

Ispitivanje dugotrajnosti zaštite polimernih nanoprevlaka umreženih primjenom gama zračenja

Pezić, Ena

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:149:254387>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-15**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ena Pezić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2021.

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

Kandidatkinja **Ena Pezić**

Predala je izrađen diplomski rad dana: 27. rujna 2021.

Povjerenstvo u sastavu:

Izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković, Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Dr. sc. Katarina Marušić, znan. sur., Institut Ruđer Bošković,
Zagreb

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

Izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (zamjena)

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

Diplomski ispit održat će se dana: 30. rujna 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ena Pezić

**ISPITIVANJE DUGOTRAJNOSTI ZAŠTITE POLIMERNIH
NANOPREVLAKA UMREŽENIH PRIMJENOM GAMA ZRAČENJA**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Komentor: dr. sc. Katarina Marušić, znan. sur.

Članovi ispitnog povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

dr. sc. Katarina Marušić, znan. sur.

izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Zagreb, rujan 2021.

Istraživanje je provedeno na Institutu Ruđer Bošković, pod vodstvom dr. sc. Katarine Marušić kojoj se želim zahvaliti na prenesenom znanju te svim pruženim savjetima i pomoći, kao i strpljenju i pozitivnoj energiji.

Zahvaljujem se i svim djelatnicima Laboratorija za radijacijsku kemiju i dozimetriju na jako ugodnoj atmosferi i susretljivosti.

Hvala mojoj mentorici doc. dr. sc. Heleni Otmačić Ćurković te mag. appl. chem. Dajani Mikić na pruženoj prilici i podršci još od mog završnog rada. Hvala im što su uvijek bile spremne odgovoriti na sva moja pitanja i nedoumice te potrudile se dodatno obogatiti moje znanje.

Posebno se želim zahvaliti svojim roditeljima i sestri koji su mi uvijek pružali ljubav, podršku, savjete, strpljenje, jednostavno hvala vam za sve što ste mi pružili.

Zahvaljujem Hrvatskoj zakladi za znanost (HRZZ IP-2020-02-4344) za financiranje ovog istraživanja.

SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je odrediti optimalnu proceduru za formiranje polimernih nanoprevlaka na bakru iz samoorganiziranih (SAM) masnih kiselina umreženih primjenom ionizirajućeg zračenja te ispitati dugotrajnost njihove zaštite u simuliranoj urbanoj atmosferi. Spoj koji je korišten za samoorganizaciju je elaidinska kiselina, EA, $C_{18}H_{34}O_2$, nezasićena masna kiselina sa jednom dvostrukom vezom u trans položaju. EA se spontano samoorganizira na bakru u slojeve visokog stupnja uređenosti. U radu je korištena metoda uranjanja. Jednom posložene molekule na površini bakra umrežavaju se preko dvostruke veze primjenom gama zračenja te nastaju umrežene 3D strukture nanometarske debljine. Polimerizacijom masnih kiselina se poboljšavaju elektrokemijska i mehanička svojstva samoorganiziranih prevlaka.

U ovome radu je ispitivan optimalni postupak za nanošenje EA na površinu bakra koji nakon zračenja tvori polimerne prevlake najvećeg stupnja zaštite. Pomoću elektrokemijskih metoda sa istosmjernom i izmjeničnom strujom su provedena ispitivanja zaštitnih svojstava razvijenih prevlaka. Korištene su metoda Tafelove ekstrapolacije, metoda linearne polarizacije te elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS). Goniometrija i infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) su korištene za karakterizaciju razvijenih prevlaka.

Dobiveni rezultati su pokazali kako je optimalna procedura za formiranje SAM-ova EA na površini bakra sa oksidacijom i adsorpcijom od 24h te bez sušenja, uz koncentraciju etanolne otopine EA od 10 mM. Prisutnost EA na površini bakra čini površinu hidrofobnom, bez obzira da li su molekule umrežene ili nisu. Ispitivanja dugotrajnosti zaštite prevlaka su pokazala da neumreženi sloj ima bolja zaštitna svojstva od samog bakra, ali pruža značajno manju zaštitu od umreženog sloja te da gubi svoja zaštitna svojstva već nakon 9 dana. Umrežena polimerna nanoprevlaka pruža bakru 30 puta veću zaštitu od neumrežene prevlake te zadržava svoja zaštitna svojstva i nakon 20 dana uranjanja u otopinu simulirane kiše.

Ključne riječi: polimerne nanoprevlake, gama zračenje, SAM, elektrokemijske metode, bakar, elaidinska kiselina

ABSTRACT

The aim of this study was to determine the optimal procedure for the formation of polymer nanocoatings on copper from self - assembled (SAM) fatty acids crosslinked using ionizing radiation and to examine the longevity of their protection in a simulated urban atmosphere. The compound used for self - assembling on copper is elaidic acid, EA, $C_{18}H_{34}O_2$, an unsaturated fatty acid with one double bond in a trans position. EA spontaneously self - assembles on copper into layers of nanometer thickness with a high degree of arrangement. The immersion method was used in the work. Once the molecules are arranged on the surface of copper, they are crosslinked using gamma radiation via the double bond into 3D structures of nanometer thickness formed on the surface of the metal. Polymerization of fatty acids improves the electrochemical and mechanical properties of self - organized coatings.

This paper examines the optimal procedure for applying EA to the surface, which after radiation forms polymer coatings of the highest degree of protection. With the help of electrochemical methods with direct and alternating current, the protective properties of the coatings were investigated. Tafel extrapolation method, linear polarization method and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used. Goniometry and Infrared spectrometry with Fourier Signal Transformation (FTIR) were used to characterize the formed coatings.

The obtained results showed that the optimal procedure for the formation of EA SAM on the copper surface is with oxidation and adsorption of 24 h and without drying, with a 10 mM concentration of ethanolic solution of EA. The presence of EA on copper surface makes it hydrophobic, regardless of whether the molecules are crosslinked or not. Tests of long-term protection of coatings have shown that the non-crosslinked layer has better protective properties than copper itself, but provides significantly less protection than the cross-linked coatings and that it loses its protective properties after only nine days. The crosslinked polymer nanocoating provides copper with 30 times greater protection than the non-crosslinked coating and retains its protective properties even after 20 days of immersion in a simulated rain solution.

Key words: polymer nanocoatings, gamma radiation, SAM, electrochemical methods, copper, elaidic acid

SADRŽAJ:

1. UVOD	7
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Bakar, Cu	2
2.2. Korozija i zaštita od korozije	3
2.2.1. Organske prevlake	4
2.2.2. Nanoprevlake	5
2.2.3. Samoorganizirajući monoslojevi, SAM	5
2.3. Zračenje	7
2.3.1. Primjena ionizirajućeg zračenja na proces polimerizacije	9
3. EKSPERIMENTALNI DIO	11
3.1. Postupak formiranja polimernih nanoprevlaka (PNP)	11
3.2. Elektrokemijska ispitivanja	13
3.2.1. Metoda linearne polarizacije	14
3.2.2. Metoda Tafelove ekstrapolacije	15
3.2.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, EIS	17
3.3. Metode za karakterizaciju prevlaka	22
3.3.1. Goniometrija (određivanje kontaktnog kuta)	22
3.3.2. Infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom signala, FTIR	23
4. REZULTATI I RASPRAVA	25
4.1. Optimizacija postupka nanošenja masnih kiselina	25
4.1.1. Ispitivanje utjecaja trajanja procesa sušenja	25
4.1.2. Ispitivanje utjecaja trajanja procesa oksidacije	29
4.1.4 Optimiziranje trajanja postupka formiranja samoorganiziranih monoslojeva	33
4.1.4 Ispitivanje utjecaja koncentracije otopine masne kiseline samoorganiziranih monoslojeva	36
4.2. Karakterizacija prevlaka	38
4.2.1. Određivanje kontaktnog kuta, goniometrija	38
4.2.2. Infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom signala, FTIR	39
4.3. Ispitivanje dugotrajnosti zaštitnih svojstava prevlaka	40
5. ZAKLJUČAK	43
6. LITERATURA	45

1. UVOD

Zbog sve veće primjene metala u svakodnevnom životu (npr. konstrukcije, transport, u industriji, u elektronici), potrebno je pronaći što bolju zaštitu od korozijskog djelovanja. Korozija je spontana degradacija materijala koja u svijetu prouzroči mnogo financijskih gubitaka. Teži se pronaći što dugotrajniju korozijsku zaštitu uz što jednostavniju i jeftiniju primjenu. Također, zaštita ne smije imati negativan utjecaj na okoliš, u skladu sa smjernicama za smanjenje zagađenja okoliša. Jedna od metoda zaštite metala koju se mnogo istražuje u zadnjih nekoliko godina je formiranje samoorganizirajućih monoslojeva (SAM-ova) na površini koji svojim gusto uređenim strukturama štite površinu metala od korozije.

