegativnije do najpozitivnije

dobiva se Voltin niz odnosno tablica standardnih elektrodnih potencijala. Iz tablice se lako može očitati koji je metal elektropozitivniji, a koji elektronegativniji što je važno jer se u korozijskom članku otapa odnosno korodira onaj metal koji je na anodi tj. elektronegativniji metal.[13]

Elektrokemijska korozija odvija se u prirodnoj i tehničkoj vodi, vodenim otopinama kiselina, lužina, soli i drugih tvari, na vlažnom tlu i vlažnoj atmosferi, talinama soli oksida i hidroksida. Korozija metala koja se događa u vlažnom zraku i drugim vlažnim plinovima gdje je relativna vlažnost veća od 60% također je elektrokemijska korozija jer se na metalnoj površini tada stvara kapljeviti vodeni film ili vodene kapljice. Elektrokemijskoj koroziji su izložene rudarske instalacije, energetska i metalurška postrojenja, građevine, oružje, kućanski aparati itd.[12]

2.1.3. Atmosferska korozija

Atmosferska korozija najčešći je oblik korozije, a odvija se prema mehanizmu elektrokemijske korozije. Atmosferska korozija javlja se na svim strukturama izloženima vanjskoj atmosferi (zgradama, ogradama, mostovima, brodovima, automobilima kao i na spomenicima kulturne baštine). Uzrokovana je kisikom i vlagom u atmosferi te je uvjetovana prisutnošću oba faktora. Do korozije neće doći ako izostane jedan od ta dva faktora. U suhom zraku, kao što je onaj ispod ledišta vode, ili kod relativne vlažnosti manje od 60%, čelik neće korodirati. Stoga, korozija je zanemariva u polarnim predjelima i u vrućim pustinjskim krajevima.[1, 2, 6]

Vlaga u atmosferi (kiša, magla, rosa, snijeg koji se topi ili velika relativna vlažnost zraka) na površini metala stvara tanki film tj. elektrolit. Prisutnost elektrolita ključna je za odvijanje atmosferske korozije, a s obzirom da su klimatski uvjeti promjenjivi atmosferska korozija je proces koji se ne događa kontinuirano.[6]

Na brzinu atmosferske korozije utječu brojni faktori kao što su relativna vlažnost i temperatura zraka. Na površini metala koji se nalaze u suhim atmosferama pri sobnoj temperaturi stvara se tanki oksidni zaštitni sloj. Ovakva korozija naziva se kemijska korozija metala, a zaštitni sloj obično je debljine 1-5 mm i štiti metal od daljnjeg propadanja. Kada je zrak vlažan ili je prisutna magla i rosa, odvija se vlažna atmosferska korozija. Na metalu se stvara vrlo tanki, neprimjetni sloj vlage zbog kondenzacije ili kapilarne adsorpcije. Kiša na površini metala stvara debeli sloj

elektrolita i tako uzrokuje elektrokemijsku atmosfersku koroziju (vlažnost iznosi 100%).[6]

Osim relativne vlažnosti zraka, na brzinu atmosferske korozije također utječu i prisutnost nečistoća u zraku kao što su kloridi, sumporovi spojevi i prašina, količina padalina, geografski položaj, sastav atmosfere i klimatski uvjeti. Najkorozivnije su gradske i industrijske atmosfere koje su zagađene sumporovodicima i sumporovim dioksidom zbog izgaranja fosilnih goriva. Ti spojevi reagiraju sa vlagom u zraku i dobiva se sumporna i sumporasta kiselina. Ostale nečistoće u zraku su kloridi i vodikovi spojevi (klorovodik, bromovodik, fluorovodik), korozivni spojevi fosfora i nitrati. U morskim atmosferama metali su izloženi kloridima koji isparavaju iz morske vode i korozivni učinak ovisi o blizini mora. U suhim klimatskim uvjetima bez onečišćivača atmosferska korozija nastupa znatno sporije ili je uopće nema.[6, 7]

Svaki metal drugačije se ponaša u određenoj okolini i različito podnosi razne atmosferske uvjete.[14] Metali mogu aktivno korodirati, biti u stanju pasivnosti, odnosno vrlo sporo korodirati ili biti imuni na koroziju zbog neispunjenih preduvjeta za koroziju.[4]

Bakrene slitine tj. bronca od kojih se izrađuju skulpture spadaju među materijale koji su otporniji na koroziju. Na mnogim dvorcima i crkvama koji su stari nekoliko stotina godina i dalje postoje bakreni krovovi, a ovakva otpornost bakra na koroziju rezultat je zaštitnog sloja korozijskih produkata koji se stvara na njegovoj površini. Bakar koji je izložen atmosferskim uvjetima na svojoj površini dobije obojani oksidni sloj odnosno patinu koja je produkt korozije i štiti metal od daljnjeg propadanja. Vremenski period potreban da se stvori patina na površini bakra ovisi o atmosferi u kojoj se nalazi. Kada se tek stvori, patina je tamne boje koja kasnije prelazi u zelenu. Boju patine određuju spojevi bakrovog hidroksida pa je tako u morskim atmosferama patina smjesa bakrovog hidroksida i klorida, a u industrijskim atmosferama sulfata. Da bi se patina stvorila u ovim uvjetima potrebno je otprilike 7 godina, dok se u ruralnim atmosferama gdje je zrak čist stvara tek nakon nekoliko desetaka ili stotina godina.[5, 6]

Produkti atmosferske korozije mogu se koristiti kako u zaštitne tako i u dekorativne svrhe. Zbog toga se u praksi često koristi postupak umjetne patinacije. Smeđa patina na bakru postiže se primjenom kalijeva sulfida, a zelenu patinu moguće je dobiti korištenjem klorida, nitrata, sulfata i fosfata.[5]

Povijesni objekti, strukture i spomenici dokazi su napretka društva, važnih povijesnih događaja i ljudi te društvu i kulturama pružaju inspiraciju i priliku za učenje, rast i razvoj. Iz ovih je razloga važno težiti očuvanju metalne kulturne baštine, a za sprječavanje i kontrolu korozije potrebno je razumijevanje procesa i brzine korozije.[14]

2.2. Metode za određivanje brzine korozije

Postoje razne metode određivanja brzine korozije i korozijskih faktora. Metoda se bira prema praktičnosti i ovisno o tome koji su instrumenti potrebni i dostupni.

2.2.1. Neelektrokemijske metode

Neelektrokemijske metode ispitivanja korozije su kontrola površine metala, gravimetrijske i volumetrijske metode, analitičke metode, konduktometrijska metoda, mjerenje dubine pittinga i ubrzane metode.

Kontrola površine metala podrazumijeva vizualni pregled promjena na metalu i optičke metode.

Gravimetrijskim metodama mjeri se gubitak ili prirast mase iz čega se izračunava brzina korozije. Ove su metode vrlo pouzdane, ali su spore s obzirom da je korozija proces koji se odvija godinama.

Volumetrijske metode zasnivaju se na mjerenju volumena razvijenog vodika ili potrošenog kisika u kemijskoj reakciji iz čega je moguće dobiti masu korodiranog metala.

Analitičkim se metodama određuje koncentracija korozijskih produkata u otopini, a konduktometrijska metoda mjeri povećanje električnog otpora metalnih predmeta koje nastaje zbog korozijskih produkata koji se stvaraju na metalu.

Mjerenje dubine pittinga metoda je koja koristi mikrometarski komparator sa kazaljkom i šiljastim ticalom koji se utiskuje u žarište korozije.

U ubrzane metode komore koje simuliraju i ubrzavaju atmosfersku koroziju, to su klima komora, industrijska (Kesternichova) komora i slana komora.[2]

2.2.2. Elektrokemijske metode

Obzirom da se korozija u većini slučajeva odvija prema mehanizmu elektrokemijske korozije, najčešće korištene metode su elektrokemijske metode. One omogućuju širok raspon proučavanja korozijskih procesa, a osim toga su jeftine i brze metode prikladne za korištenje i u laboratoriju i na terenu.[2]

Prednost elektrokemijskih metoda je njihova brzina, one ubrzavaju proces korozije polarizirajući uzorak. Osim toga, osjetljive su i mogu izmjeriti i niske stope korozije.

Elektrokemijske reakcije su reakcije u kojima se osnovni metal otapa i predaje elektroni se predaju nekom oksidansu koji se pri tome reducira.[13]

Elektrokemijske metode koriste se za određivanje ovisnosti između jakosti struje i elektrodnog potencijala metala. Elektrodni potencijal je razlika između potencijala metala i standardne elektrode u električnom krugu, a može biti posljedica spontane reakcije između metala i otopine ili narinut djelovanjem vanjskog izvora struje. Na površini metala istovremeno se odvijaju anodna i katodna reakcija tj. redoks reakcije koje uvijek prati izmjena elektrona. Protok elektrona do ili od površine metala u određenom vremenskom intervalu stvara struju, a tok struje uzrokuje promjenu potencijala koja se naziva polarizacija. Elektroda koja se održava na različitom potencijalu od ravnotežnog je polarizirana.

Mjerenjem potencijala otvorenog kruga određuje se korozijski potencijal tj. potencijal pri kojem struja ne teče kroz elektrodu. Korozijski potencijal E_{kor} mjeri se sa ciljem određivanja stabilnosti sustava jer je pri tom mjerenju brzina procesa oksidacije potpuno jednaka brzini procesa redukcije.

U elektrokemijskim ispitivanjima mjeri se promjena potencijala ispitivanog materijala (radne elektrode) u vremenu. Određuje se elektromotorna sila članka između radne elektrode i referentne elektrode poznatog i konstantnog potencijala. Na taj način dobiva se informacija o tome radi li se o katodno ili anodno upravljanoj koroziji i o eventualnim promjenama mehanizma odvijanja korozije tijekom vremena.[2, 15]

Brzina elektrokemijske korozije može se odrediti tehnikama temeljenim na:

- istosmjernoj struji, DC-tehnike (DC – eng. direct current)
- izmjeničnoj struji, AC-tehnike (AC – eng. alternating current).

DC-tehnike zasnivaju se na polarizaciji u širokom području potencijala zbog čega dolazi do narušavanja ravnoteže sustava i promjene stanja površine elektrode i okolnog medija. To čini ove tehnike destruktivnima i nepovoljnima za korištenje na spomenicima kulturne baštine.

Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja – napon, a najčešće se upotrebljavaju potencioštatička (kontrolirani električni napon) i galvanostatička (kontrolirani tok električne struje) polarizacija.

Ova se mjerenja provode u troelektrodnim ćelijama. Radna elektroda je ispitni uzorak, referentna služi kao standard zbog poznatog potencijala i protuelektroda zatvara strujni krug i omogućava protok struje prilikom mjerenja. Na površini metala uronjenog u elektrolit dolazi do uspostavljanja ravnotežnog stanja tj. razlika potencijala jednaka je korozijskom potencijalu E_{kor} , a anodna i katodna struja istog su iznosa i suprotnog predznaka. U slučaju da nije nastupilo ravnotežno stanje, stvarni potencijal razlikuje se od korozijskog potencijala za prenapon η . Wagner - Traudovom jednadžbom izražava se ovisnost prenapona o struji na granici faza metala i elektrolita.[2, 13]

$$i = i_a - i_k = i_{kor} \left[e^{\frac{2.303\eta}{b_a}} - e^{\frac{2.303\eta}{b_k}} \right]$$

(5)

gdje su:

η – prenapon, $\eta = E - E_{kor}$, V,

i – gustoća struje, A

α – koeficijent prijenosa,

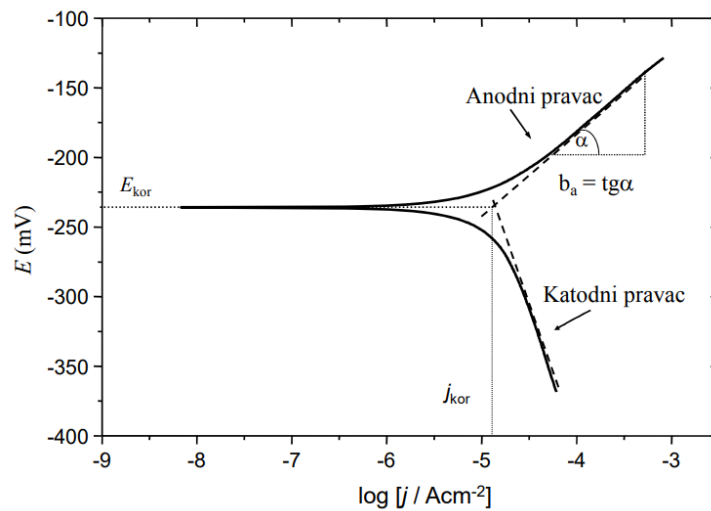
z – broj izmjenjenih elektrona,

F – Faradayeva konstanta, $F = 9,648 \times 10^4$ C/mol

b_a i b_k – Tafelovi nagibi anodnog i katodnog pravca.

Među DC-tehnike spada metoda Tafelove ekstrapolacije koja se koristi za određivanje gustoće struje izmjene. Polarizacijske krivulje snimljene u širokom području potencijala oko korozijskog potencijala $+ / - 250$ mV prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku i sa njih se određuju korozijski parametri. Ekstrapolacijom katodnih i anodnih pravaca dobiva se sjecište u kojem se iščitavaju

vrijednosti gustoće struje izmjene i ravnotežnog potencijala kako je prikazano na slici 2.[2]



Slika 2. Tafelova ekstrapolacija [2]

Također, često korištena DC-metoda linearne polarizacije tj. određivanje polarizacijskog otpora. Polarizacijski otpor R_p je otpor uzorka na koroziju prilikom primjene potencijala u blizini korozivnog potencijala $+ / - 15$ mV. Brzina korozije može se izračunati direktno iz polarizacijskog otpora R_p . U blizini korozivnog potencijala, krivulja struja – potencijal je linearna. Iz nagiba pravca može se odrediti odnos struje i potencijala kako je prikazano na slici 3.

Ova metoda daje informacije o trenutnoj brzini korozije, a vrijednost polarizacijskog otpora R_p direktno je povezana sa sposobnošću materijala da ne korodira. Materijali koji su otporniji na koroziju imaju visoke vrijednosti polarizacijskog otpora odnosno niske vrijednosti korozivne struje i_{kor} .

Polarizacijski otpor računa se prema[2, 15]:

$$R_p = \frac{S \Delta E}{\Delta I}$$

(6)

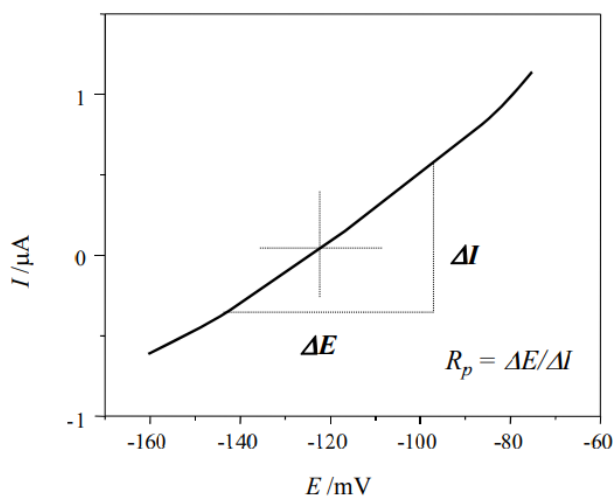
pri čemu je:

R_p – polarizacijski otpor, Ω ,

S – površina elektrode, m^2 ,

ΔE – promjena potencijala, V,

ΔI – promjena struje, A.



Slika 3. Linearna polarizacija (određivanje polarizacijskog otpora) [2]

Jakost korozivne struje računa se prema jednadžbi [2]:

$$i_{kor} = \frac{B}{R_p} = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a b_k)R_p}$$

(7)

gdje je:

i_{kor} – jakost korozivne struje, A,

b_a i b_k – Tafelovi nagibi anodnog i katodnog pravca,

R_p – polarizacijski otpor, Ω .

AC-tehnike za istraživanje intenziteta korozije temeljene na izmjeničnoj struji su nedestruktivne što ih čini povoljnima za istraživanje reakcija na granici faza. Ove su tehnike razvijene sedamdesetih godina prošlog stoljeća, a počele su se

primjenjivati za istraživanja na predmetima kulturne baštine za in situ mjerenja 90-ih godina. Iako je tumačenje rezultata mjerenja na predmetima kulturne baštine AC-tehnikama komplicirano, ove metode pružaju detaljan uvid u korozivne mehanizme i efikasnost metoda kontrole korozije te se počinju sve više koristiti. Prva takva tehnika primijenjena za određivanje polarizacijskog otpora je elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS).[1, 2, 8]

2.2.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija zasniva se na praćenju odziva strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije na pobudni signal. Mjeri se impedancija u širokom rasponu frekvencija od 10 mHz do 100 kHz.

EIS metoda može se koristiti u slabo vodljivim medijima jer ne uključuje linearnu promjenu potencijala. To je velika prednost u odnosu na DC-tehnike čiji rezultati u otopinama male vodljivosti mogu biti pogrešni zbog kontrole potencijala. Osim toga, koriste se male amplitude pobude, obično između 5 i 10 mV, a za prevlake visokog otpora i do 50 mV.[2, 8, 16]

U DC teoriji potencijal ne ovisi o vremenu tj. frekvencija je jednaka nuli, a otpor je definiran Ohmovim zakonom:

$$E = I \cdot R$$

(8)

gdje je:

E – potencijal, V,

I – struja, A,

R – otpor, Ω .

U AC teoriji, potencijal nije konstantan i frekvencija nije jednaka nuli. Otpor se definira jednadžbom analognom Ohmovom zakonu u kojoj je vrijednosti otpora prikazana kao Z odnosno impedancija ili kompleksni otpor, Ω :

$$E = I \cdot Z$$

(9)

Z predstavlja Faradaysku impedanciju odnosno kompleksni otpor koji je ekvivalentan otporu kod istosmjerne struje. To je mjera sposobnosti kruga da se odupre protoku električne struje.[2, 17]

Elektrokemijska impedancija najčešće se mjeri tako da se na elektrokemijsku ćeliju primjeni potencijal izmjenične struje koji izazove tok struje kroz ćeliju. Zatim se mjeri protok struje. Pretpostavimo da primjenjujemo sinusno promjenjiv potencijal:

$$E(t) = E_0 \sin \omega t$$

(10)

pri čemu je:

$E(t)$ – trenutni potencijal u bilo kojem vremenu t , V,

E_0 – amplituda, V,

ω – kutna frekvencija, $\omega = 2\pi f$, Hz,

f – frekvencija, Hz.

Odziv struje na sinusno promjenjivi potencijal je također sinusoidalno:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi)$$

(11)

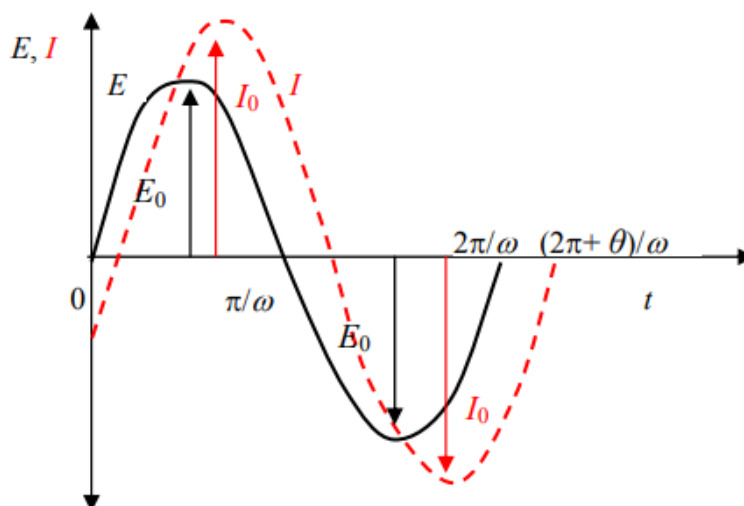
pri čemu je:

$I(t)$ – trenutna struja u bilo kojem vremenu t , A,

I_0 – amplituda, A,

φ – fazni kut, s^{-1} .

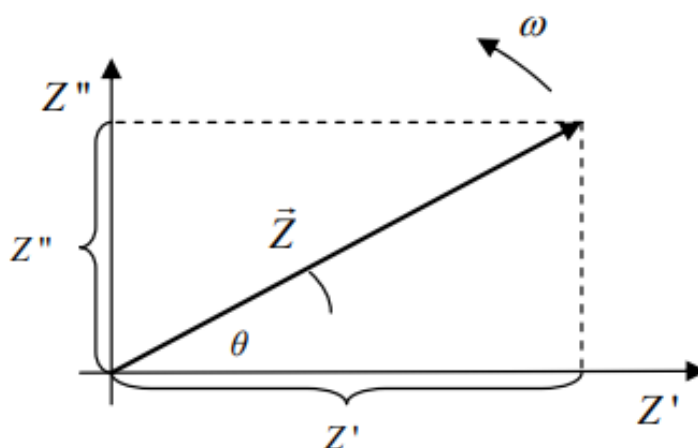
Krivulje potencijala i struje na istim su frekvencijama, ali nisu u fazi nego se razlikuju po amplitudi i po vremenu kako prikazuje slika 4.[2, 17]



Slika 4. Sinusoidni val pobudnog signala E i signala odziva I [18]

U elektrokemijskoj ćeliji kod AC strujnog kruga protok elektrona može sprječavati spora kinetika elektrode, sporo odvijanje kemijske reakcije i difuzija tj. otpornički, kondenzatorski i induktivni elementi u AC strujnom krugu.[16, 18]

Impedancija je vektorska veličina koja se ne može odrediti realnim brojem nego je potrebno odrediti više veličina. Opisuje se realnom komponentom, Z' i imaginarnom komponentom, Z'' u kompleksnoj ravnini kako prikazuje slika 5. Vektor impedancije je kompleksni broj tj. suma realne i imaginarne komponente.[2, 18]



Slika 5. Impedancijski vektor opisan realnim Z' i imaginarnim Z'' koordinatama [18]

Kada se uvede imaginarna jedinica $j = \sqrt{-1}$, koja se uvodi u slučaju jednažbi koje se ne mogu riješiti u polju realnih brojeva jednažbe elektrokemijske impedancije su [1, 2, 18]:

$$E = E' + jE'' \quad (12)$$

$$I = I' + jI'' \quad (13)$$

$$Z = Z' + j \cdot Z'' = \frac{E' + j \cdot E''}{I' + j \cdot I''} \quad (14)$$

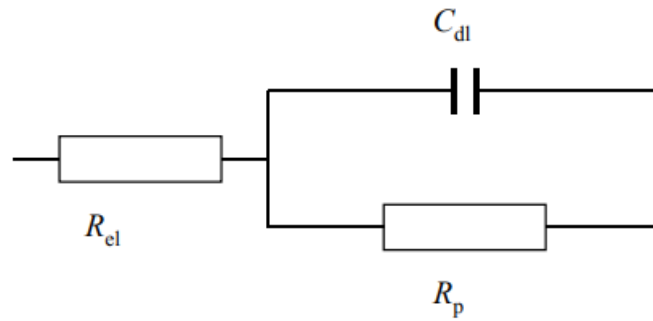
Fazni kut je:

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{Z''}{Z'} \quad (15)$$

Dužina vektora odnosno apsolutna vrijednost impedancije iznosi:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (16)$$

Elektrokemijska ćelija može se, u najjednostavnijem slučaju prikazati električnim modelom Randlesovog strujnog kruga koji je prikazan na slici 6. Elektrokemijska reakcija koja se odvija na elektrodoj površini analogna je električnom krugu koji se sastoji od otpora i kondenzatora.[2, 18]



Slika 6. Model Randelsovog strujnog krug [2]

Na slici 6. R_{el} predstavlja Ohmski ili nekompenzirani otpor elektrolita između radne i referentne elektrode, R_p je polarizacijski otpor, a C_{dl} je kapacitet dvosloja.[16]

Impedancija koja je kombinacija raznih elemenata u strujnom krugu koji pružaju otpor toku elektrona može se odrediti prema tablicama 1. i 2.

Tablica 1. prikazuje slučaj strujnog kruga gdje su dva impedancijska elementa spojena u seriju, kroz njih teče struja iste jačine ali je različiti pad napona. Impedancijski elementi strujnog kruga koji su spojeni paralelno imaju isti potencijal, a kroz njih teče različita struja. [18]

Tablica 1. Prikaz serijskog i paralelnog spoja impedancijskih elemenata [18]

| | Ekvivalentni krug | Ukupna impedancija |
|-----------------------|--------------------------|---|
| <i>Serijski spoj</i> | | $Z = Z_1 + Z_2$ |
| <i>Paralelni spoj</i> | | $\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2}$ |


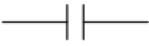


Tablica 2. u obzir uzima prisutnost otpora i kapaciteta te prikazuje osnovne elemente ekvivalentnog kruga i njihove impedancijske relacije.

Prvi prikazani element kruga je otpornik čija impedancija nema imaginarnu komponentu i realan je broj. Nema faznog pomaka pa su struja i potencijal u fazi i neovisni su o frekvenciji.

Sljedeći prikazani element kruga je kondenzator čija impedancija nema realnu komponentu. Imaginarna komponenta impedancije kondenzatora funkcija je kapaciteta C i frekvencije ω . Na visokim se frekvencijama impedancija teži nuli, a na niskim frekvencijama teži u beskonačno tj. kondenzator se ponaša kao otvoreni krug.

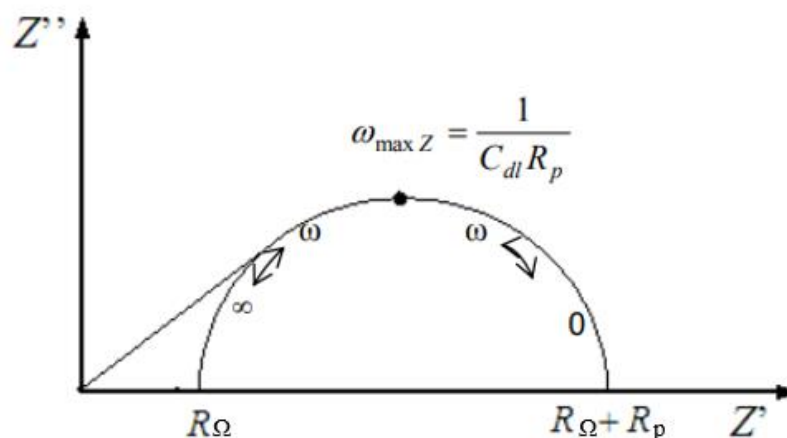
Treći element je zavojnica kod kojeg je, kao i kod kondenzatora, struja uvijek 90° izvan faze u odnosu na potencijal. Dok kod kondenzatora struja prednjači potencijalu, kod induktora ona zaostaje za potencijalom. Rezultat toga je da impedancija raste s porastom frekvencije, a na niskima u teži u nulu.[16, 18]

Tablica 2. Elementi ekvivalentnog strujnog kruga i impedancijske relacije [18]

| Element ekvivalentnog kruga | Impedancijske relacije |
|---|--|
|  | $Z = R + 0j \quad j = \sqrt{-1}$ |
|  | $Z = 0 - \frac{j}{\omega C} \quad \omega = 2\pi f$ |
|  | $Z = R - \frac{j}{\omega C}$ |
|  | $Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$ |

Eksperimentalni podaci dobiveni EIS metodom prikazuju se dijagramima koje nazivamo impedancijski spektri. Iz tih se podataka računa fazni pomak θ i ukupna impedancija Z za svaku frekvenciju unutar zadanog raspona.[16]

Nyquistov prikaz impedancijskog spektra prikazuje ovisnost imaginarne komponente impedancije Z'' u odnosu na realnu komponentu Z' za svaku pobudnu frekvenciju.[2]



Slika 7. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra za jednostavni elektrokemijski sustav [18]

Na slici je prikazan dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav i iz njega je vidljivo da na visokim frekvencijama (gdje lijeva strana kapacitivne petlje siječe x-os) prevladava Ohmski otpor tj. otpor elektrolita R_{el} . Na niskim frekvencijama (gdje desna strana petlje siječe x-os), vrijednost otpora je zbroj otpora elektrolita R_{el} i polarizacijskog otpora R_p . [2, 16]

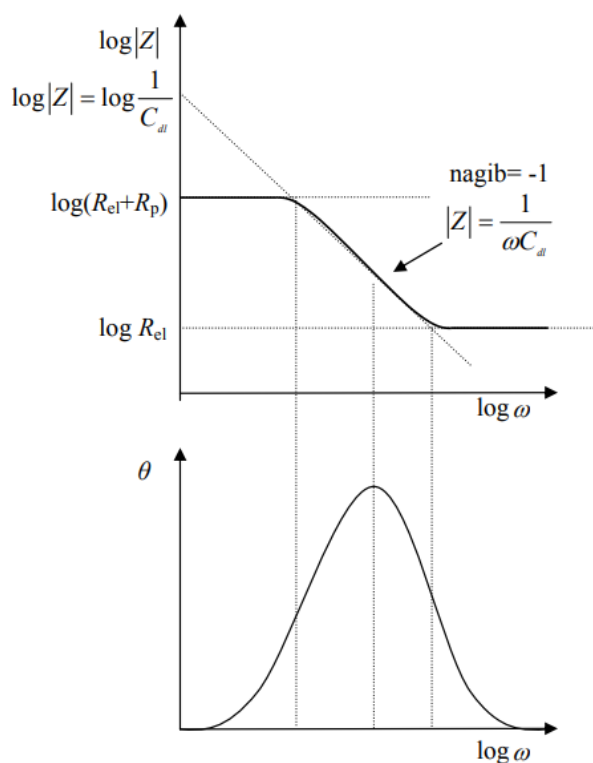
U slučaju izmjenične struje polarizacijski otpor definiran je jednadžbom:

$$R_p = \lim_{\omega \rightarrow 0} \operatorname{Re}\{Z_f\}_{E_{kor}} \quad (17)$$

u kojoj je $\operatorname{Re}\{Z_f\}_{E_{kor}}$ realni dio impedancije pri korozijskom potencijalu i frekvenciji koja teži nuli. U većini se slučajeva polarizacijski otpor dobiva ekstrapolacijom kapacitivne petlje na realnu os. Uz poznati polarizacijski otpor može se odrediti gustoća korozijske struje kao i kod tehnika sa istosmjernom strujom [2]:

$$i_{kor} = \frac{B}{R_p} = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a b_k)R_p} \quad (18)$$

Bodeov prikaz pokazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije $|Z|$ i faznog kuta θ , o logaritmu frekvencije f . [2]



Slika 8. Bodeov prikaz impedancijskog spektra za jednostavni elektrokemijski sustav [18]

Na Bodeovom dijagramu lako je uočljivo kako impedancija ovisi o frekvenciji obzirom da se vrijednost frekvencije nalazi na x-osi. Na najvišim frekvencijama prevladava Ohmski otpor tj. otpor elektrolita R_{el} i $\log R_{el}$ može se očitati iz grafa pri višim frekvencijama. Na najnižim frekvencijama nalazi se polarizacijski otpor i očitava se iz grafa kao $\log (R_{el} + R_p)$.

Na srednjim frekvencijama krivulja prelazi u ravnu liniju sa nagibom -1. Kada se ova linija ekstrapolira na y-os ($\log |Z|$) i $\omega=1$ tj. $\log \omega = 0, f = 0,16$ Hz dolazi se do kapaciteta dvosloja [2, 16]:

$$\log|Z| = \log \frac{1}{C_{dl}}$$

(19)

Podaci dobiveni EIS metodom na objektima kulturne baštine mogu se analizirati na jednostavnije i složenije načine. Najjednostavnije analiza uključuje dobivanje vrijednosti otpornosti na koroziju iz vrijednosti $|Z|$ pri niskim frekvencijama. Podaci dobiveni iz srednjih/visokih frekvencija kapacitivne petlje na Nyquistovom dijagramu mogu se koristiti za analizu zaštitnih svojstva patine, a sa niskih frekvencija moguće je dobiti vrijednost otpora prijenosa naboja R_{ct} . Također, nagib krivulje na srednjim frekvencijama Bodeovog dijagrama koristi se kao brza metoda za procjenu kvalitete premaza. Kompleksnije analize kojima se dobiva više informacija o svojstvima sistema i korozijskim mehanizmima uključuju analize spektra pomoću ekvivalentnih sklopova koji se koriste za reprodukciju električnog ponašanja sustava.[8]

Da bi se do ovih podataka došlo potrebno je mjerenja provoditi in situ odnosno na licu mjesta.

Pri tumačenju rezultata u obzir je potrebno uzeti brojne faktore kao što su upotreba nekorozivnog elektrolita kako bi se spriječila oštećenja površine, smetnje iz okoliša koje se ne mogu kontrolirati (elektromagnetska buka, utjecaj svjetla i temperature) i prirodu površine na kojoj se mjeri (čiste ispolirane metalne površine, metalne površine sa patinom ili korozijskim produktima te metalne površine sa raznim zaštitnim premazima).[8]

Najvažniji problem kod provođenja ovakvih mjerenja je postavljanje elektrokemijske ćelije sa tekućim elektrolitom na hrapave, nepravilne, zakrivljene površine koje nisu horizontalne. Da bi se to izbjeglo, u novije vrijeme se koriste elektroliti u obliku hidrogelova.[8]

2.3. Hidrogelovi

Hidrogelovi su umreženi hidrofilni polimerni lanci zasićeni vodom. Zbog svoje mrežaste strukture i svojstva hidrofilnost zadržavaju vodu unutar pora. Ovisno o kemijskom sastavu mogu zadržavati količinu vode između 30 i 99% ukupne mase. Hidrogelovi mogu biti prirodnog i sintetičkog podrijetla, a zbog dobrih svojstava njihova je primjena raširena u području medicine, farmacije, u pročišćivanju, izradi ambalaže, papira, eksploziva, senzora te u poljoprivredi.[10]

Obzirom na brojne poteškoće prilikom primjene tekućeg elektrolita prilikom in situ elektrokemijskih mjerenja, kao alternativno rješenje istražuje se korištenje elektrolita u obliku hidrogelova. Elektroliti u obliku hidrogelova imaju dobra mehanička svojstva i svojstva vodljivosti te se lako pripremaju.[9]

Za elektrokemijska mjerenja mogu se koristiti hidrogelovi bazirani na agaru, a koriste se i hidrogelovi bazirani na poli (vinil alkoholu) (PVA).

Hidrogelove bazirane na agaru jednostavno je i jeftino pripremiti. Čisti agar gel nema dobra mehanička svojstva što znači da se mora kombinirati sa npr. glicerolom.[9] Proučavanjem učinka dodatka agara hidrogelovima zaključeno je da se korištenjem niske koncentracije agara dobivaju rezultati slični rezultatima iz tradicionalne elektrokemijske ćelije.[8]

U usporedbi sa drugim sintetičkim materijalima od kojih se izrađuju hidrogelovi, PVA je najpoželjniji materijal zbog svojih svojstava. Biorazgradiv je, netoksičan, nekancerogen, topljiv u vodi i jeftin. Nedostatak hidrogelova baziranih na PVA su njihova slaba mehanička čvrstoća i niska toplinska stabilnost. Ovi se nedostaci mogu riješiti miješanjem PVA sa odgovarajućim prirodnim polimerima.[19]

Najjednostavniji način pripreme PVA hidrogelova je kroz ciklus zamrzavanja i odmrzavanja koji omogućuje umrežavanje zbog formacije mikroskopskih kristala zvanih kristaliti na niskim temperaturama. Broj i stabilnost kristalita povećava se ponavljanjem ciklusa zamrzavanja/odmrzavanja vodenih otopina PVA. Ovako dobiveni hidrogelovi pokazuju mehaničku stabilnost, elastičnost poput gume, stabilnost na sobnoj temperaturi, sposobnost da se zadrže izvorni oblik i visoki udio vode što ih čini najboljom zamjenom za tekući elektrolit.[9]

PVA hidrogelovi koji se koriste na objektima kulturne baštine moraju imati dobra svojstva provodnosti, ali se mora izbjegavati korištenje spojeva koji bi ugrozili površinu metala tj. moraju imati nisku koncentraciju soli.[9]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Opis rada

U ovom su radu provedena ispitivanja korištenjem hidrogelova na bazi poli (vinil alkohola) metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Provedena su ispitivanja na golom i korodiranom metalu i metalu zaštićenom tanjim i debljim slojem zaštitnog premaza. Korišteni su hidrogelovi pripremljeni u dva različita elektrolita i dviju različitih debljina. Rezultati dobiveni na ovaj način uspoređuju se sa rezultatima dobivenima u klasičnoj elektrokemijskoj ćeliji.

3.2. Postupak

Za mjerenja EIS metodom korištene su radne elektrode: čisti bakar, bronca, patinirana bronca, bronca sa premazom (Paraloid) – 1 sloj i bronca sa premazom (Paraloid) – 2 sloja. Kod bronce i bakra potrebno je prethodno izbrusiti i odmastiti površinu metala.

Mjerenja sa hidrogelovima provedena su u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom i Pt protuelektrodama. Površina radne elektrode iznosila je $7,2 \text{ cm}^2$. Pobuda kod EIS mjerenja je 10 mV, osim kod pločica sa premazom gdje iznosi 50 mV.

Mjerenja u troelektrodnoj elektrokemijskoj ćeliji provedena su sa grafitnom protuelektrodom i referentnom zasićenom kalomel elektrodom. Površina radne elektrode iznosila je $10,18 \text{ cm}^2$. Korišteni elektrolit bila je otopina umjetne kiše pH = 6,5 ($0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ i $0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$, zakiseljeno pomoću $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$).

3.3. Priprema hidrogelova

Staklena čaša postavi se u vodenu kupelj na magnetskoj miješalici, u nju se ulije voda i grije se na 95 °C. U 50 ml zagrijanog otapala dodaje se potrebna količina poli (vinil alkohola) i natrijevog alginata (prema tablici 3.) te se miješa brzinom 250 min⁻¹ na 95 °C otprilike 45 minuta dok se PVA i natrijev alginat potpuno ne otope. Vruće se otopine izliju u prethodno dezinficirane posudice i stavljaju se na zamrzavanje u zamrzivač. Nakon 3 sata posudice se izvade iz zamrzivača i ostavljaju na sobnoj temperaturi 6 sati. Proces zamrzavanja/odmrzavanja ponavlja se ukupno 6 puta. Nakon tog se posudice sa hidrogelovima pokriju aluminijskom folijom i drže se u hladnjaku.[20]

Tablica 3. Sastav otapala pripremljenih hidrogelova

| Hidrogelovi s 0,5 g Na alginata i 3,5 g poli (vinil alkohola) | | |
|--|---|-------------------------------------|
| Oznaka | OTAPALO (ukupno 50 ml) | |
| | Otapalo 1 | Otapalo 2 |
| Hidrogel 1 tanji i deblji | razrijeđena limunska kiselina/NaOH (45 ml destilirane vode i 5 ml koncentrirane otopine limunske kiseline/NaOH 47,5 ml | glicerol (5 vol.%) 2,5 ml |
| Hidrogel 2 tanji i deblji | umjetna kiša (pH=6,5) (0,6 g L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , 0,6 g L ⁻¹ NaNO ₃ i 0,6 g L ⁻¹ NaHCO ₃ , zakiseljeno pomoću 0,5 M H ₂ SO ₄) 47,5 ml | glicerol (5 vol.%) 2,5 ml |

3.4. Provedba mjerenja

Prije početka mjerenja hidrogelovi su izrezani na odgovarajuće dimenzije (3*2,4 cm) te im je izmjerena debljina i izvagani su.

Za mjerenja sa hidrogelovima postavlja se odabrana radna elektroda i u držač se stavlja hidrogel i protuelektroda kako je vidljivo na slici 9. Sve se spaja na potencioestat Palm Sens 4 u sklopu kojeg je analizator frekvencija te se spaja sa računalom. Slika 10. prikazuje kako izgleda aparatura. Za mjerenja u dvoelektrodnom sustavu korištene su dvije vrste protuelektroda, jedna u obliku savitljivih polimernih elektroda, sličnih onima koje se koriste kod EEG i EKG ispitivanja, dok je druga vrsta protuelektroda bila u obliku tankog platinskog lima.



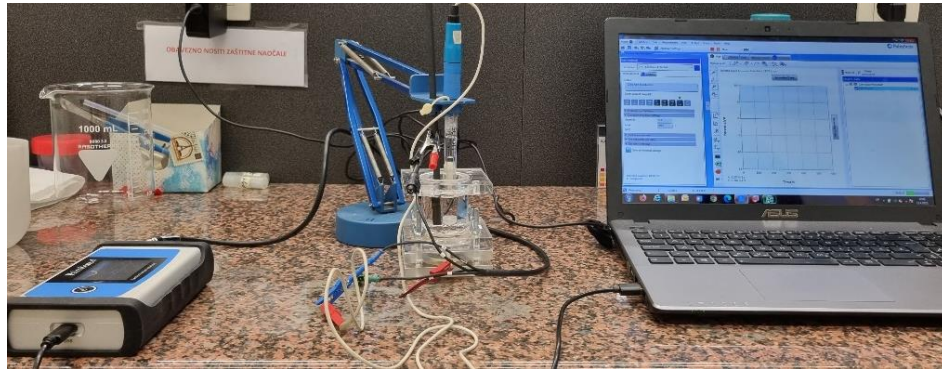
Slika 9. Dvoelektrodni sustav sa hidrogelom i Pt elektrodom



Slika 10. Aparatura za EIS mjerenje u dvoelektrodnom sustavu sa hidrogelom

Prati se stabilizacija potencijala kroz 5 minuta (po potrebi i duže) i snima se graf ovisnosti korozijskog potencijala E_{kor} o vremenu. Nakon toga pokreće se EIS mjerenje i na kraju se hidrogel ponovo važe.

Mjerenja u troelektrodnoj elektrokemijskoj ćeliji provode se na isti način, a izgled aparature vidljiv je na slikama 11. i 12.



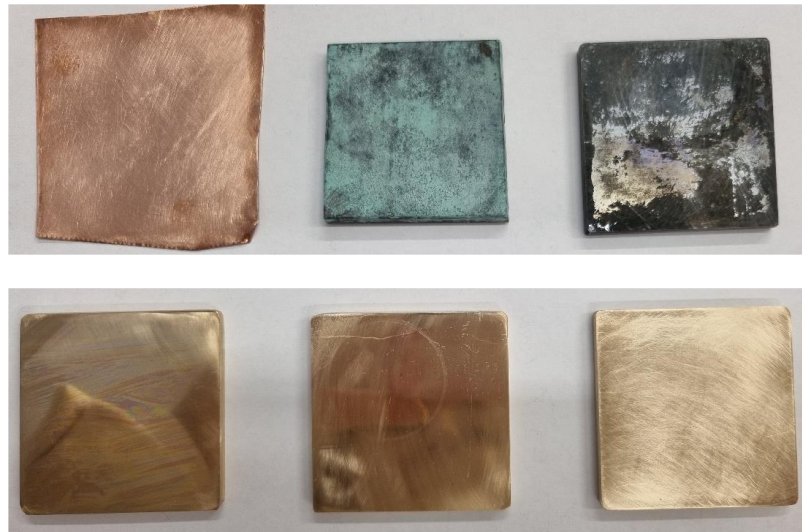
Slika 11. Aparatura za EIS mjerenje u troelektrodnoj elektrokemijskoj ćeliji sa tekućim elektrolitom



Slika 12. Troelektrodna elektrokemijska ćelija sa tekućim elektrolitom

4. REZULTATI

U ovom radu ispitivan je utjecaj debljine i sastava hidrogela na EIS odziv na različitim podlogama. Korišteni su deblji i tanji elektroliti sa otopinama kisele kiše i limunske kiseline i podloge od čistog bakra, bronce, bronce sa sulfidnom i nitratnom patinom, bronce sa debljim i tanjim slojem premaza Paraloid B-72.