SAM-ovi se lako pripremaju, moguće ih je nanositi na metale raznih dimenzija i oblika, metoda je jeftina, potrebna je mala količina kemikalija kako bi se prekrila velika površina i time postigla zaštita, a samim time dolazi do manjeg zagađenja okoliša. Najviše istraživana zaštita je primjenom SAM-ova masnih kiselina koje imaju sposobnost samoorganizacije na površini metala kada je metal uronjen u otopinu masne kiseline. Najveća mana SAM-ova je što ih je lako ukloniti sa površine metala. Povećanje zaštite koju SAM-ovi pružaju se može postići umrežavanjem istih. Umrežavanjem molekula masnih kiselina na površini metala dodatno će biti otežan put korozivnim molekulama kroz sloj. Primjena ionizirajućeg zračenja za umrežavanje čini cijeli postupak ekološki prihvatljivim pošto nisu potrebni katalizatori ili inicijatori umrežavanja koji su često toksični.

U ovom radu je istraživao utjecaj različitih vremena sušenja, adsorpcije i oksidacije kao dijelova procesa nastajanja SAM-ova kako bi se pronašli uvjeti prilikom kojih nastaju SAM-ovi koji se nakon zračenja umrežavaju u polimerne nanoprevlake što boljih zaštitinih svojstava. Masna kiselina koja je korištena u radu je elaidinska kiselina. Nakon optimiziranja uvjeta, ispitan je utjecaj koncentracije, a dobivene prevlake su okarakterizirane goniometrijom i FTIR-om. U konačnici je ispitana dugotrajnost polimernih nanoprevlaka dobivenih po odabranoj optimalnoj proceduri.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Bakar, Cu

Bakar je kemijski element koji se nalazi u 11. skupini PSE, s oznakom Cu. Pripada skupini prijelaznih metala, protonskog broja 29, gustoće $8,92\text{g/cm}^3$. Elementarni bakar je svijetlocrvenkaste boje. Vrlo je žilav, savitljiv, odnosno rastezljiv, ali opet i relativno mekan, stoga je pogodan za obrađivanje, kovanje, valjanje, izvlačenje u tanke žice i dr.^{1,2}



Slika 2.1. Bakar, Cu.⁵

Zbog svojih izvanrednih svojstava ima jako široku primjenu. Najraširenija uporaba bakra je u elektronici u obliku mikročipova zbog svoje iznimne električne vodljivosti. Može se pronaći u skoro svim elektroničkim uređajima koji se koriste u svakodnevnom životu kao što su mobiteli, televizori, slušalice, kuhinjska pomagala i dr. Koristi se za izradu električnih žica, dijelova motora, generatora, u industriji proizvodnje kablova i sl.^{3,4}

Bakar se može pronaći i u kuhinjskom posuđu zbog vrlo dobre toplinske provodnosti, a također se koristi u termoenergetskim postrojenjima te za izradu izmjenjivača topline, hladnjaka, klime, grijača i drugih uređaja. Još neke primjene bakra su za izradu kovanica, u metalurgiji kao legirajući metal, u građevinarstvu za izradu cijevi, u medicini se koristi zbog svojih antibakterijskih svojstava, za izradu nakita, u kemijskoj i prehrambenoj industriji i dr.^{3,4,6}

Kao i svi metali, bakar također korodira. Stajanjem u vlažnoj atmosferi ili tlu, bakar poprima plavkasto – zelenkasti sloj na površini, poznat kao patina. Patina ima snažno zaštitno djelovanje te ovisno o atmosferi u kojoj se nalazi bakar, patina može biti karbonatna, sulfatna, kloridna i dr.¹

2.2. Korozija i zaštita od korozije

Korozija je spontani proces degradacije materijala zbog djelovanja vanjskih čimbenika (vlage, kisika i dr.). Korodirati mogu svi materijali, ali je najznačajnija korozija metala zbog sve veće uporabe u svim područjima, od tehnologije do građevinskih konstrukcija. Korozija se može podijeliti prema:

- izgledu korozijskog napada (jamasta korozija, pjegasta, jednolika i dr.),
- mehanizmu djelovanja (elektrokemijska i kemijska) i
- korozivnim sredinama (korozija u tlu, u elektrolitima, biokorozija i dr.).¹

Materijale je potrebno zaštititi od djelovanja korozije jer korozija skraćuje vijek trajanja materijala, može doći do raznih zastoja u radu industrijskih strojeva pri čemu nastaju veliki gubici, također može doći do ljudskih i ekoloških nesreća i drugih nepoželjnih posljedica.⁷

Najčešće metode zaštite su:

- elektrokemijska zaštita,
- zaštita prevlakama te
- zaštita obradom korozivne sredine.

Elektrokemijska zaštita može biti anodna ili katodna, a koristi se najčešće za zaštitu metalnih konstrukcija koje nije lako održavati premazima, npr. kod ukopanih cjevovoda i spremnika za skladištenje, naftnih platformi, brodova, kondenzatora i sl.^{1,8} Kod **zaštite obradom korozivne sredine** se nastoji ukloniti aktivator korozije ili dodati inhibitor korozije. Najčešće se štite spremnici u kojima se otopina rijetko ili nikako ne obnavlja (npr. cisterne, transporti agresivnih medija, izmjenjivači topline).

Najraširenija zaštita metala od korozije je **zaštita prevlakama**.

Prevlake mogu biti:

- metalne,
- anorganske nemetalne,
- oksidne i
- organske.

Organskim prevlakama je zaštićen najveći broj metalnih konstrukcija.¹ Također su cilj ispitivanja ovog rada zbog čega će se više obraditi u sljedećem poglavlju.

2.2.1. Organske prevlake

Organske prevlake su prevlake čiji su sastojci proizvedeni iz biljne ili životinjske tvari ili spojeva bogatih ugljikom. Djeluju kao zaštitna barijera protiv korozije između površine metala i okoline (slika 2.2.). Na supstrat se nanose zbog zaštite od raznih čimbenika, u dekorativne svrhe ili zbog postizanja željenih mehaničkih svojstava. Mogu se sastojati od jednog ili više slojeva.⁹ Prije nanošenja prevlake, potrebno je na adekvantan način pripremiti površinu. Priprema površine metala može biti mehaničkom (brušenje, poliranje, pjeskarenje), kemijskom (kiselinsko i lužnato dekapiranje), elektrokemijskom (nagrivanje i poliranje) obradom i odmašćivanjem.¹ Organske prevlake se nanose lakiranjem, bojanjem, gumiranjem, bitumenizacijom i presvlačenjem plastičnim masama. Prevlake očvršćuju ili se suše isparavanjem, oksidacijom ili polimerizacijom.¹⁰



Slika 2.2. Prikaz iskorodiranog dijela (lijevo) bez nanosene zaštitne prevlake i dijela s nanosenom prevlakom (desno).³⁷

2.2.2. Nanoprevlake

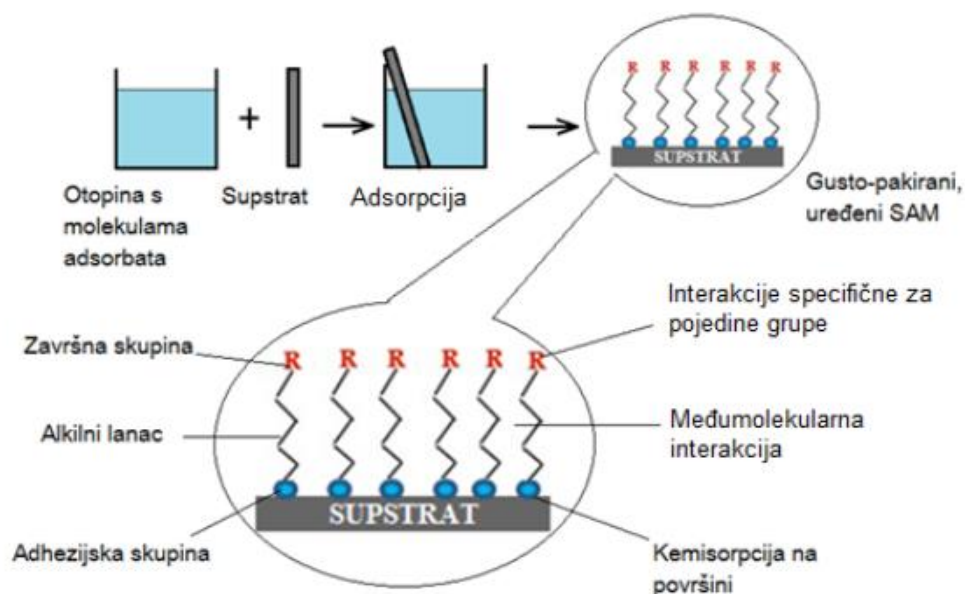
Nanoprevlake su prevlake koje se sastoje od tankih slojeva (nanometarskih dimenzija) koje se nanose na površinu supstrata kako bi se stvorila ili poboljšala svojstva materijala. U novije vrijeme privlače sve više pažnje kako bi se postigla efektivna korozijska zaštita metala jer imaju sposobnost produžiti životni vijek metalnih konstrukcija i komponenata u agresivnim sredinama. Također mogu učiniti površinu hidrofobnom ili oleofobnom kako bi se poboljšala korozijska i kemijska otpornost, omogućila bolja izolacijska ili vodljiva svojstva. Glavni faktor koji utječe na krajnja svojstva filma je koncentracija nanočestica.^{11,12}

Primjenjuju se u mnogim područjima kao što je elektronika, medicinska oprema, transport, tekstilna industrija, automobilska industrija (npr. mogu spriječiti stvaranje otisaka prstiju na automobilskim površinama) i dr. S obzirom da prevlake mogu biti prozirne, pronalaze primjenu u područjima gdje je prozirnost nužna, npr. mogu se nanijeti na prozore kako bi se spriječio prolazak UV i IR zraka.¹²

2.2.3. Samoorganizirajući monoslojevi, SAM

Samoorganizirajući monoslojevi ili skraćeno SAM (*engl. self-assembled monolayers*) su uređene molekulske strukture koje nastaju adsorpcijom, najčešće kemisorpcijom organskih molekula na površini supstrata. Kod korozijske zaštite SAM-ovima potrebno je odabrati odgovarajuću organsku molekulu. Molekula treba pružati zaštitna svojstva prema koroziji, ali mora imati i afinitet prema metalnoj površini. Afinitet prema površini omogućava kovalentna kemijska reakcija, ionska interakcija ili kompleks za prijenos naboja.¹⁴

Organske molekule koje mogu formirati SAM-ove se sastoje od adhezijske skupine (još se naziva i glava molekule) koja je zaslužna za kemisorpciju na površinu supstrata, alkilnog lanca koji povezuje adhezijsku skupinu sa završnom skupinom, o kojoj ovise svojstva modificirane površine. Alkilni lanac omogućava slaganje u uređene strukture gdje između lanaca djeluju van der Waalove sile, elektrostatske ili vodikove veze.¹⁵ Na slici 2.3. je prikazan postupak dobivanja SAM-ova adsorpcijom iz otopine uz prikaz skupina koje čine SAM.



Slika 2.3. Prikaz formiranja SAM-ova iz kapljevite faze i njegovih skupina.¹⁶

Najčešće organske skupine korištene za formiranje SAM-ova na površini metala su dugolančani alkantioli, silani, fosfonske, hidroksamske i karboksilne kiseline. Alkantioli se najčešće adsorbiraju na čistu metalnu površinu, dok se ostale dugolančane molekule mogu adsorbirati i na metalne okside.¹³

Karboksilne kiseline su se pokazale kao najbolja opcija s obzirom na utjecaj na okoliš. Spontana adsorpcija karboksilnih kiselina na metalnu površinu se temelji na kiselinsko – baznoj reakciji, gdje je pokretačka sila formiranje soli između karboksilatnog aniona i kationa metala na koji se nanosi masna kiselina.¹⁴

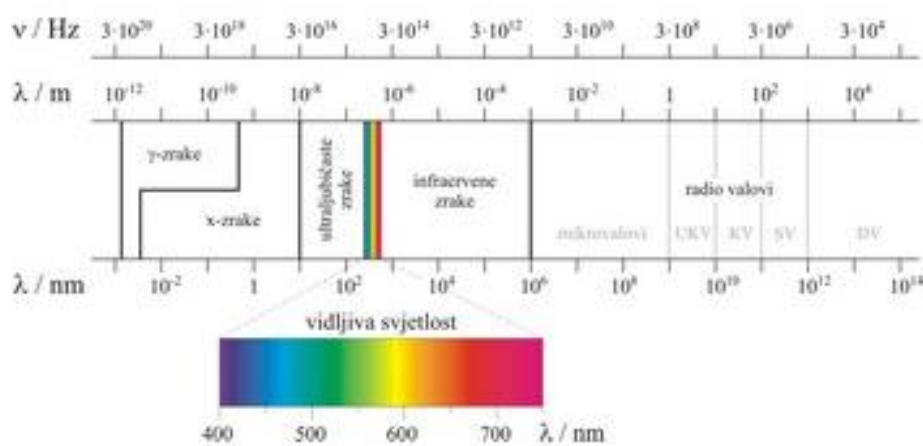
Postoje tri najčešće korištene metode za formiranje SAM-ova karboksilnih kiselina na oksidiranu metalnu površinu, a to su: Langmuir - Blodgett (LB) tehnika, adsorpcija iz razrijeđene otopine i dvije plinske tehnike.¹⁷ Jednostavnija i češće korištena tehnika je adsorpcija iz tekuće faze jer je za plinske tehnike potrebno imati odgovarajuću opremu i uvjete. Međutim, iako je priprema iz plinske faze kompliciranija ili/i skuplja, ona omogućava kontroliranje uvjete formiranja SAM-ova, npr. jednolika raspodjela molekula na površini supstrata i sl.

U teoriji SAM-ovi se lako pripremaju uranjanjem metala u otopinu koja sadrži površinski aktivan spoj, međutim u praksi je to malo kompleksnije zato što zaštitna svojstva filmova ovise značajno o proceduri pripreme kao što je obrada i priprema površine, temperatura i koncentracija otopine, trajanje vremena adsorpcije, oksidacije i procesa sušenja.¹³

Ono što čini SAM-ove zanimljivim je što se lako pripremaju i nije potrebna posebna oprema, mogu se nanositi na objekte različitih oblika i dimenzija, imaju zaštitno djelovanje prema metalu tako što formiraju guste organske slojeve (filmove) pravilnih struktura koji blokiraju aktivna mjesta na metalnoj površini i predstavljaju barijeru za prijenos elektrona i ionske penetracije. Njihova glavna prednost u odnosu na tradicionalne korozijske inhibitore je potreba za manjom količinom kemikalija što rezultira manjim troškovima i pružaju zaštitu sa što manjim negativnim utjecajem na okoliš.¹⁹

2.3. Zračenje

Zračenje se može opisati kao protok energije kroz svemir ili materiju. Može biti u obliku čestica (npr. α i β čestice) ili elektromagnetskih valova (npr. X – zrake, γ – zrake, vidljivo i UV svjetlo). Najčešće se dijeli na ionizirajuće i neionizirajuće zračenje, ovisno o sposobnosti stvaranja iona u materiji s kojom dođe u doticaj.²⁰ Elektromagnetski spektar prikaz je jakosti elektromagnetskoga zračenja kao funkcije njegove frekvencije, odnosno valne duljine (slika 2.4.).



Slika 2.4. Prikaz elektromagnetskog spektra.⁴²

Neionizirano zračenje je vrsta niskoenergetskog zračenja koje ne sadrži dovoljno energije za stvaranje iona unutar materije s kojom je u interakciji, ali ima dovoljno energije za pobuđivanje molekula i atoma.¹⁹ Spektar neioniziranog zračenja obuhvaća dvije cjeline, a to su optička zračenja i elektromagnetska polja. Optička se sastoje od UV, VIS i IR zračenja, dok se elektromagnetska polja mogu podijeliti dalje na mikrovalove i radiovalove visokih i niskih frekvencija. Općenito su manje štetna za živa bića za razliku od ionizirajućeg zračenja. Najčešće se na koži generiraju kroz stvaranje topline.^{25,38}

Ionizirano zračenje je zračenje koje ima dovoljnu energiju da izbaci elektron iz atoma ili molekule pri čemu nastaju ioni unutar tvari s kojom je u međudjelovanju (ionizacija).²¹ Prilikom ionizacije dolazi do pucanja veza pri čemu dolazi do oštećenja tkiva, zbog toga je ovo zračenje opasnije u odnosu na neionizirajuće zračenje.