Slika 13. Podloge od čistog bakra, bronce sa nitratnom patinom, bronce sa sulfidnom patinom, bronce sa premazom Paraloida u tanjem sloju, bronce sa premazom Paraloida u debljem sloju i bronce

Rezultati dobiveni metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani su Bodeovim dijagramima. Tablicama su prikazani očitani otpori. Polarizacijski otpor R_p očitao je pri frekvenciji od 0,01 Hz, a otpor elektrolita R_{el} pri frekvenciji od 10^5 Hz. Specifični otpor ρ izračunat je prema jednadžbi:

$$\rho = \frac{R_{el}}{d}$$

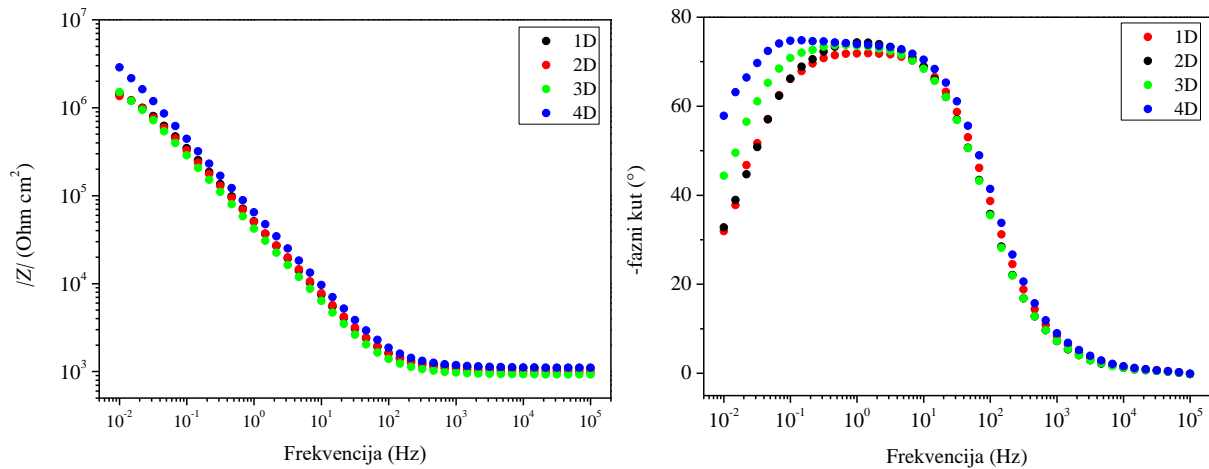
(20)

gdje je:

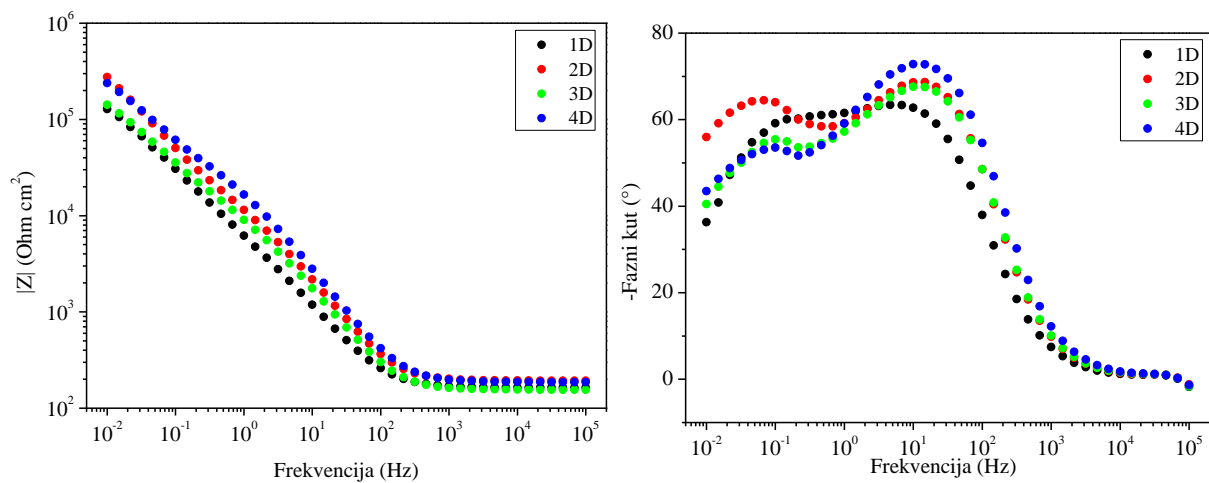
R_{el} – otpor elektrolita, $\Omega \text{ cm}^2$

d – debljina hidrogela, cm.

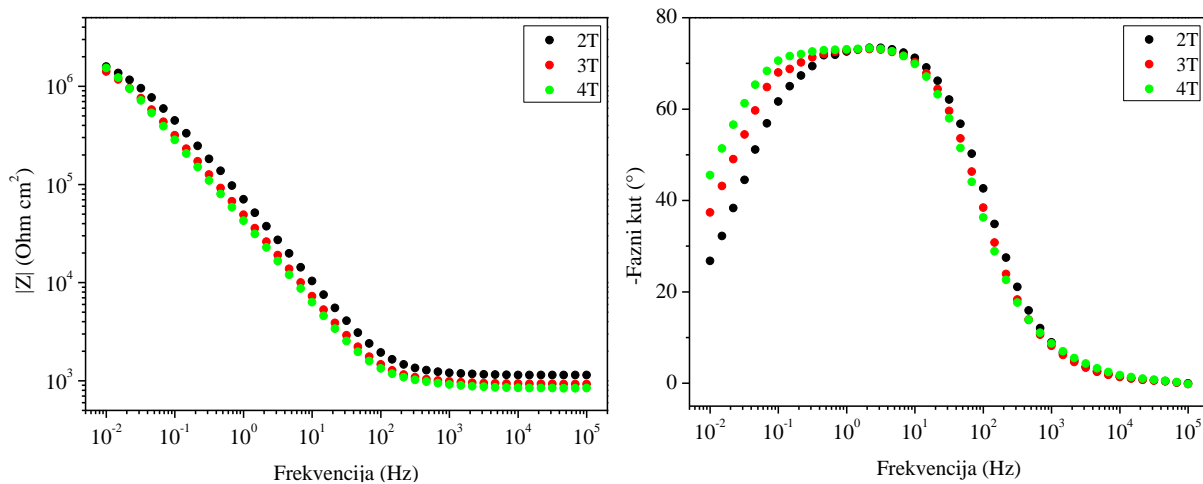
4.1. Bakar



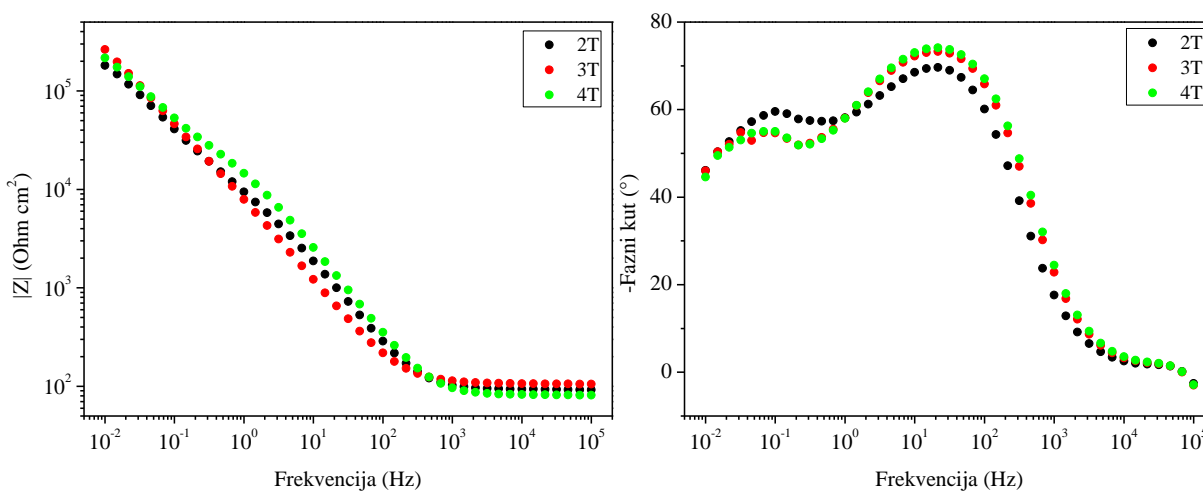
Slika 14. Bodeov dijagram za bakar sa debljim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom protuelektrodom



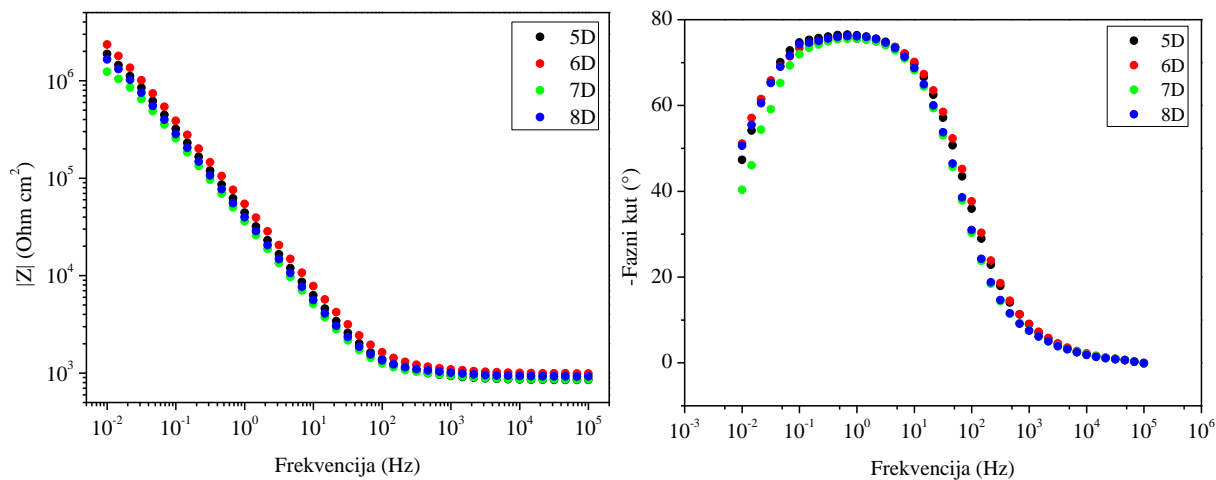
Slika 15. Bodeov dijagram za bakar sa debljim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom



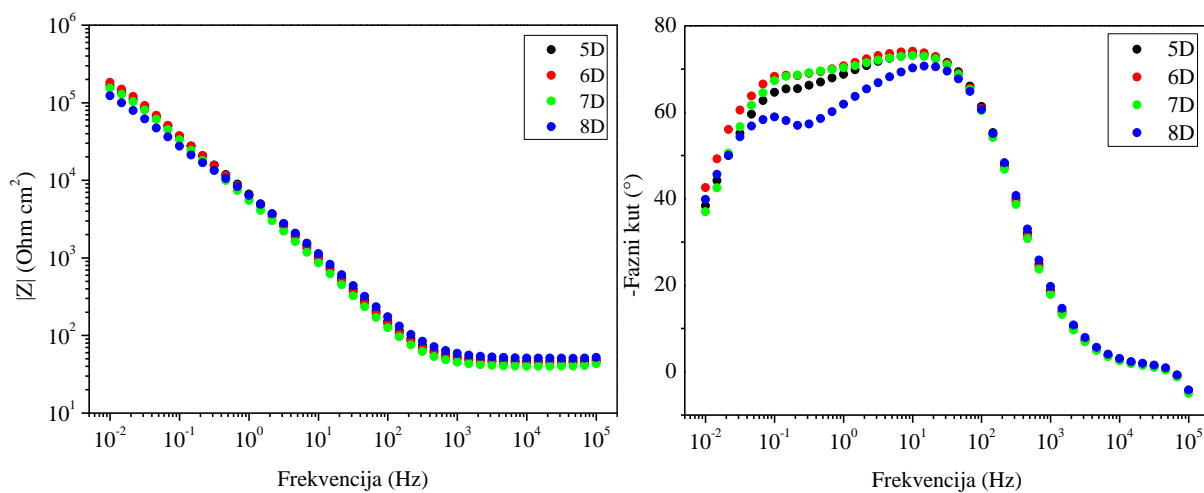
Slika 16. Bodeov dijagram za bakar sa tanjim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom



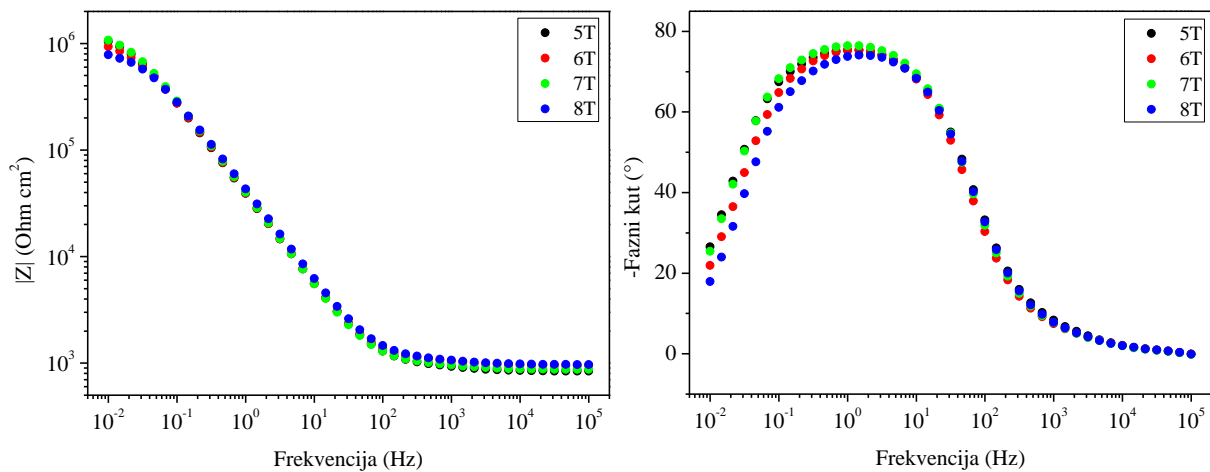
Slika 17. Bodeov dijagram za bakar sa tanjim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom



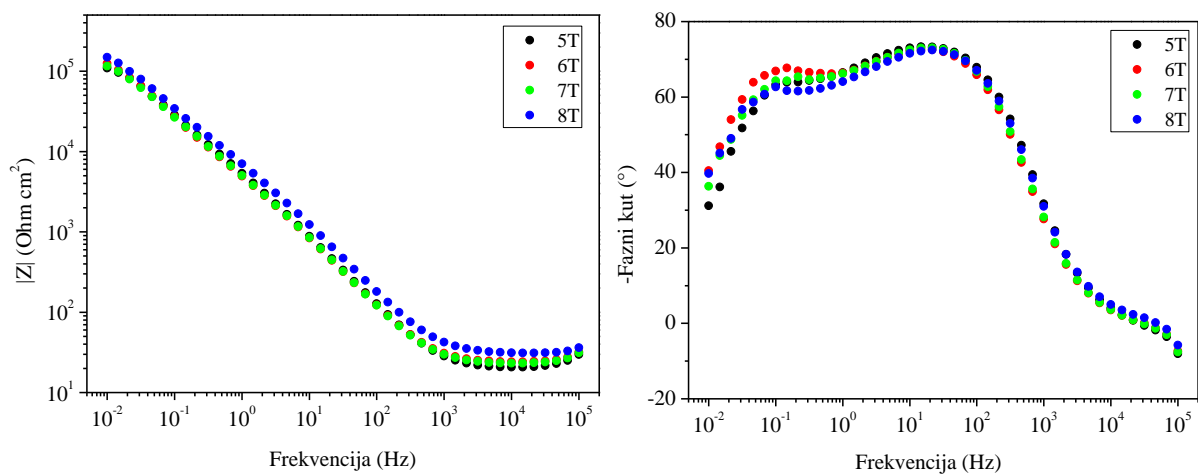
Slika 18. Bodeov dijagram za bakar sa debljim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom



Slika 19. Bodeov dijagram za bakar sa debljim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom



Slika 20. Bodeov dijagram za bakar sa tanjim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom

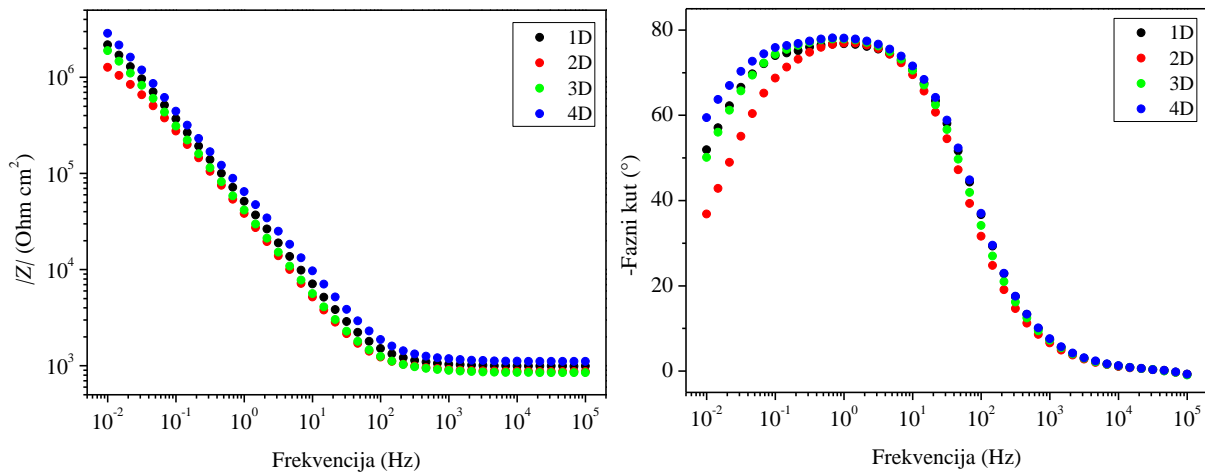


Slika 21. Bodeov dijagram za bakar sa tanjim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom

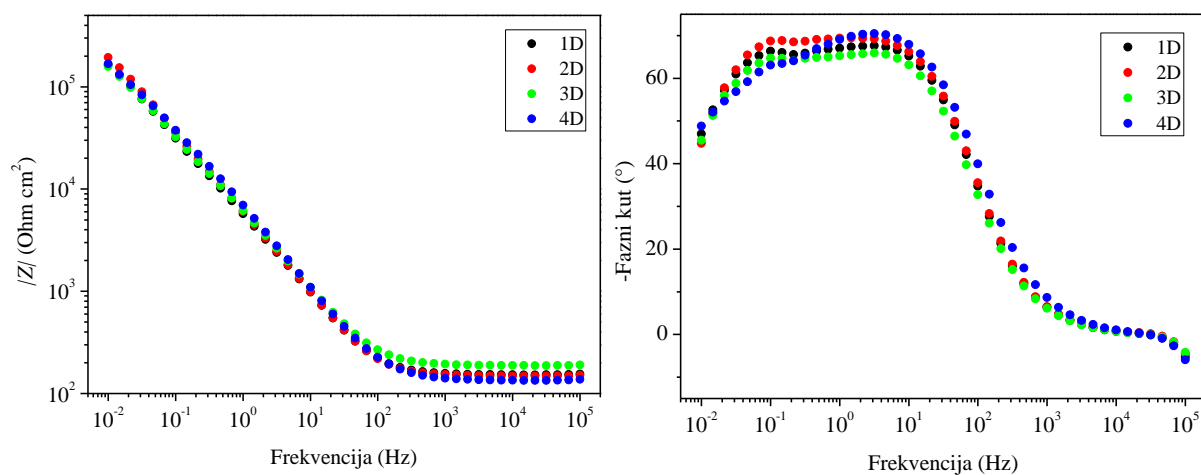
Tablica 4. Vrijednosti polarizacijskog otpora (R_p), i otpora elektrolita (R_{el}) očitani iz impedancijskih spektara u dvoelektrodnom sustavu na podlozi od čistog bakra

| HIDROGEL | | | d / cm | polimerna elektroda | | | Pt elektroda | | |
|----------|-------------------|---|-----------------|----------------------------------|-------------------------------|---------------------------|----------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| | | | | $R_p / *10^6 \Omega \text{cm}^2$ | $R_{el} / \Omega \text{cm}^2$ | $\rho / \Omega \text{cm}$ | $R_p / *10^6 \Omega \text{cm}^2$ | $R_{el} / \Omega \text{cm}^2$ | $\rho / \Omega \text{cm}$ |
| D | kisela kiša | 1 | 0,6 | 1,440 | 1088,73 | 1814,54 | 0,128 | 163,18 | 271,968 |
| | | 2 | 0,7 | 1,359 | 999,48 | 1427,82 | 0,275 | 193,27 | 276,099 |
| | | 3 | 0,7 | 1,512 | 927,80 | 1325,43 | 0,142 | 154,89 | 221,277 |
| | | 4 | 0,6 | 2,873 | 1109,02 | 1848,37 | 0,238 | 186,21 | 310,356 |
| | limunska kiselina | 5 | 0,7 | 1,875 | 853,07 | 1218,67 | 0,167 | 48,12 | 68,7359 |
| | | 6 | 0,5 | 2,345 | 991,91 | 1983,82 | 0,183 | 46,21 | 92,415 |
| | | 7 | 0,4 | 1,235 | 862,13 | 2155,32 | 0,155 | 43,17 | 107,936 |
| | | 8 | 0,5 | 1,655 | 923,63 | 1847,26 | 0,123 | 52,31 | 104,629 |
| T | kisela kiša | 2 | 0,4 | 1,586 | 1142,89 | 2857,23 | 0,182 | 92,21 | 230,526 |
| | | 3 | 0,4 | 1,415 | 927,78 | 2319,44 | 0,263 | 105,13 | 262,836 |
| | | 4 | 0,3 | 1,536 | 841,30 | 2804,33 | 0,216 | 81,32 | 271,08 |
| | limunska kiselina | 5 | 0,3 | 1,044 | 841,10 | 2803,66 | 0,109 | 29,80 | 99,33 |
| | | 6 | 0,3 | 0,934 | 946,90 | 3156,34 | 0,125 | 31,87 | 106,219 |
| | | 7 | 0,3 | 1,074 | 872,92 | 2909,74 | 0,116 | 31,32 | 104,397 |
| | | 8 | 0,2 | 0,782 | 969,82 | 4849,09 | 0,149 | 36,19 | 180,957 |