Može se podijeliti na:

1. **α čestice** – sadrže 2 protona i 2 neutrona,
2. **β čestice** – uglavnom elektroni,
3. **γ i X – zrake** koji su čista energija, tj. fotoni.²²

Alfa čestica (α) se sastoji od dva protona i dva neutrona međusobno čvrsto povezana. Emitiraju se iz jezgre radionuklida tijekom radioaktivnog raspada, nazvanog α – raspad. Identična je jezgri atoma helija, atomske mase 4. α – čestice su relativno spore i teške u usporedbi s drugim oblicima radioaktivnog zračenja. S obzirom da su vrlo ionizirajuće, ne mogu prodrijeti duboko u tvar te se zaustavljaju kroz nekoliko cm zraka ili manje od desetine milimetra biološkog tkiva.²³ Iako ne prodiru duboko u tkivo, alfa čestice pretvaraju mnoge atome u ione u svom kratkom putu, stvarajući intenzivnu ionizaciju tkiva.²⁰

Beta čestice (β) su brzi elektroni koje emitiraju radioaktivne jezgre. Za razliku od alfa čestica, beta čestice se ne emitiraju sve s istom energijom, nego s energijama u rasponu od 0 do maksimalne vrijednosti karakteristične za pojedini element.²⁴ Prodiru nekoliko mm u mekano tkivo, a njihova mala masa i nizak naboj znače da se u tkivima proizvodi umjerena ionizacija.²⁰

Gama (γ) i X – zračenje su elektromagnetska zračenja, sličnih svojstava. Gama zrake imaju veću energiju u odnosu na X-zrake. Oba zračenja nemaju električni naboj ni masu, zbog čega mogu lako proći kroz materiju, ujedno i potaknuti veću ionizaciju. Nakon alfa i beta raspada,

nastala jezgra je u pobuđenom stanju, nakon čega prelazi u niže energetska stanje pri čemu dolazi do emisije gama zračenja.

Apsorbirana doza (D) se definira kao količina energije koju tvar apsorbira primjenom ionizirajućeg zračenja. Mjerna jedinica je grej ($\text{Gy} = \text{J/kg}$ tvari).⁴³

Brzina apsorbirane doze je brzina kojom se prima doza zračenja. To je mjera intenziteta doze zračenja (ili snage). Najčešće korištena mjerna jedinica je Gy/h .⁴³

Primjena gama zračenja je šarolika. Neki od primjera kako se može koristiti su:

- za medicinske terapije protiv raka (prije su korištene X-zrake, ali su zamijenjene za gama zračenje zbog dubljeg prodiranja u tkivo, s minimalnim reakcijama na koži),
- za sterilizaciju medicinske opreme (npr. igle, šprice, odjeća),
- za eliminaciju insekata i mikroorganizama u hrani i umjetničkim predmetima,
- u agroekonomiji za stvaranje mutacija biljaka kako bi se dobila što bolja svojstva, kao što su otpornost na bolesti, adaptacija na novu okolinu, veće nutritivne vrijednosti i dr.,
- u industriji gdje može poslužiti kao katalizator, odnosno inicijator reakcija, npr. za polimerizaciju.³⁹

Gama zračenje je primijenjeno i u ovom radu kako bi se potaknulo umrežavanje samoorganizirajućih slojeva elaidinske kiseline na površini bakra, odnosno korišteno je kao inicijator polimerizacije prevlaka na bakru.

2.3.1. Primjena ionizirajućeg zračenja na proces polimerizacije

Ionizirano zračenje može inducirati, osim polimerizacije, i dimerizaciju, oligomerizaciju, umrežavanje i dr. Radikalna polimerizacija inducirana gama zračenjem se sastoji od 3 koraka, a to su inicijacija, propagacija i terminacija.^{40,41}

U prvom koraku dolazi do inicijacije reakcije polimerizacije stvaranjem reaktivnih čestica (radikala), najčešće radiolizom vodenog medija ili kidanjem C – H veze u polimernom lancu. Nastali energetski radikali pogađaju molekule i uzrokuju izbacivanje elektrona iz orbitale pri čemu atom postaje ioniziran. Propagacija počinje privlačenjem aktivnog centra koji je formiran u jednom monomeru prema drugoj monomernoj molekuli. Zadnji korak je terminacija u kojoj dolazi do završetka prijenosa energije, odnosno prekida rasta lančanih molekula ili

umrežavanja, zbog prestanka stvaranja radikala, izreagiranih svih monomera i sl. Polimeri su umreženi kovalentnim vezama primjenom ionizirajućeg zračenja. Stupanj umreženja ovisit će o koncentraciji, temperaturi, dozi zračenja i okolini u kojoj se nalazi.^{40,41}

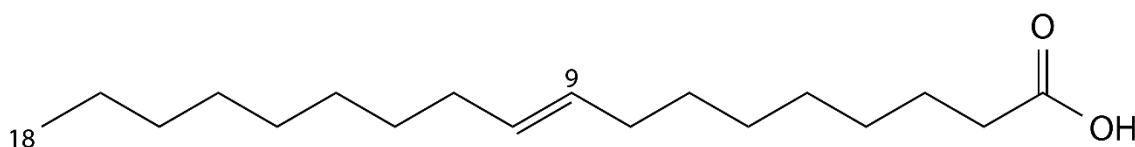
Prednosti primjene ionizirajućeg zračenja:

- jednostavan proces polimerizacije koji se može primijeniti na širok raspon monomera koji su otporni na polimerizaciju konvencionalnim metodama,
- moguće je provesti polimerizaciju u čvrstom stanju,
- dobivaju se polimeri veće čistoće bez međuprodukata (olakšano pročišćavanje),
- vrlo je sigurna metoda kod polimerizacije opasnih spojeva koji se mogu razgraditi zračenjem,
- metoda je ekološki prihvatljiva.⁴⁰

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Postupak formiranja polimernih nanoprevlaka (PNP)

Ispitivanja u ovome radu su provedena na uzorcima bakra visoke čistoće (99,9%). Na bakar su nanošene masne kiseline metodom samoorganizacije iz otopine etanola koje su umrežavane primjenom gama zračenja, čime su formirane polimerne nanoprevlake (PNP). Elaidinska kiselina (EA), $C_{18}H_{34}O_2$ (slika 3.1.) je nezasićena trans masna kiselina koja je korištena za ispitivanja.



Slika 3.1. Elaidinska kiselina, EA.

Postupak formiranja PNP-a se sastoji od 5 koraka:

1. *Pripreme uzoraka* – brušenje, poliranje i odmašćivanje bakra,
2. *Oksidacija* – proces formiranja oksidnog sloja na bakru (grijanje u peći na 80°),
3. *Adsorpcija* – proces samoorganizacije molekula EA iz otopine na površinu bakra (u peći pri 40°),
4. *Sušenje* – završni postupak nakon vađenja bakra iz otopine (grijanje u peći na 50°),
5. *Zračenje* dozom od 110kGy u atmosferi bez kisika (propuhivanje dušikom).

Ovaj istraživački rad se bavi optimizacijom postupka nanošenja EA na površinu bakra. U prvom dijelu rada se istražuju optimalna vremena svakog od 3 dijela procesa nanošenja EA na površinu bakra: oksidacija, adsorpcija i sušenje.

Uzorci su izbrušeni na uređaju Metkon Forcipol 102, Galaxy brusnim papirima gradacija P180 – 320, P400 – 600, P800 –1000 te su na kraju ispolirani na glinici ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), veličine čestica $0,1\mu\text{m}$. Nakon poliranja, uzorci su isprani vodom, stavljeni u čašu koja sadrži etanol, na 10 minuta, u ultrazvučnu kupelj kako bi se odmastili. Nakon odmašćivanja uzorci su ostavljeni kratko na zraku kako bi etanol ispario. Dalje je provedeno formiranje prevlaka prema gore navedenom postupku. Parametri koji su varirani i ispitivani u ovom dijelu rada su provedeni u tri grupe ovisno o segmentu postupka koji je ispitivan te su navedeni u Tablici 3.1.

Tablica 3.1. Tablični prikaz ispitivanih parametara.

<i>Ispitivanje</i>	<i>Oksidacija</i>	<i>Adsorpcija</i>	<i>Sušenje</i>
I	24h	24h	-
			5h
			24h
II	-	24h	24h
	3h		
	3 dana		
III	24h	20 min	24h
		1h	
		5h	

Za ispitivanja optimalnih vremena formiranja PNP-a se koristila etanolna otopina elaidinske kiseline koncentracije $c = 10 \text{ mM}$. Nakon što su odabrana optimalna vremena, dodatno je istražen utjecaj koncentracije, a ispitane su koncentracije od 1, 5 i 50 mM.

Nakon ispitivanja utjecaja svih parametara, određeni su optimalni uvjeti za formiranje zaštitnih PNP-a te je ispitana dugotrajnost njihovih zaštitnih svojstava metodom linearne polarizacije i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. PNP su uspoređene sa zaštitom samog bakra, kao i neumreženih samoorganiziranih slojeva elaidinske kiseline (SAM).

Zračenje uzoraka je provedeno u komori za višenamjensko ionizirajuće gama zračenje ^{60}Co koje se nalazi na Institutu Ruđer Bošković u Laboratoriju za radijacijsku kemiju i dozimetriju (LRKD), RH. Izvor gama zračenja je radioaktivni izotop ^{60}Co koji se sastoji od 90 kapsula, veličine olovke, raspoređenih u 24 nosača u obliku šipki. Kada se zračenje ne koristi, izvor je spušten duboko na dno komore unutar olovne posude. U radni položaj se dovodi elektromotornim pogonom pomoću kablova i šipki koje omogućavaju pomicanje izvora. Postiže se cilindrična simetrija polja zračenja (nosači izvora cilindrično postavljeni) zbog čega će o udaljenosti od osi izvora, ovisiti brzina doze na određenoj visini.²⁶ Pošto u ovome radu nije ispitivan utjecaj uvjeta zračenja na proces nastajanja polimernih nanoprevlaka svi uzorci su zračeni na isti način i u istim uvjetima. Uzorci su postavljeni u bočice i propuhivani dušikom kako bi se uklonio kisik. Zračeni su dozom od 110 kGy pri brzini doze od 19.1 kGy/h.

3.2. Elektrokemijska ispitivanja

Elektrokemijska ispitivanja se dijele na tehnike s izmjeničnom strujom (AC – tehnike) i tehnike s istosmjernom strujom (DC – tehnike).

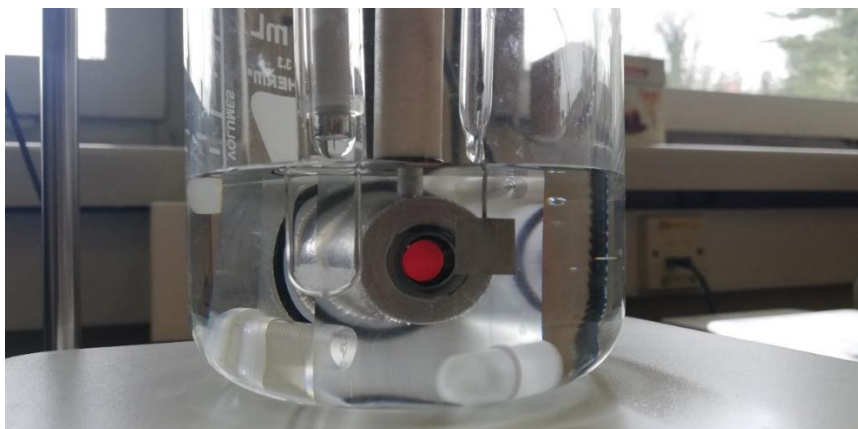
Metode koje su se koristile za ispitivanje zaštite PNP-a su:

- **metoda linearne polarizacije** → raspon ± 20 mV od potencijala otvorenog kruga s brzinom polarizacije od 0,166 mV/s.
- **metoda Tafelove ekstrapolacije** → raspon ± 150 mV od potencijala otvorenog kruga s brzinom polarizacije od 0,166 mV/s,
- **metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije** → raspon frekvencija pobude 100 kHz - 10 mHz i amplituda pobude od 10 mV,

Elektrokemijska mjerenja su provedena u elektrokemijskoj ćeliji (slika 3.2.) s troelektrodnim sustavom gdje je:

- Radna elektroda – ispitivani metal, bakar
- Protuelektroda – inertna platina
- Referentna elektroda – zasićena kalomel elektroda (SCE).

Elektrolit u kojem su provedena mjerenja je vodena otopina NaHCO_3 , Na_2SO_4 i NaNO_3 , koncentracije po 0,2 g/L od svake soli. Radna površina uzorka na kojoj su provedena ispitivanja iznosi $0,5 \text{ cm}^2$. Prije samog mjerenja, uzorci su uronjeni u otopinu na 45min kako bi se potencijal otvorenog kruga stabilizirao. Za ispitivanje je korišten PalmSens4 galvanostat/potenciostat.



Slika 3.2. Korišteni troelektrodni sustav.

3.2.1. Metoda linearne polarizacije

Metoda linearne polarizacije je DC – tehnika, a temelji se na potencioštatičnoj polarizaciji, tj. potencijal se programirano mijenja određenom brzinom i prati se promjena struje u ovisnosti o potencijalu. Metodom se određuje polarizacijski otpor, tj. otpor metala prema korozijskom djelovanju tako što se na metal primjene male promjene potencijala u uskom području oko njegovog korozijskog potencijala ($E = E_{kor} \pm 15 \text{ mV}$). U tom području, prema Mansfeldu, odnos struje i potencijala je linearan (slika 3.3.) te se polarizacijski otpor (R_p) može odrediti iz nagiba pravca prema jednadžbi¹:

$$R_p = \frac{S \cdot \Delta E}{\Delta I} = \frac{\Delta E}{\Delta j} \quad (3.1.)$$

pri čemu je:

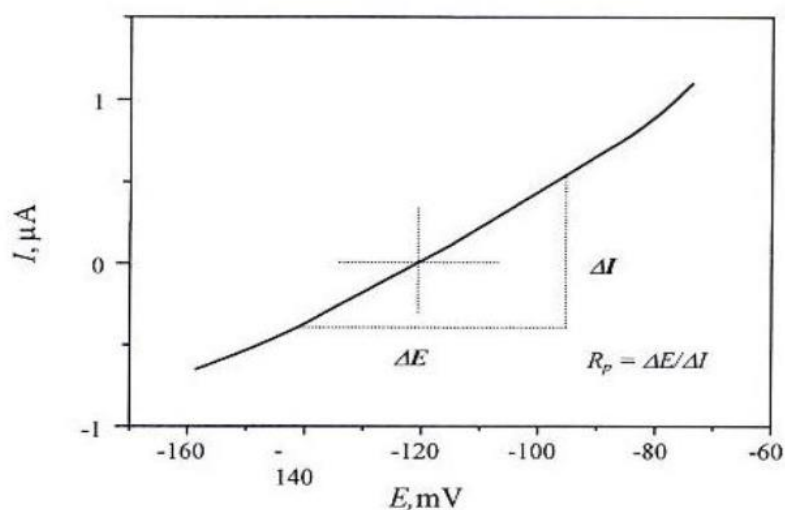
R_p – polarizacijski otpor, $\Omega \text{ cm}^2$

S – površina radne elektrode, cm^2

ΔE – razlika potencijala, V

ΔI – razlika struje, A

Δj – razlika gustoća struje, A/cm^2



Slika 3.3. Grafički prikaz određivanja polarizacijskog otpora prema Mansfeldu.¹

Za mještovite elektrokemijske sustave, Wagner i Traud su postavili temeljnu jednadžbu ove metode koja povezuje ovisnost struje o polarizaciji¹⁵:

$$I = I_{kor} \cdot \left\{ \exp\left[\frac{2,303 \cdot (E - E_{kor})}{b_a}\right] - \exp\left[\frac{2,303 \cdot (E - E_{kor})}{b_k}\right] \right\} \quad (3.2.)$$

gdje je:

I – jakost struje, A

I_{kor} – jakost korozijske struje, A

E – potencijal, V

E_{kor} – korozijski potencijal, V

b_a i b_k – nagibi anodnog i katodnog Tafelovog pravca, V/dek.

Prethodna jednadžba je bila temelj Stearn i Gearyu za postavljanje nove jednadžbe kojom je moguće izračunati korozijsku struju preko eksperimentalno dobivenih vrijednosti polarizacijskog otpora:

$$I_{kor} = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a + b_k)R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (3.3.)$$

gdje B predstavlja konstantu^{1,15}.

Veća vrijednost polarizacijskog otpora upućuje na veću korozijsku otpornost materijala u ispitivanom mediju.