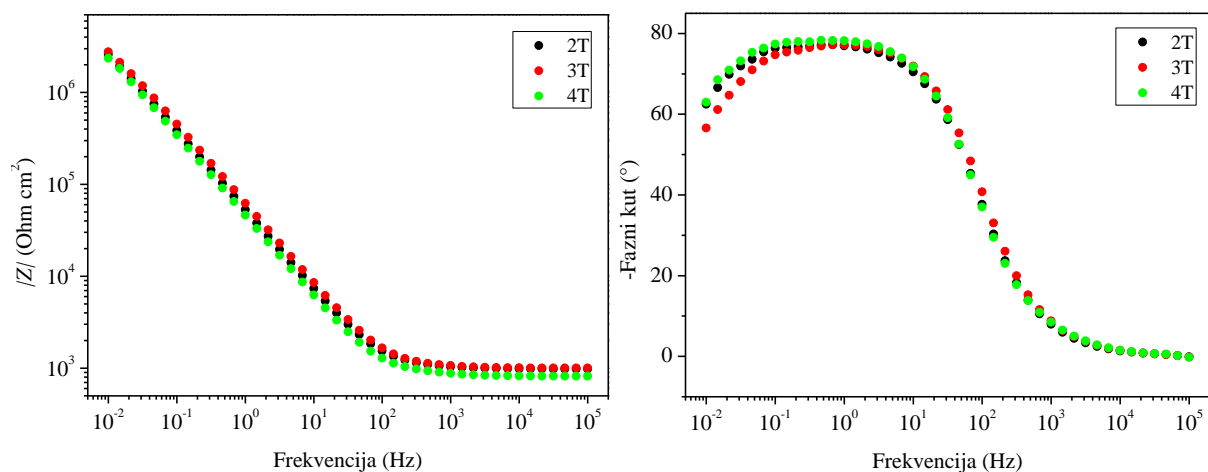
4.2. Bronca



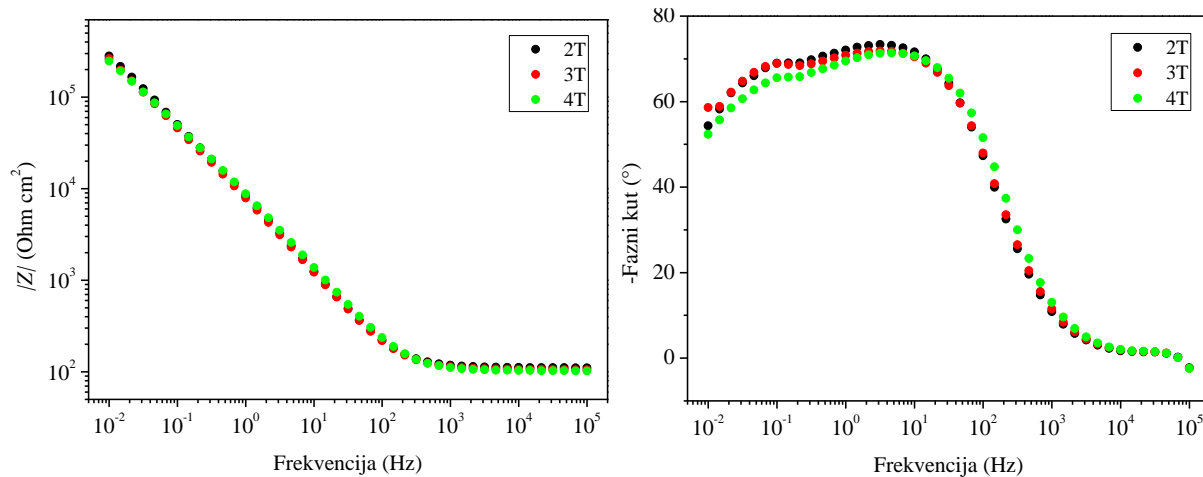
Slika 22. Bodeov dijagram za broncu sa debljim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom



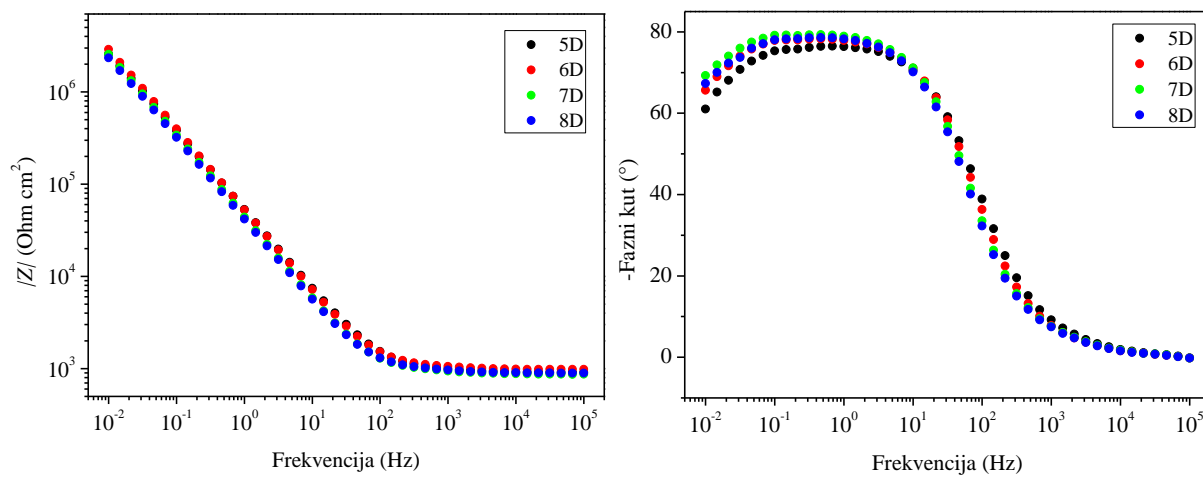
Slika 23. Bodeov dijagram za broncu sa debljim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom



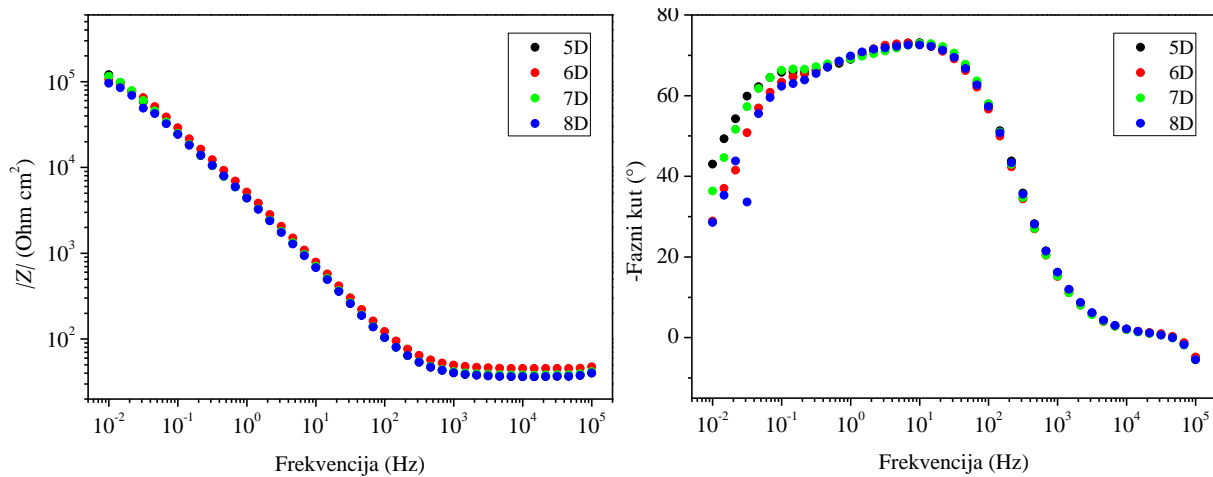
Slika 24. Bodeov dijagram za broncu sa tanjim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom



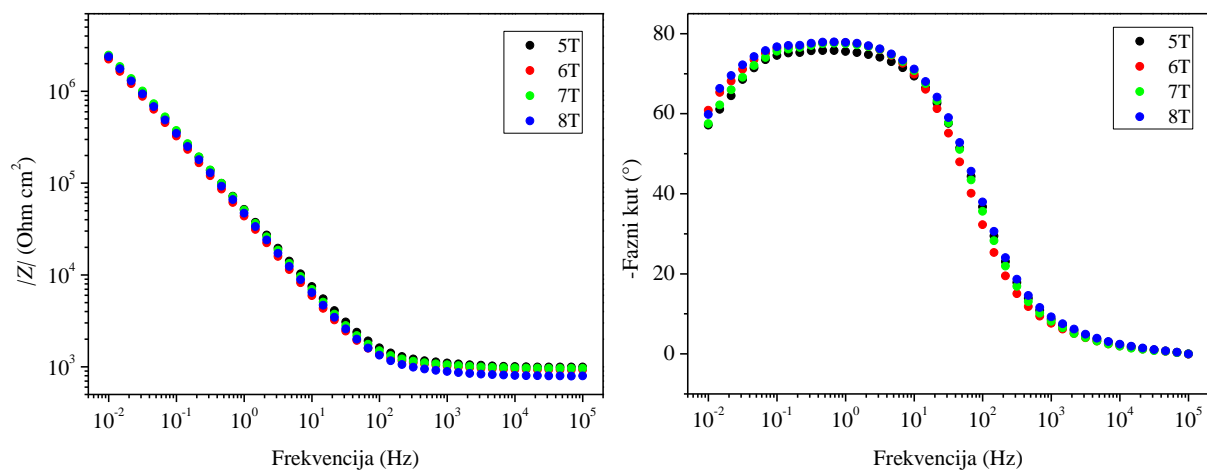
Slika 25. Bodeov dijagram za broncu sa tanjim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom



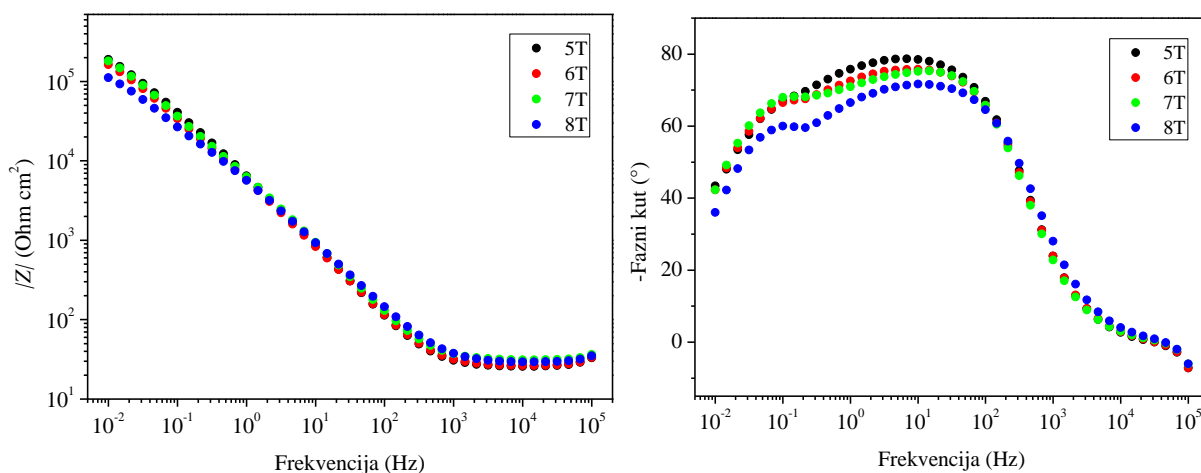
Slika 26. Bodeov dijagram za broncu sa debljim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom



Slika 27. Bodeov dijagram za broncu sa debljim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom



Slika 28. Bodeov dijagram za broncu sa tanjim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom

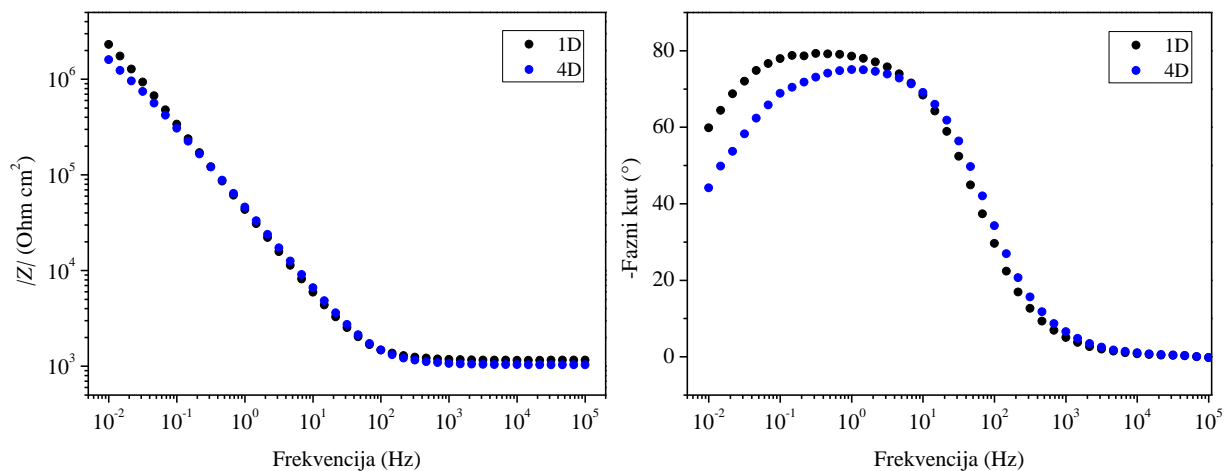


Slika 29. Bodeov dijagram za broncu sa tanjim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom

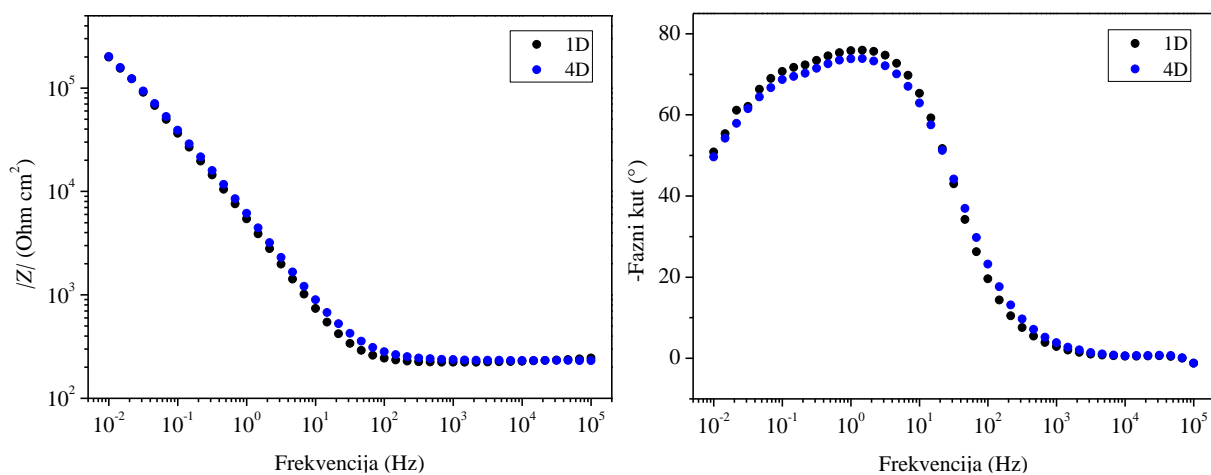
Tablica 5. Vrijednosti polarizacijskog otpora (R_p), i otpora elektrolita (R_{el}) očitani iz impedancijskih spektara u dvoelektrodnom sustavu na podlozi od bronce

| HIDROGEL | | d / cm | polimerna elektroda | | | Pt elektroda | | | |
|----------|-------------------|-----------------|---------------------------------|------------------------------|--------------------------|---------------------------------|------------------------------|--------------------------|---------|
| | | | $R_p / *10^6 \Omega\text{cm}^2$ | $R_{el} / \Omega\text{cm}^2$ | $\rho / \Omega\text{cm}$ | $R_p / *10^6 \Omega\text{cm}^2$ | $R_{el} / \Omega\text{cm}^2$ | $\rho / \Omega\text{cm}$ | |
| D | kisela kiša | 1 | 0,6 | 2,183 | 989,40 | 1648,99 | 0,165 | 155,11 | 258,514 |
| | | 2 | 0,7 | 1,268 | 871,66 | 1245,23 | 0,194 | 150,19 | 214,558 |
| | | 3 | 0,7 | 1,896 | 849,02 | 1212,89 | 0,158 | 190,22 | 271,747 |
| | | 4 | 0,6 | 2,877 | 1109,02 | 1848,37 | 0,168 | 137,28 | 228,794 |
| | limunska kiselina | 5 | 0,7 | 2,580 | 909,14 | 1298,78 | 0,121 | 40,10 | 57,2925 |
| | | 6 | 0,5 | 2,891 | 982,64 | 1965,28 | 0,106 | 47,45 | 94,8941 |
| | | 7 | 0,4 | 2,556 | 867,64 | 2169,11 | 0,116 | 41,70 | 104,26 |
| | | 8 | 0,5 | 2,347 | 895,69 | 1791,39 | 0,096 | 40,31 | 80,6121 |
| T | kisela kiša | 2 | 0,4 | 2,587 | 978,99 | 2447,48 | 0,282 | 110,33 | 275,814 |
| | | 3 | 0,4 | 2,775 | 1003,60 | 2509 | 0,263 | 105,13 | 262,827 |
| | | 4 | 0,3 | 2,359 | 819,01 | 2730,02 | 0,248 | 102,20 | 340,654 |
| | | 5 | 0,3 | 2,362 | 992,35 | 3307,85 | 0,190 | 33,08 | 110,254 |
| | limunska kiselina | 6 | 0,3 | 2,233 | 925,62 | 3085,39 | 0,163 | 33,44 | 111,463 |
| | | 7 | 0,3 | 2,477 | 963,66 | 3212,18 | 0,182 | 36,41 | 121,376 |
| | | 8 | 0,2 | 2,376 | 793,02 | 3965,11 | 0,112 | 35,09 | 175,449 |

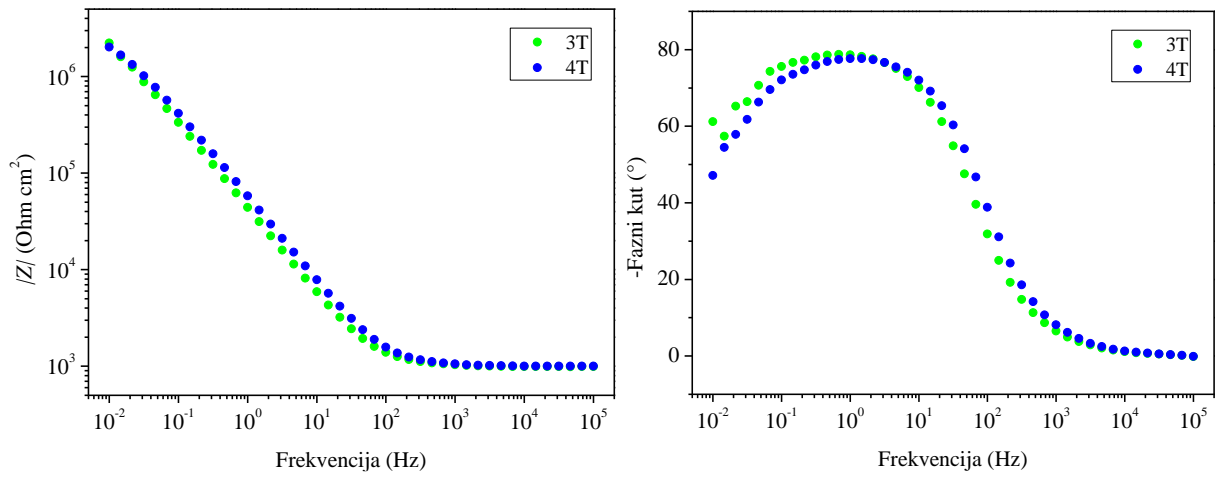
4.3. Bronca sa sulfidnom patinom



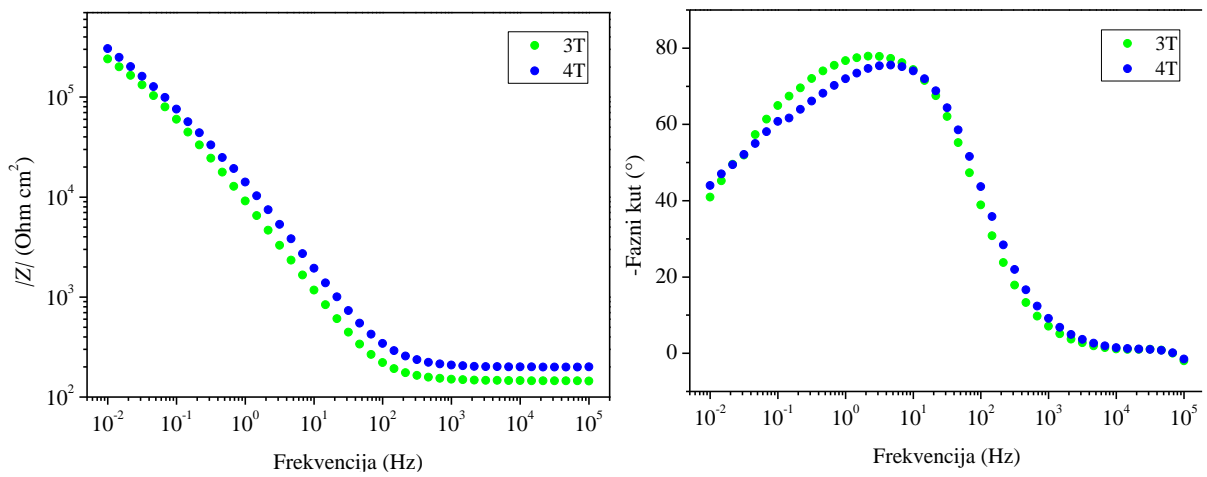
Slika 30. Bodeov dijagram za sulfidnu patinu sa debljim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom



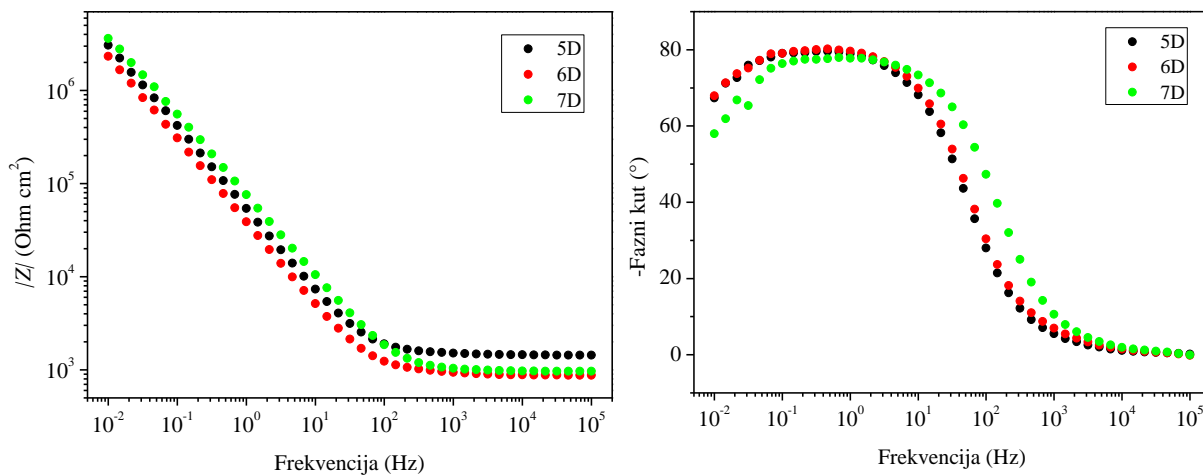
Slika 31. Bodeov dijagram za sulfidnu patinu sa debljim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom



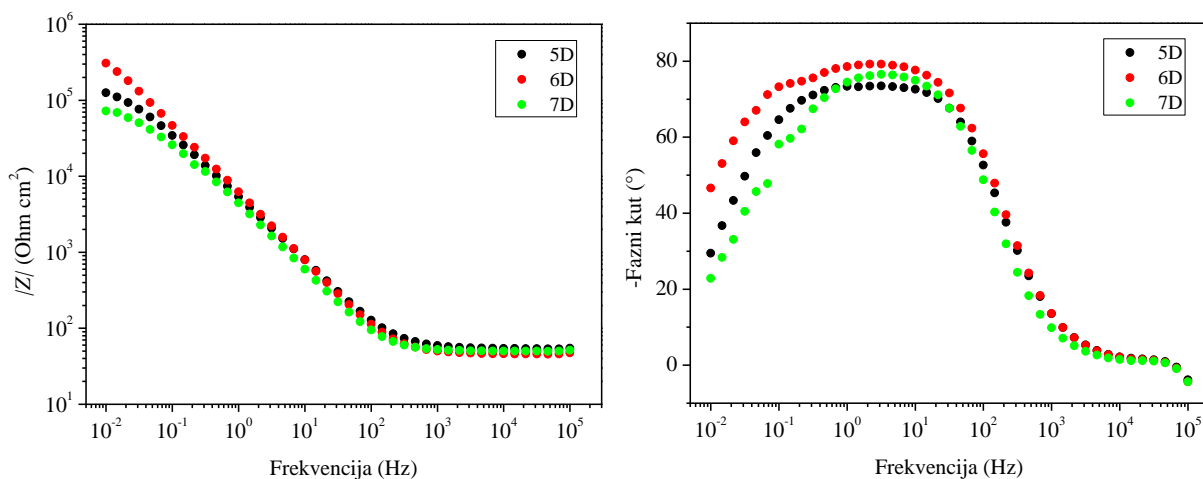
Slika 32. Bodeov dijagram za sulfidnu patinu sa tanjim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom



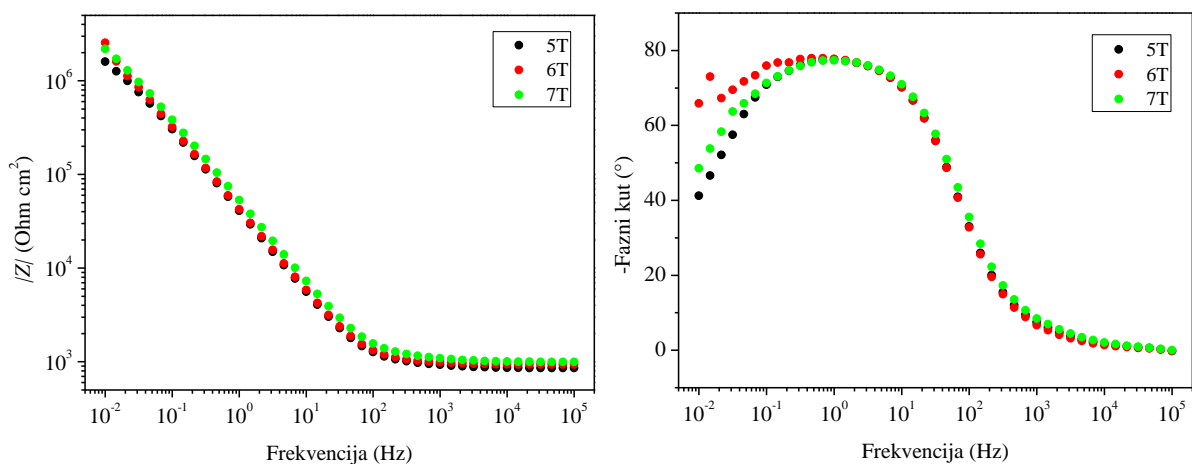
Slika 33. Bodeov dijagram za sulfidnu patinu sa tanjim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom



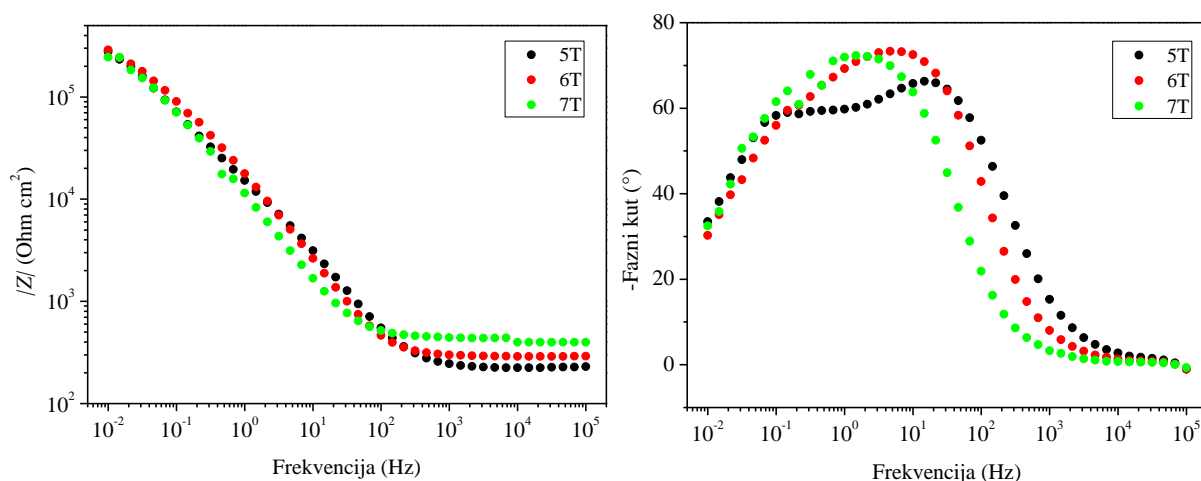
Slika 34. Bodeov dijagram za sulfidnu patinu sa debljim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom



Slika 35. Bodeov dijagram za sulfidnu patinu sa debljim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom



Slika 36. Bodeov dijagram za sulfidnu patinu sa tanjim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom

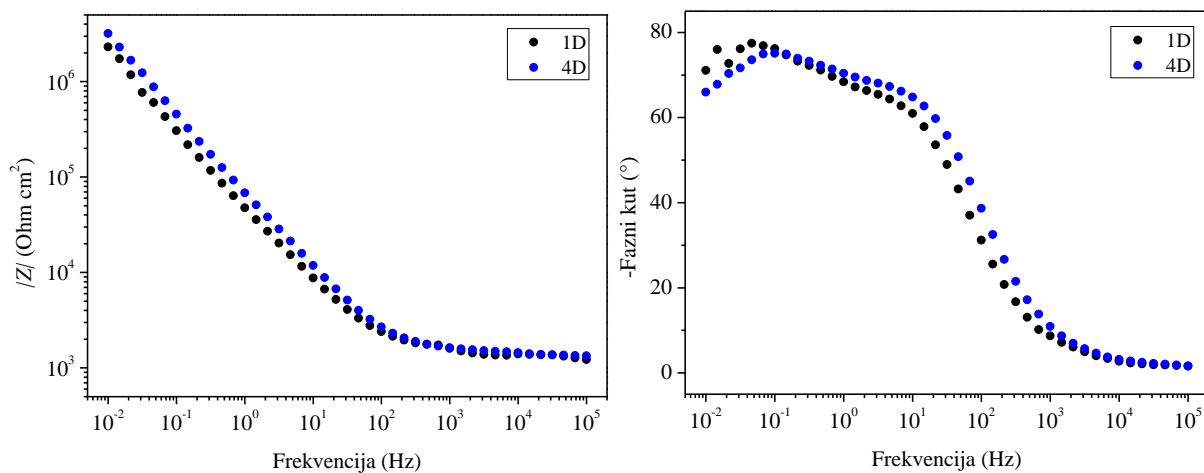


Slika 37. Bodeov dijagram za sulfidnu patinu sa tanjim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom

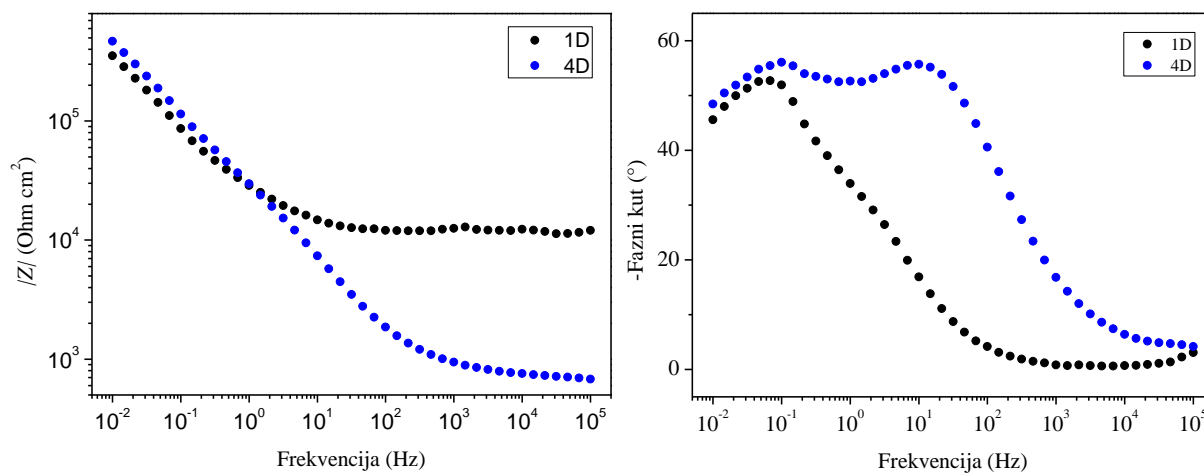
Tablica 6. Vrijednosti polarizacijskog otpora (R_p), i otpora elektrolita (R_{el}) očitani iz impedancijskih spektara u dvoelektrodnom sustavu na podlozi od sulfidne patine

| HIDROGEL | | | d / cm | polimerna elektroda | | | Pt elektroda | | |
|----------|-------------------|---|-----------------|----------------------------------|-------------------------------|---------------------------|----------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| | | | | $R_p / *10^6 \Omega \text{cm}^2$ | $R_{el} / \Omega \text{cm}^2$ | $\rho / \Omega \text{cm}$ | $R_p / *10^6 \Omega \text{cm}^2$ | $R_{el} / \Omega \text{cm}^2$ | $\rho / \Omega \text{cm}$ |
| D | kisela kiša | 1 | 0,6 | 2,318 | 1159,93 | 1933,21 | 0,199 | 244,77 | 407,95 |
| | | 4 | 0,6 | 1,601 | 1037,65 | 1729,42 | 0,201 | 231,69 | 386,152 |
| | limunska kiselina | 5 | 0,7 | 3,063 | 1437,07 | 2052,96 | 0,125 | 54,74 | 78,1967 |
| | | 6 | 0,5 | 2,326 | 875,46 | 1750,91 | 0,307 | 47,48 | 94,9559 |
| | | 7 | 0,4 | 3,616 | 965,14 | 2412,85 | 0,072 | 51,34 | 128,343 |
| T | kisela kiša | 3 | 0,4 | 2,231 | 990,01 | 2475,04 | 0,240 | 144,83 | 362,074 |
| | | 4 | 0,3 | 2,018 | 1002,66 | 3342,22 | 0,305 | 200,58 | 668,616 |
| | limunska kiselina | 5 | 0,3 | 1,604 | 856,21 | 2854,03 | 0,278 | 230,30 | 767,659 |
| | | 6 | 0,3 | 2,544 | 934,60 | 3115,34 | 0,289 | 291,01 | 970,03 |
| | | 7 | 0,3 | 2,185 | 998,68 | 3328,92 | 0,245 | 398,73 | 1329,1 |

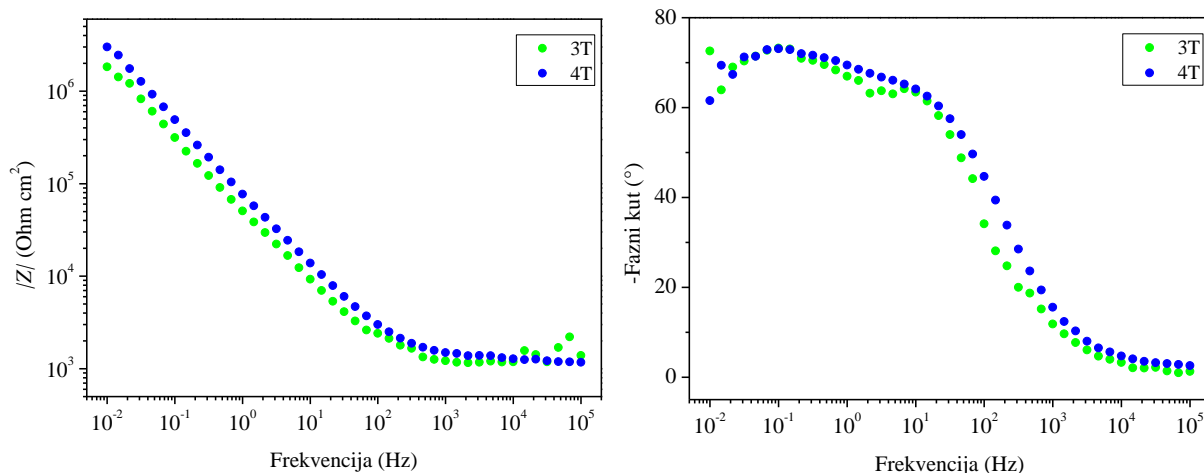
4.4. Bronca sa nitratnom patinom



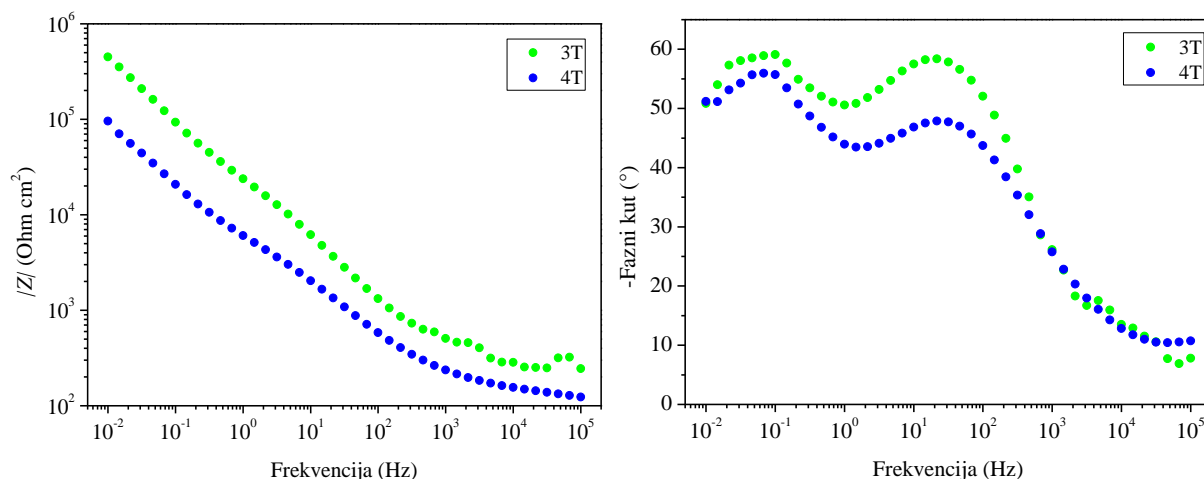
Slika 38. Bodeov dijagram za nitratnu patinu sa debljim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom



Slika 39. Bodeov dijagram za nitratnu patinu sa debljim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom



Slika 40. Bodeov dijagram za nitratnu patinu sa tanjim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom

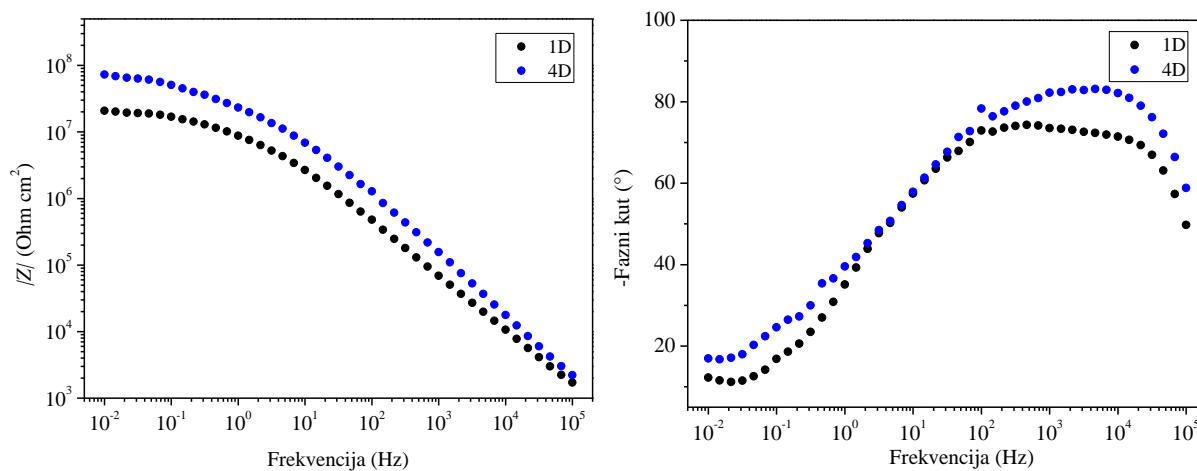


Slika 41. Bodeov dijagram za nitratnu patinu sa tanjim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom

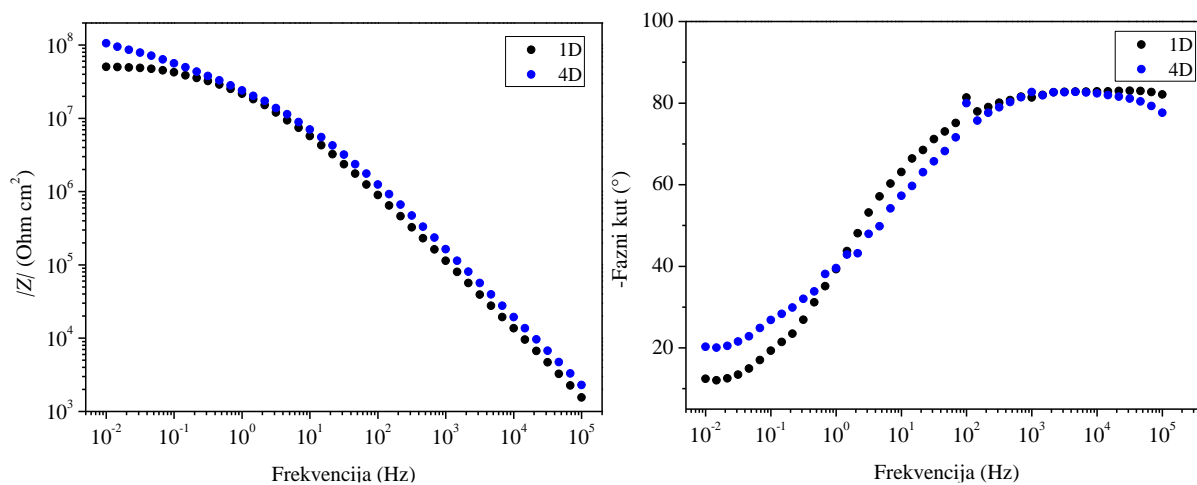
Tablica 7. Vrijednosti polarizacijskog otpora (R_p) i otpora elektrolita (R_{el}) očitani iz impedancijskih spektara u dvoelektrodnom sustavu na podlozi od nitratne patine

| HIDROGEL | | | d / cm | polimerna elektroda | | | Pt elektroda | | |
|-------------|---|---|-----------------|----------------------------------|-------------------------------|---------------------------|----------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| | | | | $R_p / *10^6 \Omega \text{cm}^2$ | $R_{el} / \Omega \text{cm}^2$ | $\rho / \Omega \text{cm}$ | $R_p / *10^6 \Omega \text{cm}^2$ | $R_{el} / \Omega \text{cm}^2$ | $\rho / \Omega \text{cm}$ |
| kisela kiša | D | 1 | 0,6 | 2,310 | 1222,32 | 2037,19 | 0,353 | 12086,57 | 20144,3 |
| | | 4 | 0,7 | 3,202 | 1340,46 | 1914,94 | 0,468 | 679,54 | 970,768 |
| | T | 3 | 0,7 | 1,827 | 1388,35 | 1983,35 | 0,450 | 244,17 | 348,816 |
| | | 4 | 0,6 | 3,006 | 1174,82 | 1958,03 | 0,096 | 123,20 | 205,34 |

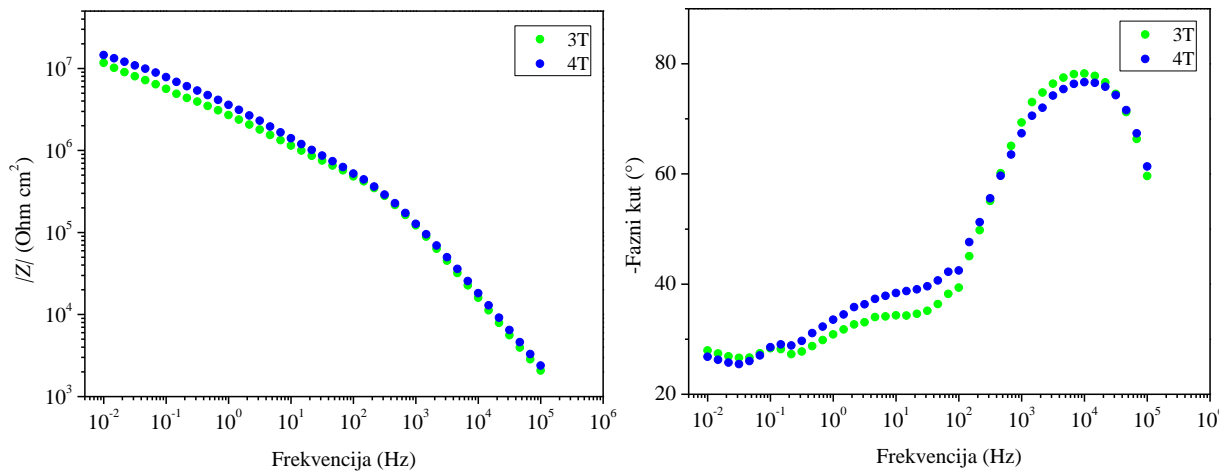
4.5. Bronca sa premazom Paraloid (2 sloja)



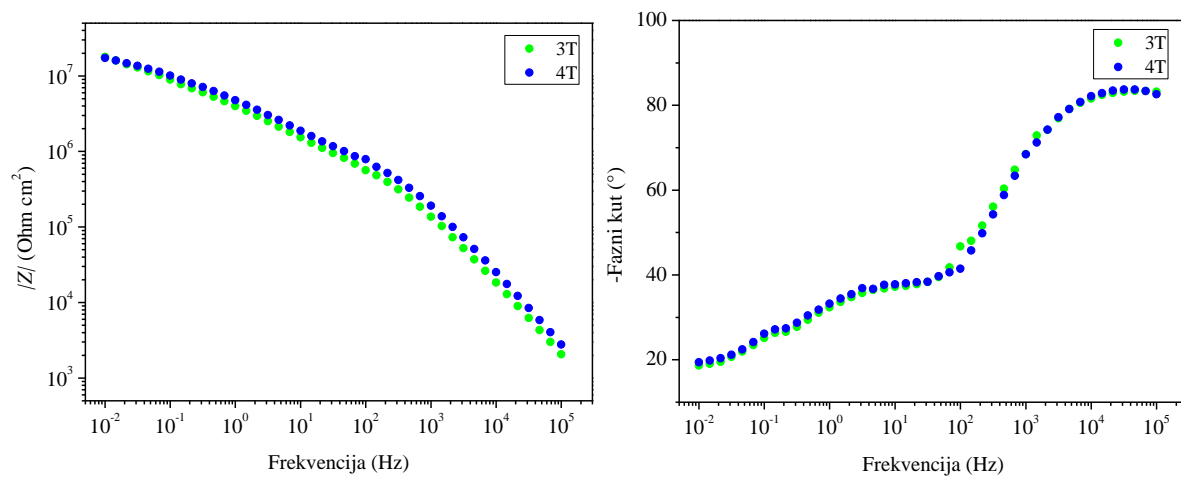
Slika 42. Bodeov dijagram za Paraloid u debljem sloju sa debljim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom



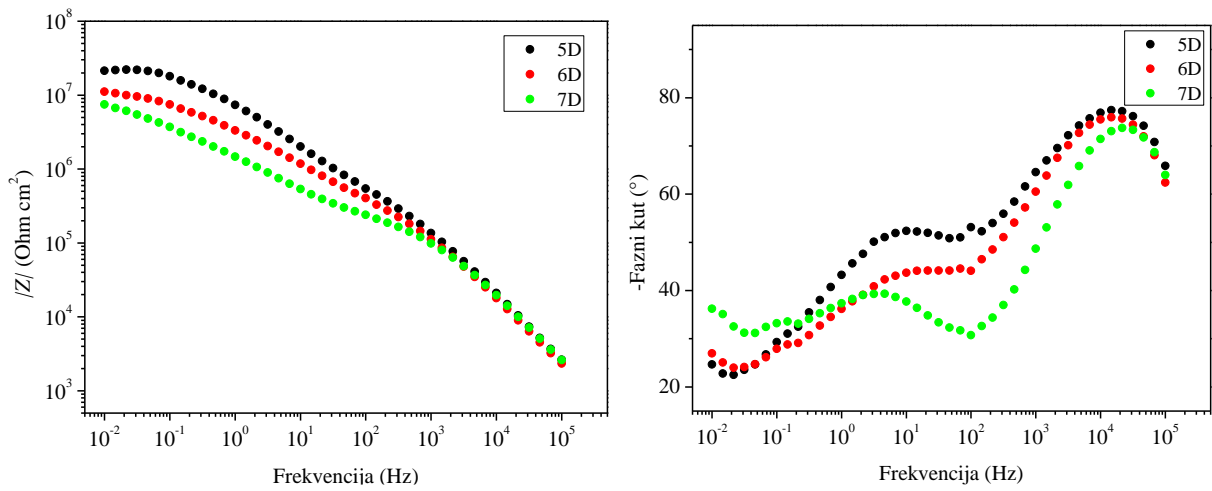
Slika 43. Bodeov dijagram za Paraloid u debljem sloju sa debljim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom



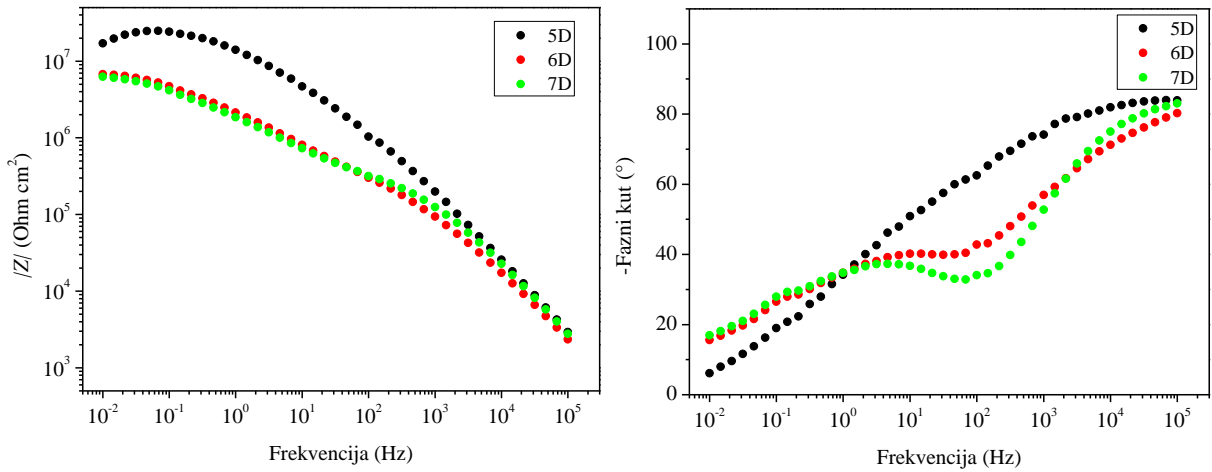
Slika 44. Bodeov dijagram za Paraloid u debljem sloju sa tanjim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom



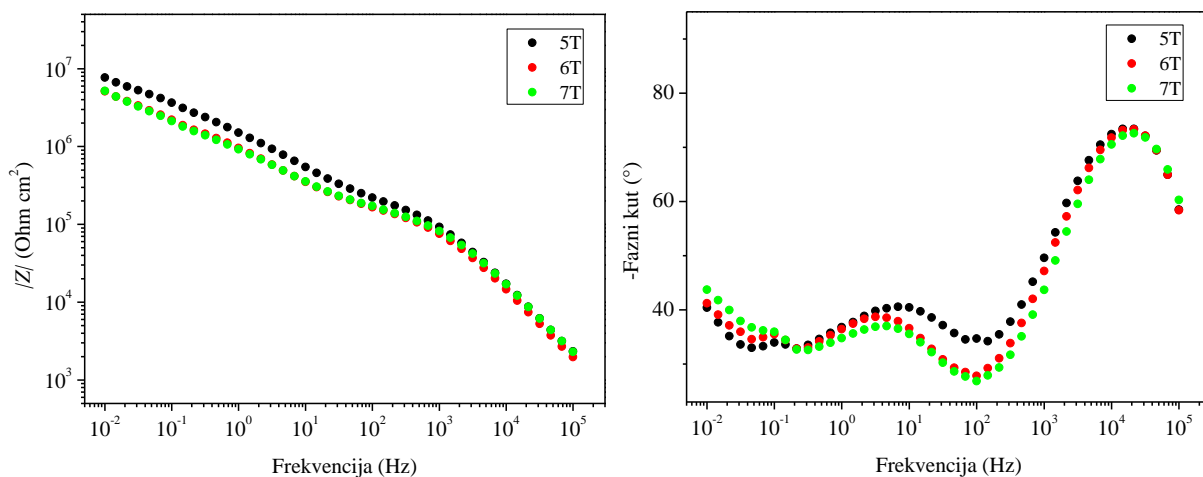
Slika 45. Bodeov dijagram za Paraloid u debljem sloju sa tanjim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom



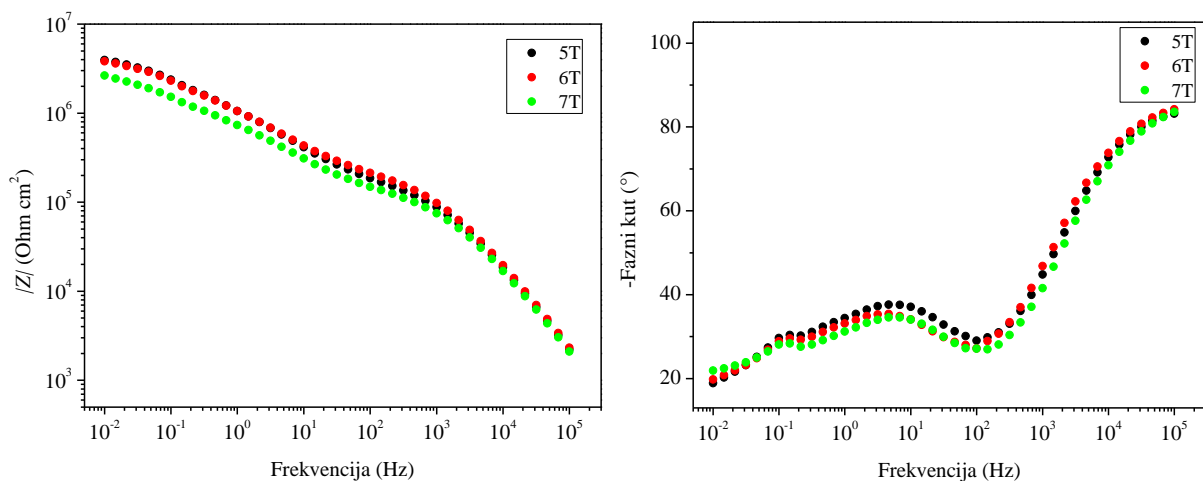
Slika 46. Bodeov dijagram za Paraloid u debljem sloju sa debljim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom



Slika 47. Bodeov dijagram za Paraloid u debljem sloju sa debljim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom



Slika 48. Bodeov dijagram za Paraloid u debljem sloju sa tanjim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom

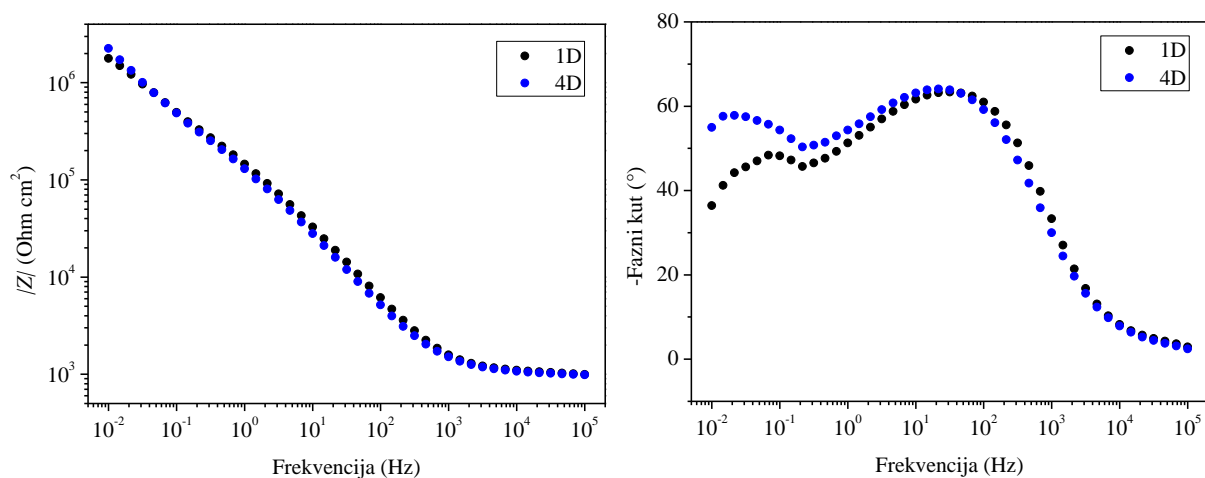


Slika 49. Bodeov dijagram za Paraloid u debljem sloju sa tanjim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom

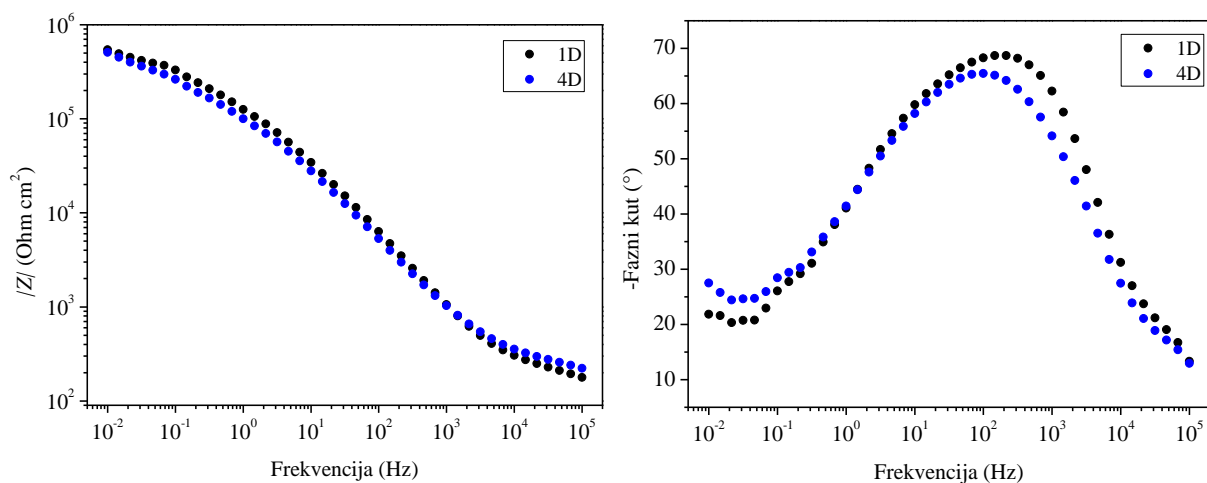
Tablica 8. Vrijednosti polarizacijskog otpora (R_p) i otpora elektrolita (R_{el}) očitani iz impedancijskih spektara u dvoelektrodnom sustavu na podlozi od Paraloida u debljem sloju

| HIDROGEL | | d / cm | polimerna elektroda | | | Pt elektroda | | | |
|----------|-------------------|-----------------|----------------------------------|-------------------------------|---------------------------|----------------------------------|-------------------------------|---------------------------|---------|
| | | | $R_p / *10^6 \Omega \text{cm}^2$ | $R_{el} / \Omega \text{cm}^2$ | $\rho / \Omega \text{cm}$ | $R_p / *10^6 \Omega \text{cm}^2$ | $R_{el} / \Omega \text{cm}^2$ | $\rho / \Omega \text{cm}$ | |
| D | kisela kiša | 1 | 0,6 | 20,861 | 1712,75 | 2854,58 | 50,510 | 1548,60 | 2581,00 |
| | | 4 | 0,6 | 72,730 | 2223,71 | 3706,19 | 105,914 | 2299,51 | 3832,52 |
| | limunska kiselina | 5 | 0,7 | 21,338 | 2628,13 | 3754,47 | 17,069 | 2930,49 | 4186,41 |
| | | 6 | 0,5 | 11,160 | 2338,26 | 4676,53 | 6,789 | 2351,81 | 4703,62 |
| | | 7 | 0,4 | 7,451 | 2606,77 | 6516,94 | 6,272 | 2783,79 | 6959,47 |
| T | kisela kiša | 3 | 0,4 | 11,655 | 2079,16 | 5197,90 | 17,925 | 2067,14 | 5167,85 |
| | | 4 | 0,3 | 14,526 | 2390,34 | 7967,78 | 17,340 | 2783,72 | 9279,07 |
| | limunska kiselina | 5 | 0,3 | 7,713 | 2327,62 | 7758,72 | 3,952 | 2214,24 | 7380,82 |
| | | 6 | 0,3 | 5,123 | 1969,08 | 6563,62 | 3,807 | 2328,31 | 7761,05 |
| | | 7 | 0,3 | 5,206 | 2301,67 | 7672,22 | 2,638 | 2098,01 | 6993,36 |

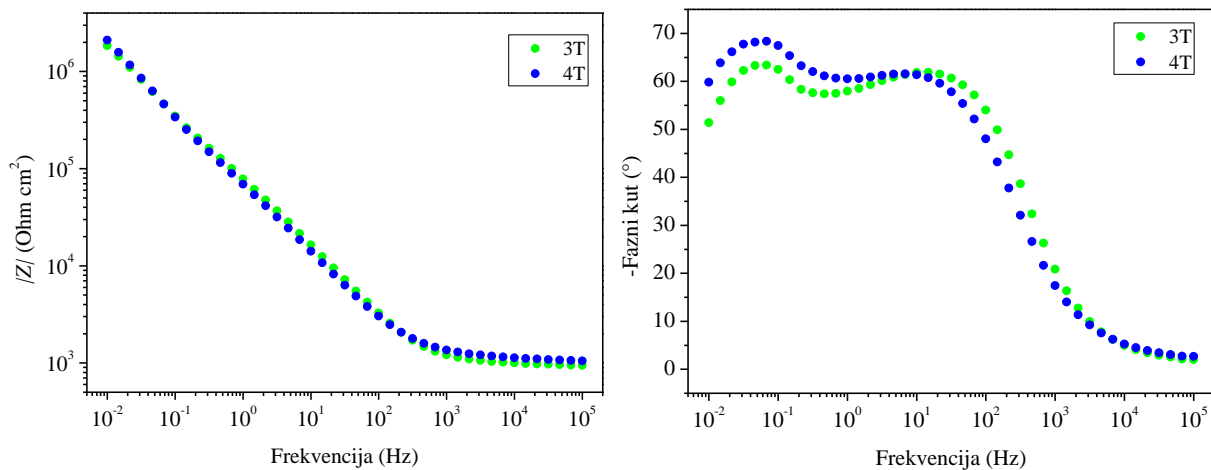
4.6. Bronca sa premazom Paraloid (1 sloj)