Metoda linearne polarizacije je nedestruktivna i brza metoda koja daje informacije o trenutnoj korozijskoj brzini, međutim metoda je primjenjiva u čistim elektrolitima, nije pogodna za plinove ili emulzije te zahtijeva procjenu ili dobivanje kinetičkih parametara iz drugih metoda za izračunavanje brzine korozije. Također, rezultati dobiveni metodom linearne polarizacije su obično manje točni, u odnosu na rezultate dobivene metodom Tafelove ekstrapolacije.^{27,28}

3.2.2. Metoda Tafelove ekstrapolacije

Metoda Tafelove ekstrapolacije je metoda koja se koristi za određivanje korozijskog potencijala, gustoće korozijske struje, a samim time i brzine korozije. Temelji se na Butler – Volmerovoj jednadžbi koja povezuje struju i prenapon¹:

$$j = j_0 \cdot \left\{ \exp\left[\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right] - \exp\left[\frac{-\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right] \right\} \quad (3.4.)$$

gdje je:

j – gustoća struje, A/cm²

j_0 – gustoća struje izmjene, A/cm²

η – prenapon, $\eta = E - E^\circ$, V

z – broj elektrona

α – koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1)

R – opća plinska konstanta, $R = 8,314$ J/K mol

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

T – termodinamička temperatura, K

Povećanjem prenapona se ubrzava reakcija oksidacije, a smanjuje reakcija redukcije. Struja redukcije je zanemariva kada je prenapon dovoljno velik pri čemu jednaždba poprima oblik¹:

$$j = j_0 \cdot \left\{ \exp\left[\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right] \right\} \quad (3.5.)$$

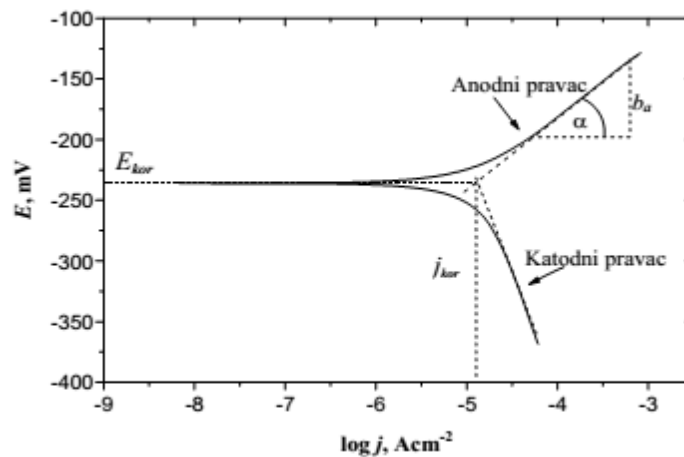
Logaritmiranjem se dobije:

$$\eta = \frac{-2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot (1-\alpha)} \log j_0 + \frac{-2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot (1-\alpha)} \log j \quad (3.6.)$$

Konačno dobivena jednaždba je **Tafelova jednaždba** koja glasi:

$$\eta = a + b \cdot \log j \quad (3.7.)$$

Tafelova krivulja predstavlja vezu između izmjerenog potencijala i gustoće logaritamske struje. Potencijal uzorka ostaje isti prije same primjene vanjske struje, to je ujedno i korozijski potencijal metala u ispitivanom mediju. Katodne i anodne reakcije su u tom području minimale. Potencijal radne elektrode varira unaprijed određenom brzinom u katodnom i anodnom smjeru pri čemu se mjeri promjena struje.²⁹ Polarizacija se provodi u širokom području potencijala ($E = E_{kor} \pm 150$ mV). Rezultati se prikazuju grafički u polulogaritamskom obliku (slika 3.4.). Ovisnost potencijala o logaritmu gustoće struje se može prikazati sljedećim grafom¹:



Slika 3.4. Određivanje korozijskih parametara metodom Tafelove ekstrapolacije.¹

Na grafu je prikazana krivulja koja se sastoji od dva logaritamska pravca koja predstavljaju anodnu i katodnu struju, čiji se odsjeci i nagibi mogu prikazati sljedećim jednačbama²⁸:

$$a_a = \left[\frac{-2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot (1 - \alpha)} \right] \cdot \log j_0 ; \quad b_a = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F} \quad (3.8.)$$

$$a_k = \left[\frac{2,303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \right] \cdot \log j_0 ; \quad b_k = \frac{-2,303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \quad (3.9.)$$

Korozijski potencijal i gustoća korozijske struje se dobiju ekstrapolacijom katodnih i anodnih pravaca u njihovom sjecištu.¹ Iz dobivenih vrijednosti se može matematički izračunati brzina korozije. Tafelovom ekstrapolacijom je moguće ispitati svojstva i djelotvornost korozijskih inhibitora kao i praćenje brzine napretka korozije¹⁵, ali najveća mana ove metode je destruktivnost zbog čega ju je moguće provesti samo jednom.

3.2.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, EIS

EIS je elektrokemijska tehnika koja se temelji na odzivu elektrode uz izmjenične naponske ili strujne signale. Koristi male amplitude uz frekvenciju pobude između 100 kHz - 10 mHz. Za razliku od istosmjernih struja gdje je frekvencija jednaka nuli, a otpor definiran Ohmovim zakonom, kod izmjeničnih struja frekvencija je različita od nule te je otpor definiran kao impedancija (Z).¹ Na slici 3.5. je prikazana sinusoidalna krivulja primjenjenog potencijala (E) kroz strujni krug i rezultirajuće struje (I). Krivulje nisu u fazi, tj. pomaknute su jedna od druge po vremenu i amplitudi.



Slika 3.5. AC val za primjenjeni potencijal (E) i rezultirajuću struju (I).³⁰

Sinusoidalni val struje i potencijala se može prikazati sljedećim jednažbama³⁰:

$$I(t) = A \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi) \quad (3.10.)$$

$$E(t) = A \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (3.11.)$$

gdje je:

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

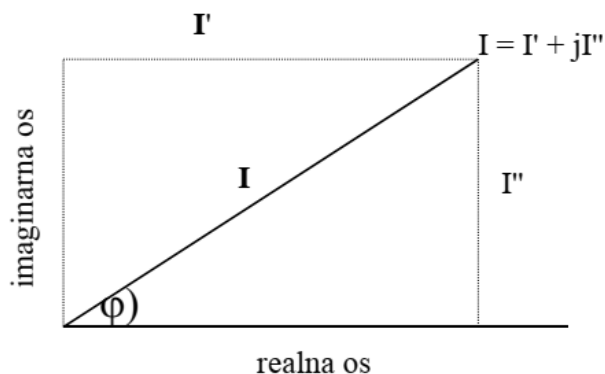
$E(t)$ – trenutni potencijal u nekom vremenu, V

A – maksimalna amplituda, A ili V

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

φ – fazni kut, °

Karakterizaciju AC krivulja omogućava vektorska analiza. Grafički prikaz strujnog vektora se sastoji od imaginarne (I'') i realne (I') osi te vektora koji je definiran veličinom struje (I) i faznim kutom (φ).¹



Slika 3.6. Prikaz strujnog vektora opisan realnom i imaginarnom komponentom.²⁸

Strujni vektor (slika 3.6.) se može prikazati kao suma realne i imaginarne komponente, gdje je $j = \sqrt{-1}$:

$$I_{uk} = I' + I'' \quad (3.12.)$$

Objekti komponente se definiraju s obzirom na određeni referentni val gdje je realna komponenta u fazi s valom, a imaginarna komponenta je izvan faze za 90° . Impedancijski vektor Z se može izračunati prema jednadžbi¹:

$$Z_{uk} = \frac{E_{uk}}{I_{uk}} = \frac{E' + E''j}{I' + I''j} = Z' + Z''j \quad (3.13.)$$

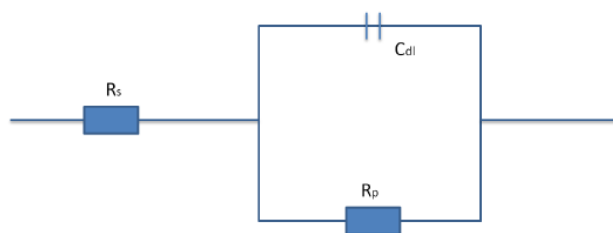
Iz čega slijedi da je apsolutna vrijednost impedancije:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (3.14.)$$

a fazni kut:

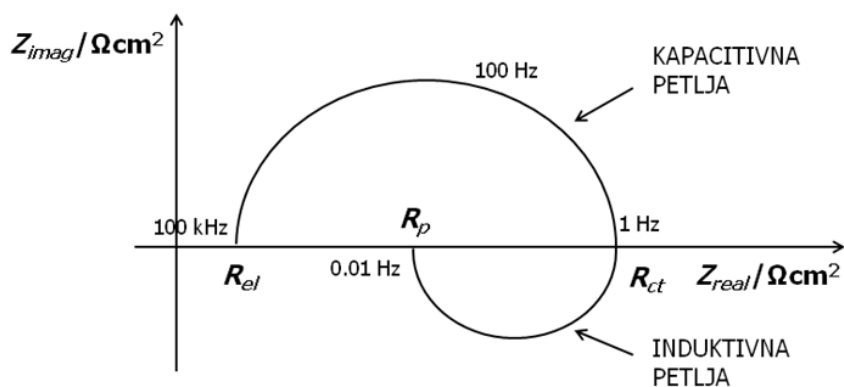
$$\tan \varphi = \frac{Z''}{Z'} \quad (3.15.)$$

Na osnovu eksperimentalno dobivenih grafičkih podataka nije moguće odrediti detaljnu analizu parametara, već samo grubu procjenu. Za detaljnu analizu parametara je potrebno provesti odgovarajuće modeliranje pomoću električnih ekvivalentnih strujnih krugova. Ekvivalentni strujni krugovi sadrže različite kombinacije električnih komponenata koje služe za ispitivanje svojstava danog elektrokemijskog članka. Električnim modelom se može prikazati elektrokemijska ćelija. Elementi kruga kao što su otpor i kondenzator (u jednostavnom slučaju) se koriste za opisivanje impedancije unutar EIS sustava. Najčešći model kruga za jednostavnu elektrokemijsku ćeliju je Randles-ov krug (slika 3.7.). Unutar ovog kruga se uzima u obzir otpor elektrolita ($R_s = R_{el}$), polarizacijski otpor (R_p) i kapacitet dvosloja (C_{dl}) iz čega će se dalje određivati ukupna impedancija.^{31,1}



Slika 3.7. Shematski prikaz Randles-ovog ekvivalentnog strujnog kruga za jednostavnu elektrokemijsku ćeliju.³¹

Dobiveni rezultati se grafički prikazuju Nyquistovim i Bodeovim dijagramom, vidljivi na slikama 3.8. i 3.9. Nyquistov dijagram se sastoji od induktivne i kapacitivne petlje te daje ovisnost imaginarne o realnoj komponenti impedancije za pobudne frekvencije.



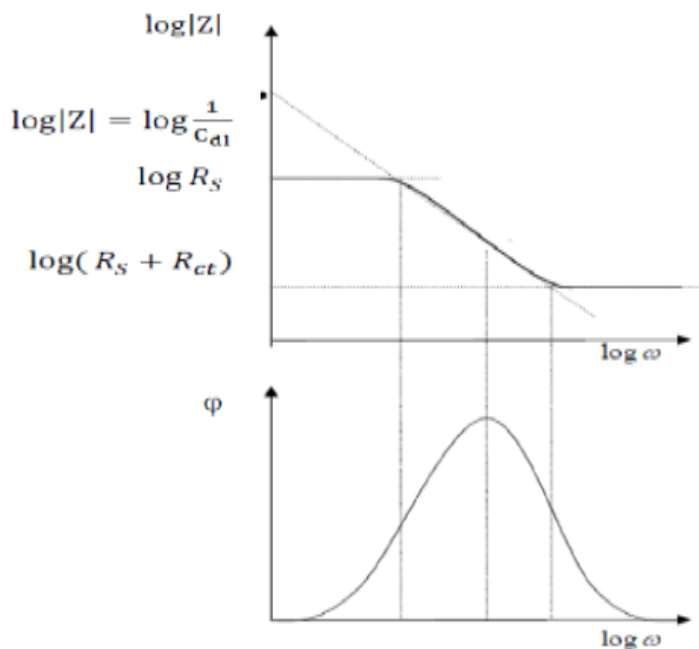
Slika 3.8. Primjer Nyquistovog dijagrama.¹

Kod najnižih frekvencija dominira polarizacijski otpor (R_p), kod srednjih frekvencija otpor prijenosu naboja (R_{ct}), dok je kod najviših frekvencija dominantan otpor elektrolita (R_{el}). Ekstrapoliranjem induktivne petlje na realnu os se dobije polarizacijski otpor, iz čije se vrijednosti može izračunati gustoća korozijske struje prema jednadžbi¹:

$$j_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (3.16.)$$

Bodeov dijagram daje uvid u ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije $|Z|$ i faznog kuta o logaritmu frekvencije, f . Otpor elektrolita je i u Bodeovom prikazu dominantna komponenta impedancije pri najvišim frekvencijama, dok se pri niskim frekvencijama može

očitati polarizacijski otpor kao $\log (R_{el} + R_p)$. Svoje maksimalne vrijednosti, fazni kut postiže pri srednjim frekvencijama.¹



Slika 3.9. Prikaz Bodeovog dijagrama.³²

Vrijednost kapaciteta dvosloja C_{dl} se može dobiti ekstrapolacijom pravca $\log |Z|$ kod $\omega = 1$, kada je $\log \omega = 0$ i $f = 0,16$ Hz, prema jednadžbi¹:

$$|Z| = \frac{1}{C_{dl}} \quad (3.17.)$$

Ova metoda omogućava određivanje površinskih parametara kao što su: kapacitet, brzine reakcija, difuzijski koeficijenti, kao i određivanje vodljivosti, debljine dvosloja, pokretljivosti naboja, dielektričnu konstantu i dr. Koristi se u svim tehničkim područjima, u ispitivanjima korozije, baterija i gorivnih članaka, medicini, pasivizaciji metala i legura, karakterizaciji elektrokemijskih sustava i materijala. Metoda nije univerzalna, tj. ovisi o odabranom modelu te izračuni su vrlo kompleksni što čini mane ove metode.³²

3.3. Metode za karakterizaciju prevlaka

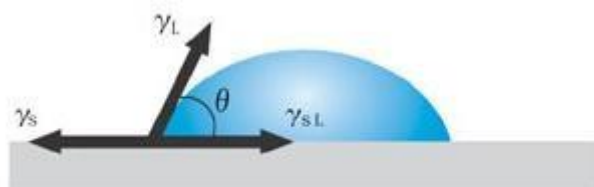
3.3.1. Goniometrija (određivanje kontaktnog kuta)

Kontaktni kut, θ , je kut koji nastaje kada se kap tekućine stavi na površinu ispitivanog uzorka pri čemu kapljica poprimi oblik kupole, odnosno to je mjera sposobnosti kapljevine da vlaži krutinu. Ovisno o površinskoj napetosti kapljevine i prirode supstrata, kapljica će zauzeti odgovarajući oblik.³³

Određuje se metodom goniometrije, a instrument za mjerenje se zove goniometar. Jačina interakcija unutar kapljice tekućine u odnosu na jačinu interakcija između kapljice i površine, određuje se mjerenjem kontaktnog kuta.

Određivanje kontaktnog kuta i prikaz međufaznih slobodnih energija je prikazano na slici 3.10. Matematička jednadžba koja opisuje vezu između površinske energije krutine, (γ_s), površinske napetosti tekućine, (γ_l), i površinske energije na međufazi krutina/kapljevina, (γ_{sl}), naziva se Young-ova jednadžba i glasi³⁴:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos\theta \quad (3.18.)$$



Slika 3.10. Prikaz međufaznih slobodnih energija i kontaktnog kuta.³⁴

Ako je vrijednost kontaktnog kuta (uz testnu kapljevinu vodu):

- između 0° i 90° , površina je hidrofilna (dobro vlaženje),
- između 90° i 180° , površina je hidrofobna (slabo vlaženje),
- blizu 180° , površina je ultrahidrofobna (nevlaženje, lotos efekt).³³

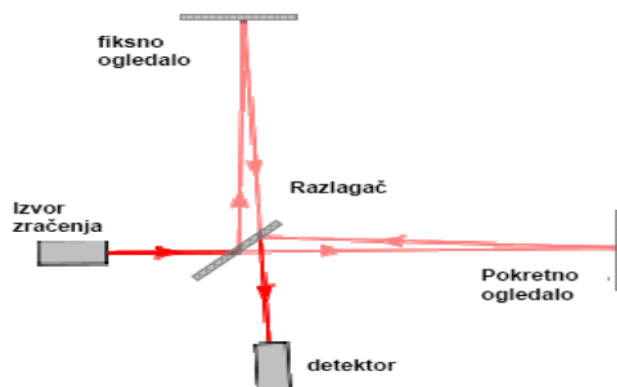
Uređaj koji se koristio za mjerenje kontaktnog kuta je goniometar DataPhysics Contact Angle System OCA 25. Mjerenje je provedeno pri atmosferskim uvjetima, metodom položene kapi na uzorcima čistog bakra, neozračenih i ozračenih uzoraka. Korištena testna kapljevina je voda čiji je volumen bio 2 μ L.