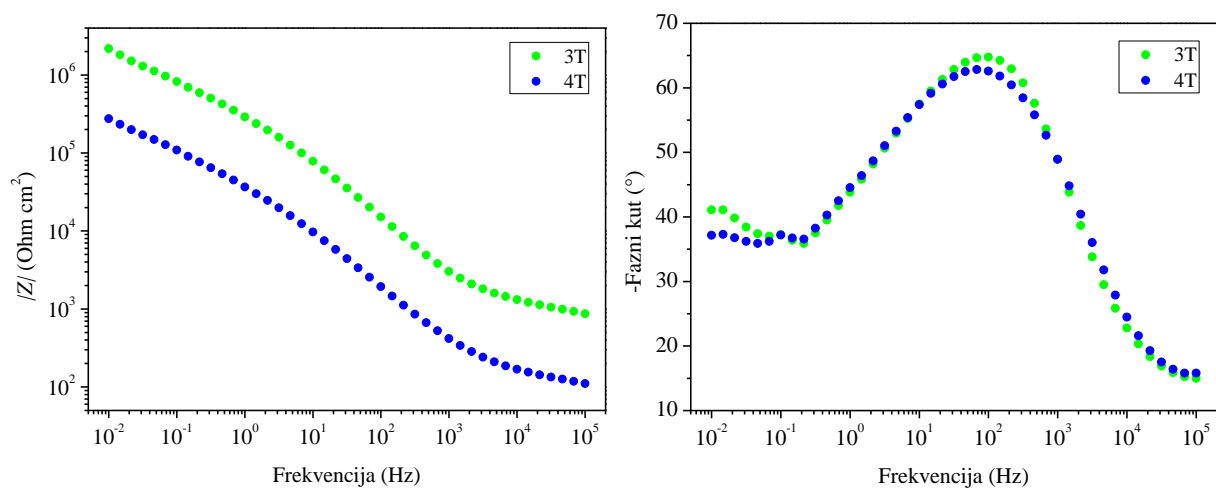
Slika 50. Bodeov dijagram za Paraloid u tanjem sloju sa debljim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom



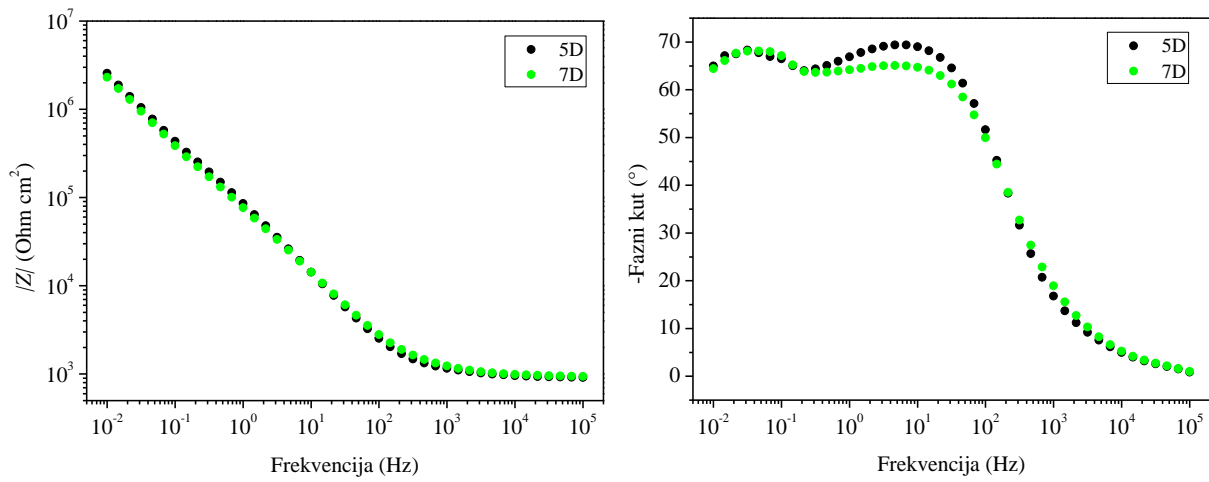
Slika 51. Bodeov dijagram za Paraloid u tanjem sloju sa debljim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom



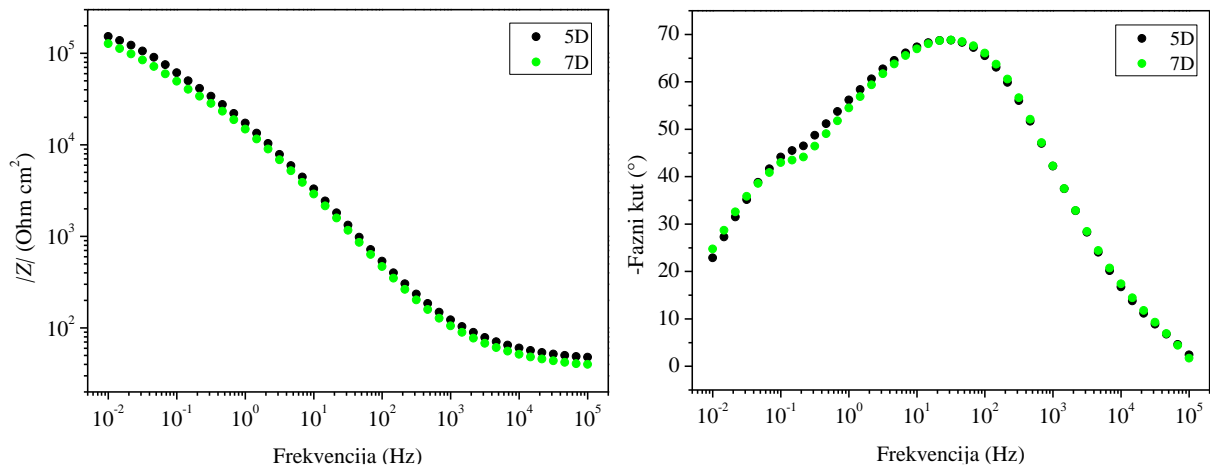
Slika 52. Bodeov dijagram za Paraloid u tanjem sloju sa tanjim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom



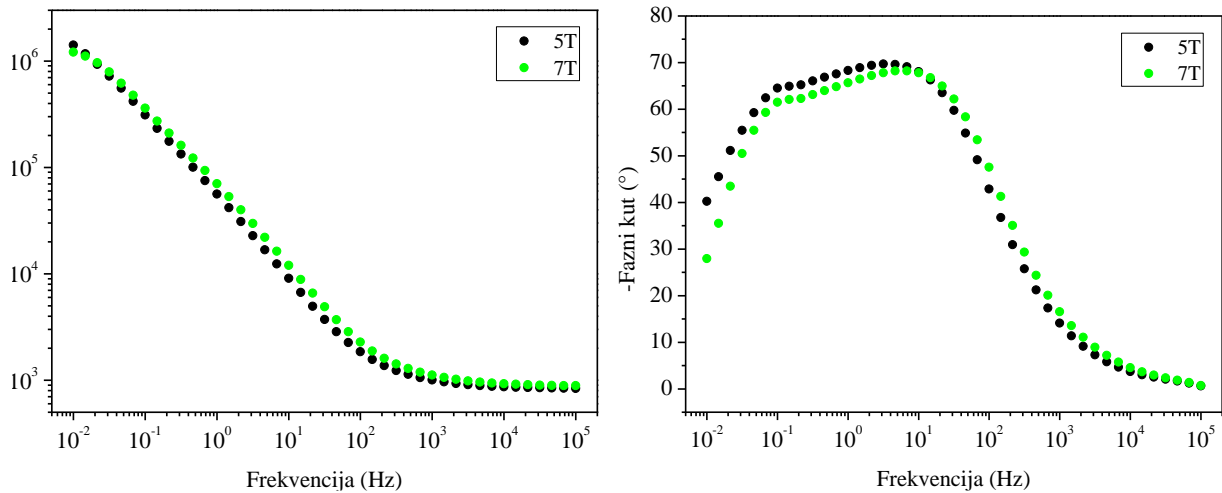
Slika 53. Bodeov dijagram za Paraloid u tanjem sloju sa tanjim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom



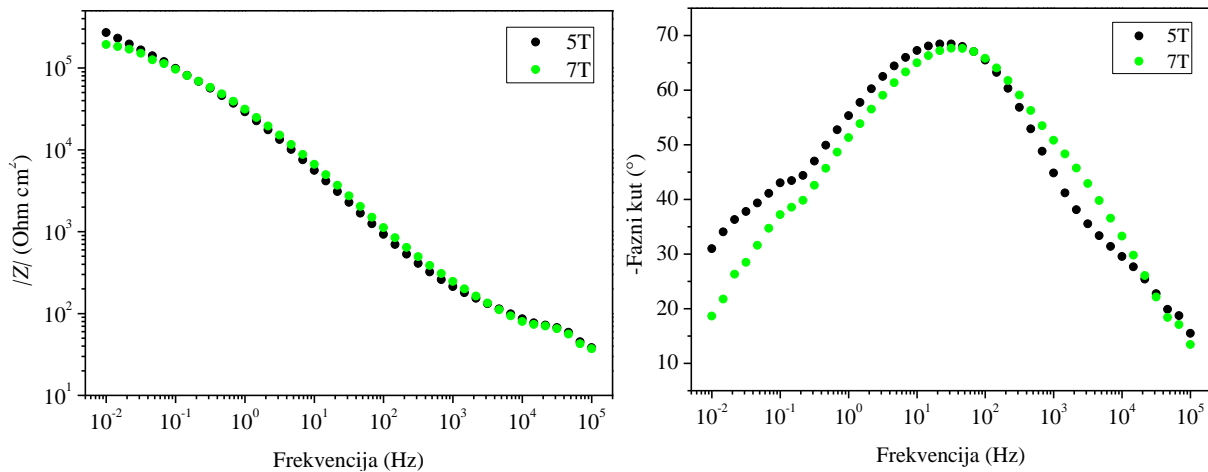
Slika 54. Bodeov dijagram za Paraloid u tanjem sloju sa debljim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom



Slika 55. Bodeov dijagram za Paraloid u tanjem sloju sa debljim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom



Slika 56. Bodeov dijagram za Paraloid u tanjem sloju sa tanjim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom

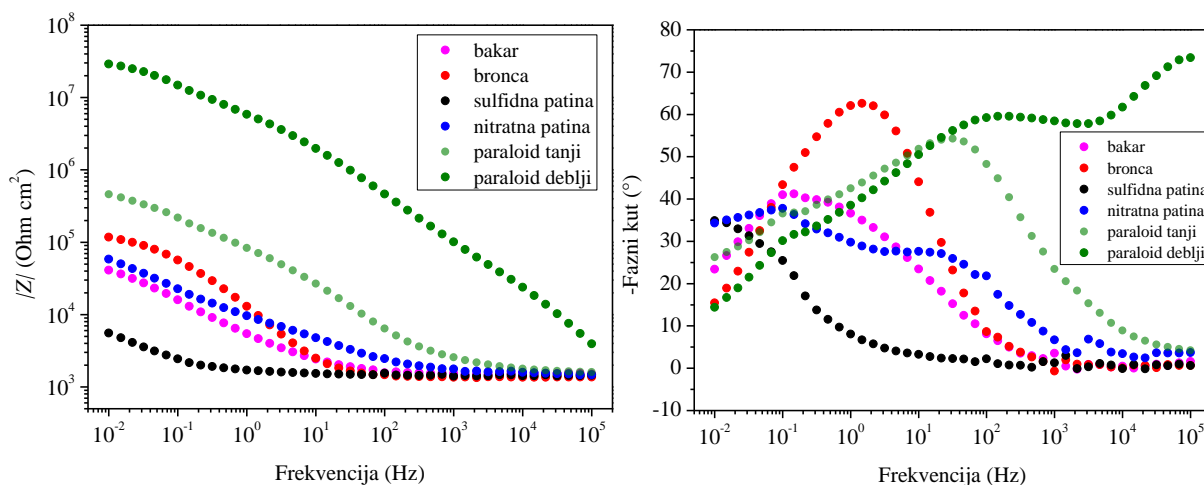


Slika 57. Bodeov dijagram za Paraloid u tanjem sloju sa tanjim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom

Tablica 9. Vrijednosti polarizacijskog otpora (R_p) i otpora elektrolita (R_{el}) očitani iz impedancijskih spektara u dvoelektrodnom sustavu na podlozi od Paraloida u tanjem sloju

| HIDROGEL | | d / cm | polimerna elektroda | | | Pt elektroda | | | |
|----------|-------------------|-----------------|----------------------------------|-------------------------------|---------------------------|----------------------------------|-------------------------------|---------------------------|---------|
| | | | $R_p / *10^6 \Omega \text{cm}^2$ | $R_{el} / \Omega \text{cm}^2$ | $\rho / \Omega \text{cm}$ | $R_p / *10^6 \Omega \text{cm}^2$ | $R_{el} / \Omega \text{cm}^2$ | $\rho / \Omega \text{cm}$ | |
| D | kisela kiša | 1 | 0,6 | 1,775 | 998,19 | 1663,66 | 0,542 | 178,26 | 297,097 |
| | | 4 | 0,6 | 2,257 | 983,71 | 1639,52 | 0,508 | 222,55 | 370,916 |
| | limunska kiselina | 5 | 0,7 | 2,565 | 913,41 | 1304,87 | 0,153 | 51,80 | 74,0002 |
| | | 7 | 0,4 | 2,309 | 943,27 | 2358,18 | 0,128 | 43,66 | 109,16 |
| T | kisela kiša | 3 | 0,4 | 1,841 | 942,83 | 2357,06 | 2,173 | 867,80 | 2169,49 |
| | | 4 | 0,3 | 2,103 | 1050,52 | 3501,72 | 0,274 | 110,17 | 367,243 |
| | limunska kiselina | 5 | 0,3 | 1,415 | 836,26 | 2787,53 | 0,270 | 38,20 | 127,348 |
| | | 7 | 0,3 | 1,213 | 887,50 | 2958,34 | 0,194 | 37,09 | 123,633 |

4.7. Tekući elektrolit



Slika 58. Bodeov dijagram za troelektrodni sustavu sa tekućim elektrolitom

Tablica 10. Vrijednosti polarizacijskog otpora (R_p) i otpora elektrolita (R_{el}) očitani iz impedancijskih spektara u troelektrodnom sustavu sa tekućim elektrolitom

| ELEKTROKEMIJSKA ĆELIJA SA TEKUĆIM ELEKTROLITOM | $R_p / *10^6 \Omega\text{cm}^2$ | $R_{el} / \Omega\text{cm}^2$ |
|--|---------------------------------|------------------------------|
| Čisti bakar | 0,041 | 1504,49 |
| Bronca | 0,118 | 1373,99 |
| Patinirana bronca (sulfidna patina) | 0,006 | 1448,60 |
| Patinirana bronca (nitratna patina) | 0,058 | 1471,64 |
| Bronca sa premazom Paraloidea (1 sloj) | 0,461 | 1601,52 |
| Bronca sa premazom Paraloidea (2 sloja) | 29,128 | 3930,83 |

4.8. Mase hidrogelova

Tablica 11. Izmjerene mase hidrogelova prije i nakon korištenja za ispitivanje

| HIDROGEL | PODLOGA | | | | | | | | | | | |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------------|-----------|--------------------|-----------|-----------------|-----------|-----------------|-----------|
| | bronca | | bakar | | Paraloid (1 sloj) | | Paraloid (2 sloja) | | sulfidna patina | | nitratna patina | |
| | m_1 / g | m_2 / g | m_1 / g | m_2 / g | m_1 / g | m_2 / g | m_1 / g | m_2 / g | m_1 / g | m_2 / g | m_1 / g | m_2 / g |
| 1D | 4,75 | 4,13 | 3,89 | 3,80 | 3,69 | 3,58 | 4,51 | 3,61 | 3,55 | 3,48 | 3,33 | 3,22 |
| 2D | 4,56 | 3,91 | 3,47 | 3,37 | | | | | | | | |
| 3D | 5,45 | 4,65 | 4,39 | 4,14 | | | | | | | | |
| 4D | 3,36 | 3,14 | 2,94 | 2,89 | 2,82 | 2,76 | 2,91 | 2,86 | 2,84 | 2,80 | 2,64 | 2,58 |
| 5D | 4,51 | 3,35 | 3,30 | 3,17 | 3,11 | 3,04 | 2,85 | 2,77 | 2,73 | 2,64 | | |
| 6D | 3,60 | 3,29 | 3,20 | 3,06 | | | 2,85 | 2,75 | 2,70 | 2,62 | | |
| 7D | 4,04 | 3,61 | 3,64 | 3,38 | 3,36 | 3,25 | 2,87 | 2,78 | 2,72 | 2,63 | | |
| 8D | 3,79 | 3,42 | 3,41 | 3,20 | | | | | | | | |
| 2T | 2,90 | 2,49 | 2,41 | 2,32 | | | | | | | | |
| 3T | 2,07 | 1,93 | 1,89 | 1,75 | 1,68 | 1,59 | 1,50 | 1,43 | 1,42 | 1,35 | 1,22 | 1,18 |
| 4T | 1,75 | 1,65 | 1,56 | 1,49 | 1,42 | 1,37 | 1,31 | 1,25 | 1,23 | 1,19 | 1,10 | 1,01 |
| 5T | 1,88 | 1,77 | 1,76 | 1,62 | 1,54 | 1,47 | 1,38 | 1,29 | 1,24 | 1,20 | | |
| 6T | 2,08 | 1,88 | 1,86 | 1,68 | | | 1,63 | 1,45 | 1,40 | 1,36 | | |
| 7T | 2,00 | 1,96 | 1,97 | 1,81 | 1,72 | 1,67 | 1,56 | 1,46 | 1,42 | 1,39 | | |
| 8T | 1,72 | 1,64 | 1,61 | 1,51 | | | | | | | | |

5. RASPRAVA

Mjerenja su provedena na različitim podlogama, sa dvije različite protuelektrode i sa uzorcima različite debljine hidrogelova. Za svaku kombinaciju podloga-protuelektroda korišteno je nekoliko uzoraka hidrogela kako bi se bolje ispitala ponovljivost svojstava hidrogelova.

Iz grafičkih prikaza mjerenja EIS-a na bakru vidljiva su rasipanja točaka pri nižim frekvencijama za polimernu elektrodu (slika 14) i pri nižim i srednjim frekvencijama za Pt elektrodu (slika 15). Pri visokim frekvencijama bolje je poklapanje točaka i kod vrijednosti modula impedancije i kod vrijednosti faznog kuta za mjerenja provedena na različitim uzorcima hidrogela. Rasipanje podataka posljedica je sastava hidrogela i načina na koji prijanja na podlogu. Razlike između pojedinih mjerenja mogu biti uzrokovane i prekratkim vremenom stabilizacije uzoraka. Mjerenja na podlozi od bronce pokazala su najbolju ponovljivost, a ostale podloge veća rasipanja podataka. To se može djelomice pripisati i činjenici da su mjerenja sa svježije pripremljenim uzorcima hidrogela rađena najprije na bronci, a zatim su ti uzorci korišteni na drugim supstratima (tablica 11) zbog čega udio tekućeg elektrolita vjerojatno nije bio uvijek isti. Bolja ponovljivost mjerenja postiže se korištenjem polimerne protuelektrode u odnosu na platinski lim što se može povezati sa boljom fleksibilnošću polimerne elektrode.

Mjerenja sa debljim hidrogelovima na bakru, bronci, sulfidnoj patini i debljem sloju Paraloida rezultirala su većim rasipanjem podataka nego sa tanjim hidrogelovima. Na podlogama od nitratne patine i sa tanjim slojem Paraloida rasipanja vrijednosti su približno slična. Tanki hidrogelovi, dakle, daju bolju reproducibilnost EIS spektara.

Kod mjerenja na bakru, bronci, sulfidnoj i nitratnoj patini sa polimernom elektrodom, maksimum faznog kuta nalazi se na srednjim i niskim frekvencijama te se uočava da je širokog raspona. Rezultati mjerenja na podlozi sa debljim slojem Paraloida pokazuju maksimum faznog kuta za polimernu elektrodu na visokim frekvencijama, a kod Paraloida u tanjem sloju postoje dva maksimuma faznog kuta na nižim i srednjim frekvencijama. Kod mjerenja sa Pt elektrodom može se primijetiti da krivulja faznog kuta ima dva maksimuma za bakar, broncu i nitratnu

patinu na srednjim i niskim frekvencijama. Za sulfidnu patinu postoji jedan maksimum faznog kuta na niskim frekvencijama. Za Paraloid debljeg sloja postoji jedan maksimum na visokim frekvencijama, a za Paraloid u tanjem sloju postoji jedan maksimum na srednjim frekvencijama. Generalno govoreći, s obje protuelektrode dobivaju se slične krivulje faznog kuta, pri čemu se kod Pt protuelektrode bolje razdvajaju vrhovi krivulje koji odgovaraju pojedinoj vremenskoj konstanti. Najveće razlike uočavaju se kod uzoraka prevučenih tankim slojem premaza Paraloid gdje je maksimum faznog kuta kod niskih frekvencija znatno niži u slučaju Pt protuelektrode nego kod polimerne elektrode.

Rezultati mjerenja na bakru, bronci i sulfidnoj patini sa Pt elektrodom na visokim frekvencijama pokazuju promjenu faznog kuta u pozitivne vrijednosti zbog pojave induktiviteta koji je uzrokovan samom Pt elektrodom.

Mjerenjem na bakru, bronci, sulfidnoj i nitratnoj patini te na Paraloidu u tanjem sloju zabilježene su veće vrijednosti modula impedancije sa polimernom elektrodom što se pripisuje kontaktnom otporu ovih elektroda. Pojava ovog otpora je vjerojatno razlog fenomena što se kod izračuna specifičnog otpora elektrolita (primjer tablica 4), u sustavu s polimernom elektrodom, dobiva da je vodljivost ovisna o debljini hidrogela, što nije očekivano. Kod Pt elektrode dobivena specifična vodljivost slična je za tanki i debeli sloj hidrogela pa se može zaključiti da je kod ovog tipa elektrode kontaktni otpor zanemariv. Kod Paraloida u debljem sloju dobivene su slične vrijednosti modula impedancije za obje elektrode. Vrijednosti polarizacijskog otpora dobivene sa polimernom elektrodom na bakru u rasponu su 1360 – 2870 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ za kiselu kišu i 780 – 2340 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ za limunsku kiselinu. Vrijednosti dobivene sa Pt elektrodom za kiselu kišu u rasponu su 130 – 280 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ i 110 – 180 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ za limunsku kiselinu. Kod bronce, sulfidne i nitratne patine te tanjeg sloja Paraloida dobiveni raspon je sličan kao i na bakru. Polarizacijski otpori na Paraloidu u debljem sloju puno su veći, za polimernu elektrodu u rasponu su 11000 – 73000 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ za kiselu kišu i 5000 – 21000 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ za limunsku kiselinu. Kod Pt elektrode raspon za kiselu kišu je 17000 – 106000 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$, a za limunsku kiselinu 2000 – 17000 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$. Vrijednosti otpora na Paraloidu u tanjem sloju niže su od očekivanih što je posljedica lošeg sloja filma. Oscilacije u vrijednostima polarizacijskog otpora debljeg filma također mogu biti posljedica lošije kvalitete prevlake.

Polarizacijski otpor sličan je za deblje i tanje hidrogelove za mjerenja na bakru i bronci te sulfidnoj i nitratnoj patini. Kod Paraloida u debljem sloju polarizacijski otpori manji su sa tankim hidrogelovima.

Hidrogelovi sa limunskom kiselinom na rezultatima sa podlogom od bakra, bronce i tanjeg sloja Paraloida pokazuju manje rasipanje podataka tj. bolju ponovljivost. Ponovljivost je bolja za hidrogel sa kiselim kišom na podlogama sa sulfidnom patinom i Paraloid u debljem sloju.

Vrijednosti otpora elektrolita kisele kiše veće su nego vrijednosti otpora limunske kiseline. Limunska kiselina je koncentriranija te je otpor manji zbog bolje vodljivosti medija. Mjerenje na bakru sa polimernom elektrodom za kiselu kišu daje otpore elektrolita u rasponu $800 - 1100 \Omega\text{cm}^2$, a sa Pt elektrodom $80 - 200 \Omega\text{cm}^2$. Slične su vrijednosti dobivene i na bronci i Paraloidu u tanjem premazu, na sulfidnoj patini vrijednosti rastu do $250 \Omega\text{cm}^2$ za Pt elektrodu, a na nitratnoj patini i više. Na Paraloidu u debljem premazu ti su otpori puno veći, penju se do $2400 \Omega\text{cm}^2$ za polimernu i $2800 \Omega\text{cm}^2$ za Pt elektrodu no dobivene vrijednosti treba uzeti sa rezervom jer Bodeovi dijagrami za ovaj sustav pokazuju kapacitivno ponašanje pri visokim frekvencijama pa bi za točnije određivanje otpora elektrolita trebalo provesti modeliranje spektara. Na bakru, bronci i Paraloidu u tankom sloju sa limunskom kiselinom i polimernom elektrodom vrijednosti otpora elektrolita manje su, idu do vrijednosti od $1000 \Omega\text{cm}^2$ za polimernu i $50 \Omega\text{cm}^2$ za Pt elektrodu. Za sulfidnu patinu vrijednosti otpora elektrolita veće su (do $1400 \Omega\text{cm}^2$ za polimernu i do $400 \Omega\text{cm}^2$ za Pt elektrodu). Na podlozi sa Paraloidom u debljem sloju te vrijednosti kreću se u rasponu od $1900 - 2700 \Omega\text{cm}^2$ za polimernu elektrodu i $2000 - 3000 \Omega\text{cm}^2$ za Pt.

Nakon svakog korištenja hidrogela primjetljiv je gubitak mase (tablica 11). Mjerenja su prvo provedena na bronci, zatim na bakru i bronci sa premazom Paraloid u tanjem sloju i već su tada značajno izgubili na masi. Hidrogelovi su zatim stavljeni u otopinu elektrolita kako bi im se masa povećala i to se uvećanje vidi samo kod hidrogelova 1D i 4D prije mjerenja na bronci sa premazom Paraloid u debljem sloju. Gubitak mase utjecao je na smanjenje vodljivosti hidrogela, ali ne značajno.

Na bakru i bronci dobivene su slične vrijednosti polarizacijskog otpora za hidrogelove sa kiselom kišom i limunskom kiselinom. Kod Paraloida u debljem premazu polarizacijski su otpori znatno manji pri mjerenju sa limunskom kiselinom ($10\ 000 - 100\ 000\ \text{k}\Omega\text{cm}^2$ za kiselu kišu i $2\ 000 - 20\ 000\ \text{k}\Omega\text{cm}^2$ za limunsku kiselinu).

Pt elektroda daje slične vrijednosti polarizacijskog otpora vrijednostima dobivenima u tekućem elektrolitu, a vrijednosti otpora elektrolita su puno manje. Polimerna elektroda daje vrijednosti otpora elektrolita koje su slične onima dobivenima u tekućem elektrolitu, a vrijednosti polarizacijskog otpora manje su nego kod tekućeg elektrolita.

U tekućem elektrolitu vrijednosti polarizacijskog otpora rastu u smjeru: bronca sa sulfidnom patinom, čisti bakar, bronca sa nitratnom patinom, bronca, bronca sa premazom Paraloid (1 sloj), bronca sa premazom Paraloid (2 sloja).

U sustavu sa hidrogelom s limunskom kiselinom i Pt elektrodom polarizacijski otpor raste od bakra i bronce prema bronci s premazom Paraloid (1 sloj), sulfidnoj patini i najveći je kod bronce s premazom Paraloid (2 sloja), a u sustavu sa hidrogelom sa kiselom kišom i Pt elektrodom polarizacijski otpori rastu u smjeru: bakar, bronca, bronca sa sulfidnom patinom, bronca sa nitratnom patinom, bronca sa premazom Paraloid (1 sloj), bronca sa premazom Paraloid (2 sloja).

U slučaju podloge sa premazom Paraloida u debljem sloju najbliži rezultati onima dobivenima u tekućem elektrolitu dobiveni su u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom i hidrogelom sa limunskom kiselinom.

Pri mjerenju sa hidrogelovima sa kiselom kišom nisu uočene promjene na površini golog metala i metala sa premazima kao ni na površini korodiranih metala. Mjerenje sa tekućim elektrolitom također nije izazivalo promjene na površinama metala. Mjerenje sa hidrogelovima sa limunskom kiselinom nije izazivalo promjene osim na podlozi sa sulfidnom patinom gdje je došlo do malih promjena u izgledu patine i na podlozi sa nitratnom patinom u kojem je slučaju došlo do otpadanja patine. Iz tog razloga nisu provedena mjerenja sa limunskom kiselinom na nitratnoj patini.

6. ZAKLJUČAK

Ispitivanja provedena u sklopu ovog rada potvrđuju da se korištenjem hidrogelova na bazi poli(vinil alkohola) za mjerenja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije dobivaju prihvatljivi rezultati. U svim ispitivanim sustavima uočena je zadovoljavajuća reproducibilnost rezultata. Mjerenja provedena sa hidrogelovima različitog sastava i debljine u svim korištenim sustavima pokazala su da rezultati ovise o brojnim faktorima kao što su vrsta korištene protuelektrode i vrsti elektrolita. Zbog toga je usporedba rezultata moguća je samo unutar istog sustava.

U sustavima sa polimernom elektrodom dobiveni otpori znatno su veći nego u sustavima sa elektrodom od platinskog lima i bolja je reproducibilnost. Ponovljivost mjerenja sa tankim hidrogelovima bolja je nego kod mjerenja sa debljima. Hidrogelovi sa limunskom kiselinom imaju veću vodljivost i u više sustava rezultiraju boljom ponovljivošću rezultata nego hidrogelovi sa kiselom kišom. Takvi hidrogelovi, međutim, nisu pogodni za korištenje na patiniranim površinama jer uzrokuju promjene u izgledu patine i otpadanje patine u slučaju nitratne patine. Hidrogelovi sa kiselom kišom manje su koncentrirani te su pogodni za korištenje na golim i korodiranim metalima i na metalima sa slojem zaštitnog premaza Paraloid jer na površini metala ne izazivaju promjene.

Iz rezultata dobivenih u ovom radu zaključuje se da su elektroliti u obliku hidrogelova dobra zamjena za tekući elektrolit pri provođenju in situ mjerenja kojima se utvrđuje stanje objekata metalne kulturne baštine.

7. LITERATURA

1. Uhlig, H.H., Winston Revie, R., Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering, 4th Edition, Wiley, 2008.
2. Stupnišek-Lisac, E., Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilište u Zagrebu, FKIT, Zagreb, 2007.
3. Juraga, I., Šimunović, V., Stojanović, I., Alar, V., Mehanizmi zaštite od korozije, Sveučilište u Zagrebu, FSB, 2012.
4. Alar, V., Kemijska postojanost metala, Sveučilište u Zagrebu, FSB, Zagreb, 2015.
5. Kosec, T., Otmačić Ćurković, H., Legat, A., Investigation of the corrosion protection of chemically and electrochemically formed patinas on recent bronze, *Electrochim. Acta*, 56(2) (2010) 722-731
6. Schweitzer, P. A., Fundamentals of Metallic Corrosion: Atmospheric and Media Corrosion of Metals, 2nd Edition, CRC Press, 2006.
7. http://resource.npl.co.uk/docs/science_technology/materials/life_management_of_materials/publications/online_guides/pdf/atmospheric_corrosion.pdf (pristup 17.7. 2022.)
8. Ramirez Barat, B., Cano, E., In Situ Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurements and their Interpretation for the Diagnostic of Metallic Cultural Heritage: A Review, *ChemElectroChem*, 5(19) (2018) 2698-2716
9. Di Turo, F., Matricardi, P., Di Meo, C., Mazzei, F., Favero, G., Zane, D., PVA hydrogel as polymer electrolyte for electrochemical impedance analysis on archaeological metals, *J. Cult. Herit.*, 37 (2019) 113–120
10. Petrovčić, T., Pilipović, A., Hidrogelovi, *Polimeri*, 32(1) (2011) 31-33
11. Esih, I., Dugi, Z.: Tehnologija zaštite od korozije. Školska knjiga, Zagreb, 1990.
12. Esih, I., Osnove površinske zaštite, Sveučilište u Zagrebu, FSB, Zagreb, 2010.
13. Metikoš-Huković, M., Elektrokemija, interni udžbenik, Sveučilište u Zagrebu, FKIT, Zagreb, 2000.
14. Dillmann, P., Watkinson, D., Angelini, E., Adriaens, A., Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts, 1st Edition, Woodhead Publishing, 2013.

15. Princeton Applied Research, Electrochemistry and Corrosion: Overview and Techniques, https://www.ameteksi.com/-/media/ameteksi/download_links/documentations/library/princetonappliedresearch/application_note_corr-4.pdf?revision=eabdb6b9-130e-4d45-85d2-ec3d8e6fdec6 (pristup 07.08.2022.)
16. Princeton Applied Research, Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy, https://www.ameteksi.com/-/media/ameteksi/download_links/documentations/library/princetonappliedresearch/app_note_ac-1.pdf?revision=8886108d-2d8f-4320-96eb-a4c724c37658 (pristup 12.08.2022.)
17. Gamry Instruments, Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy, <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/> (pristup 09.08.2022.)
18. Otmačić Ćurković, H., Konstrukcijski materijali i zaštita, Interna skripta za vježbe, FKIT, Zagreb, 2008.
19. Entezam, M., Daneshian, H., Nasirizadeh, N., Khonakdar, H. A., Jafari, S. H., Hybrid Hydrogels Based on Poly(vinyl alcohol) (PVA)/Agar/Poly(ethylene glycol) (PEG) Prepared by High Energy Electron Beam Irradiation: Investigation of Physico-Mechanical and Rheological Properties, *Macromol. Mater. Eng.*, 302(2) (2016) 1600397
20. Jakus D., Priprema i karakterizacija hidrogelova na bazi poli(vinil alkohola), Diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2021.

8. DODACI

8.1. Popis slika

| | |
|---|----|
| Slika 1. Shematski prikaz elektrokemijske korozije [4]..... | 5 |
| Slika 2. Tafelova ekstrapolacija [2] | 12 |
| Slika 3. Linearna polarizacija (određivanje polarizacijskog otpora) [2]..... | 13 |
| Slika 4. Sinusoidni val pobudnog signala E i signala odziva I [18]..... | 16 |
| Slika 5. Impedancijski vektor opisan realnim Z' i imaginarnim Z'' koordinatama [18]..... | 16 |
| Slika 6. Model Randlesovog strujnog krug [2] | 18 |
| Slika 7. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra za jednostavni elektrokemijski sustav [18]..... | 20 |
| Slika 8. Bodeov prikaz impedancijskog spektra za jednostavni elektrokemijski sustav [18]..... | 21 |
| Slika 9. Dvoelektrodni sustav sa hidrogelom i Pt elektrodom | 26 |
| Slika 10. Aparatura za EIS mjerenje u dvoelektrodnom sustavu sa hidrogelom | 26 |
| Slika 11. Aparatura za EIS mjerenje u troelektrodnoj elektrokemijskoj ćeliji sa tekućim elektrolitom..... | 27 |
| Slika 12. Troelektrodna elektrokemijska ćelija sa tekućim elektrolitom..... | 27 |
| Slika 13. Podloge od čistog bakra, bronce sa nitratnom patinom, bronce sa suflidnom patinom, bronce sa premazom Paraloida u tanjem sloju, bronce sa premazom Paraloida u debljem sloju i bronce..... | 28 |
| Slika 14. Bodeov dijagram za bakar sa debljim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom protuelektrodom..... | 29 |
| Slika 15. Bodeov dijagram za bakar sa debljim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom | 29 |
| Slika 16. Bodeov dijagram za bakar sa tanjim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom | 30 |
| Slika 17. Bodeov dijagram za bakar sa tanjim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom | 30 |
| Slika 18. Bodeov dijagram za bakar sa debljim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom..... | 31 |
| Slika 19. Bodeov dijagram za bakar sa debljim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom..... | 31 |
| Slika 20. Bodeov dijagram za bakar sa tanjim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom..... | 32 |
| Slika 21. Bodeov dijagram za bakar sa tanjim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom..... | 32 |

| | |
|--|----|
| Slika 22. Bodeov dijagram za broncu sa debljim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom..... | 33 |
| Slika 23. Bodeov dijagram za broncu sa debljim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom | 34 |
| Slika 24. Bodeov dijagram za broncu sa tanjim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom..... | 34 |
| Slika 25. Bodeov dijagram za broncu sa tanjim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom | 35 |
| Slika 26. Bodeov dijagram za broncu sa debljim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom..... | 35 |
| Slika 27. Bodeov dijagram za broncu sa debljim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom..... | 36 |
| Slika 28. Bodeov dijagram za broncu sa tanjim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom..... | 36 |
| Slika 29. Bodeov dijagram za broncu sa tanjim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom | 37 |
| Slika 30. Bodeov dijagram za sulfidnu patinu sa debljim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom..... | 38 |
| Slika 31. Bodeov dijagram za sulfidnu patinu sa debljim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom..... | 38 |
| Slika 32. Bodeov dijagram za sulfidnu patinu sa tanjim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom..... | 39 |
| Slika 33. Bodeov dijagram za sulfidnu patinu sa tanjim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom..... | 39 |
| Slika 34. Bodeov dijagram za sulfidnu patinu sa debljim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom..... | 40 |
| Slika 35. Bodeov dijagram za sulfidnu patinu sa debljim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom..... | 40 |
| Slika 36. Bodeov dijagram za sulfidnu patinu sa tanjim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom..... | 41 |
| Slika 37. Bodeov dijagram za sulfidnu patinu sa tanjim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom..... | 41 |
| Slika 38. Bodeov dijagram za nitratnu patinu sa debljim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom..... | 42 |
| Slika 39. Bodeov dijagram za nitratnu patinu sa debljim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom..... | 42 |

| | |
|---|----|
| Slika 40. Bodeov dijagram za nitratnu patinu sa tanjim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom..... | 43 |
| Slika 41. Bodeov dijagram za nitratnu patinu sa tanjim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom..... | 43 |
| Slika 42. Bodeov dijagram za Paraloid u debljem sloju sa debljim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom..... | 44 |
| Slika 43. Bodeov dijagram za Paraloid u debljem sloju sa debljim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom..... | 44 |
| Slika 44. Bodeov dijagram za Paraloid u debljem sloju sa tanjim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom..... | 45 |
| Slika 45. Bodeov dijagram za Paraloid u debljem sloju sa tanjim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom..... | 45 |
| Slika 46. Bodeov dijagram za Paraloid u debljem sloju sa debljim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom..... | 46 |
| Slika 47. Bodeov dijagram za Paraloid u debljem sloju sa debljim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom..... | 46 |
| Slika 48. Bodeov dijagram za Paraloid u debljem sloju sa tanjim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom..... | 47 |
| Slika 49. Bodeov dijagram za Paraloid u debljem sloju sa tanjim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom..... | 47 |
| Slika 50. Bodeov dijagram za Paraloid u tanjem sloju sa debljim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom..... | 48 |
| Slika 51. Bodeov dijagram za Paraloid u tanjem sloju sa debljim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom..... | 48 |
| Slika 52. Bodeov dijagram za Paraloid u tanjem sloju sa tanjim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom..... | 49 |
| Slika 53. Bodeov dijagram za Paraloid u tanjem sloju sa tanjim hidrogelovima sa umjetnom kišom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom..... | 49 |
| Slika 54. Bodeov dijagram za Paraloid u tanjem sloju sa debljim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom..... | 50 |
| Slika 55. Bodeov dijagram za Paraloid u tanjem sloju sa debljim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom..... | 50 |
| Slika 56. Bodeov dijagram za Paraloid u tanjem sloju sa tanjim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa polimernom elektrodom..... | 51 |
| Slika 57. Bodeov dijagram za Paraloid u tanjem sloju sa tanjim hidrogelovima sa limunskom kiselinom u dvoelektrodnom sustavu sa Pt elektrodom..... | 51 |
| Slika 58. Bodeov dijagram za troelektrodni sustavu sa tekućim elektrolitom..... | 52 |

8.2. Popis tablica

| | |
|--|----|
| Tablica 1. Prikaz serijskog i paralelnog spoja impedancijskih elemenata [18] | 18 |
| Tablica 2. Elementi ekvivalentnog strujnog kruga i impedancijske relacije [18] | 19 |
| Tablica 3. Sastav otapala pripremljenih hidrogelova | 25 |
| Tablica 4. Vrijednosti polarizacijskog otpora (R_p), i otpora elektrolita (R_{el}) očitani iz impedancijskih spektara u dvoelektrodnom sustavu na podlozi od čistog bakra | 33 |
| Tablica 5. Vrijednosti polarizacijskog otpora (R_p), i otpora elektrolita (R_{el}) očitani iz impedancijskih spektara u dvoelektrodnom sustavu na podlozi od bronce | 37 |
| Tablica 6. Vrijednosti polarizacijskog otpora (R_p), i otpora elektrolita (R_{el}) očitani iz impedancijskih spektara u dvoelektrodnom sustavu na podlozi od sulfidne patine | 41 |
| Tablica 7. Vrijednosti polarizacijskog otpora (R_p) i otpora elektrolita (R_{el}) očitani iz impedancijskih spektara u dvoelektrodnom sustavu na podlozi od nitratne patine | 43 |
| Tablica 8. Vrijednosti polarizacijskog otpora (R_p) i otpora elektrolita (R_{el}) očitani iz impedancijskih spektara u dvoelektrodnom sustavu na podlozi od Paraloida u debljem sloju | 47 |
| Tablica 9. Vrijednosti polarizacijskog otpora (R_p) i otpora elektrolita (R_{el}) očitani iz impedancijskih spektara u dvoelektrodnom sustavu na podlozi od Paraloida u tanjem sloju | 51 |
| Tablica 10. Vrijednosti polarizacijskog otpora (R_p) i otpora elektrolita (R_{el}) očitani iz impedancijskih spektara u trooelektrodnom sustavu sa tekućim elektrolitom | 52 |
| Tablica 11. Izmjerene mase hidrogelova prije i nakon korištenja za ispitivanje | 53 |

ŽIVOTOPIS

Lucija Janković-Miloš [REDACTED] Pohađala je Osnovnu školu Jurja Habdelića u Velikoj Gorici. Godine 2013. upisuje IV. gimnaziju u Zagrebu.

Obrazovanje nastavlja na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Studentsku stručnu praksu odrađuje u VG Vodoosprkba d.o.o. u Sektoru odvodnje i pročišćavanja.

Radovi: Mikić, D., Brkić, L., Janković-Miloš, L., Kratofil Krehula, Lj., Otmačić Ćurković, H., Corrosion studies on bronze by using modified electrochemical cell, Proceedings, 25th International conference of materials protection and industrial finish, Zagreb, 2022.

Vještine koje posjeduje su poznavanje engleskog i njemačkog jezika, poznavanje rada u laboratoriju i korištenje MS Office i Origin programskog paketa.