3.3.2. Infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom signala, FTIR

Infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom signala, FTIR, je najčešće korištena metoda za karakterizaciju materijala, identifikaciju organskih i anorganskih spojeva, a također daje uvid u sastav i strukturu spojeva.

Temelji se na interakcijama između svjetla i materijala pri čemu dolazi do transmitacije i/ili apsorpcije svjetla na određenoj valnoj duljini. Kada je energija veze u molekuli jednaka energiji IR zračenja dolazi do vibriranja molekula u materijalu. Svakoj vezi, odnosno funkcionalnoj skupini odgovara određena frekvencija IR zračenja pri čemu se dobivaju apsorpcijski maksimumi.³⁶

Uređaj koji se koristi za mjerenje je FTIR spektrometar. Njegovi glavni dijelovi su izvor zračenja, inteferometar koji se sastoji od razlagača, pokretnog i fiksiranog zrcala te detektora. Najčešći izvor zračenja je globar (silicijev karbid). IR zračenje pada na razlagač koji ga dijeli na dva snopa. Dio upadnog zračenja se propušta do stacionarnog zrcala gdje se reflektira i vraća nazad do razlagača. Drugi dio zračenja se odbija i pada na pokretno zrcalo gdje se, također, reflektira nazad. Oba snopa prolaze kroz uzorak te prema detektoru koji pretvara optičke signale u električne (slika 3.11.).³⁵



Slika 3.11. Princip rada spektrometra.³⁵

Rezultat mjerenja je interferogram koji se pomoću Fourierovih transformacija matematički obradi kako bi se dobio spektrogram.³⁶

Na spektrogramu su vidljivi apsorpcijski/transmitacijski maksimumi, karakteristični za svaku skupinu u molekuli, u ovisnosti o valnom broju (cm^{-1}). Nepoznati uzorak se identificira usporedbom spektra nepoznatog uzorka sa spektrom poznatog uzorka.³⁶

Nekoliko od mnogih prednosti ove metode su:

- nedestruktivna metoda,
- dovoljna mala količina uzorka,
- kratko trajanje postupka
- visoka rezolucija i kvalitetni spektri
- mjerenje i detektiranje svih valnih duljina.³⁶

Korišteni uređaj za mjerenje je Shimadzu IRTracer-100. FITR spektrometar sadrži MCT (*engl.* mercury cadmium tellurim) detektor koji je hlađen tekućim dušikom. Provedena su mjerenja s rezolucijom skeniranja od 4 cm^{-1} , dok je raspon skeniranja bio $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$.

IR-zraka je usmjerena setom zrcala prema površini uzorka od koje se reflektirala pri 80° na površinu. Dalje je zraka usmjerena kroz linearni polarizator prema detektoru. Infracrveno zračenje je p-polarizirano korištenjem Pike mrežno-žičanog polarizatora.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Ovaj istraživački rad je proveden u tri stadija. Prvi obuhvaća ispitivanje i pronalazak optimalnih uvjeta za formiranje samoorganiziranih monoslojeva (SAM) elaidinske kiseline na površini uzoraka bakra koji se kasnije primjenom gama zračenja umrežavaju i nastaju polimerne nanoprevlake (PNP) pojačanih zaštitnih svojstava. Nakon što je optimiziran postupak nanošenja SAM-ova slijedila je karakterizacija nastalih prevlaka i na kraju ispitivanje dugotrajnosti zaštitnih svojstava prevlaka.

4.1. Optimizacija postupka nanošenja masnih kiselina

Za pronalazak optimalnih uvjeta nanošenja masne kiseline na površinu uzorka bilo je potrebno ispitati utjecaj trajanja vremena stadija sušenja, adsorpcije i oksidacije. Za svaki segment se variralo s trajanjem postupka, a polazna točka je bilo trajanje svakog procesa od 24h. Ispitivanja su provedena samoorganizacijom iz otopine elaidinske kiseline u etanolu koncentracije 10 mM. Nakon optimiziranja postupka, dodatno je istražen utjecaj koncentracije otopine EA.

4.1.1. Ispitivanje utjecaja trajanja procesa sušenja

Ispitivan je utjecaj trajanja procesa sušenja masnih kiselina samoorganiziranih na površinu bakra prije zračenja. Metodom Tafelove ekstrapolacije, iz polarizacijskih krivulja su dobivene vrijednosti korozijskih parametara za uzorke različito sušene i te su vrijednosti prikazane u tablici 4.1.

Tablica 4.1. Korozijski parametri dobiveni iz rezultata Tafelove ekstrapolacijske metode kod ispitivanja utjecaja trajanja postupka sušenja na zaštitna svojstva PNP-a.

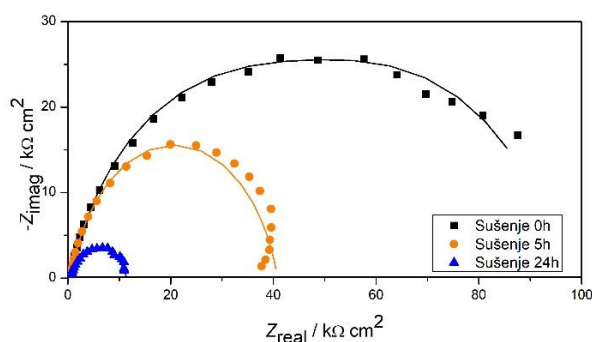
Sušenje	b_a , mV/dec ⁻¹	$-b_k$, mV/dec ⁻¹	E_{kor} , mV	j_{kor} , $\mu A/cm^2$	R_p , k Ω
0h	38	190	2 ± 34	$0,172 \pm 0,064$	$162,9 \pm 52$
5h	37	317	1 ± 8	$0,645 \pm 0,089$	$45,3 \pm 10$
24h	37	229	-8 ± 3	$0,843 \pm 0,125$	$32,2 \pm 1$

Iz vrijednosti prikazanih u tablici 4.1. je vidljivo da najveću vrijednost polarizacijskog otpora (R_p) od 162,9 k Ω ima uzorak koji nije sušen (sušenje 0h). Isti uzorci ujedno imaju i najmanju vrijednost gustoće struje (j_{kor}) koja iznosi 0,172 $\mu A/cm^2$. Uzorci sušeni 5h i 24h pokazuju značajno veće vrijednosti gustoće struje (0,645 i 0,843 $\mu A/cm^2$), a manje vrijednosti

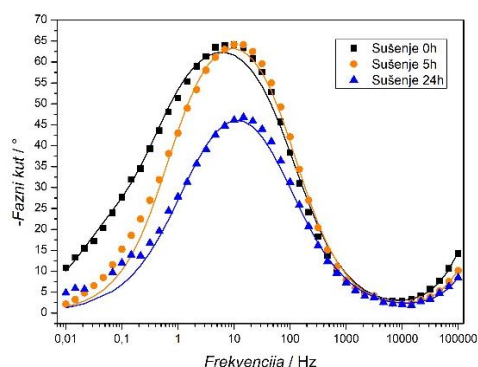
polarizacijskih otpora (45,3 i 32,2 k Ω) iz čega se može zaključiti da pružaju i slabiju korozivnu zaštitu.

EIS je korištena kako bi se dobio uvid u ponašanje nastalih PNP-a u korozivnom mediju. Za sve tri duljine sušenja su snimljeni impedancijski spektri koji su prikazani na slici 4.1. Prema Nyquistovom dijagramu prikazanom na slici 4.1. a) je vidljivo da najveći impedancijski polukrug ima uzorak koji nije sušen (sušenje 0h), čija vrijednost impedancije iznosi oko 90 k Ω cm². Povećanjem vremena trajanja procesa sušenja (sušenje 5h i 24h), impedancijski polukrug se smanjuje. Za uzorak sušen 5h, polukrug se smanji za duplo, dok za uzorak sušen 24h se smanji oko 9 puta. Iz Bodeovog prikaza se može vidjeti kako su krivulje uzoraka tretiranih s 5h i 24h sušenja pomaknute malo prema višim frekvencijama, dok uzorak s 24h sušenja ima manji maksimum faznog kuta i manje vrijednosti apsolutne impedancije.

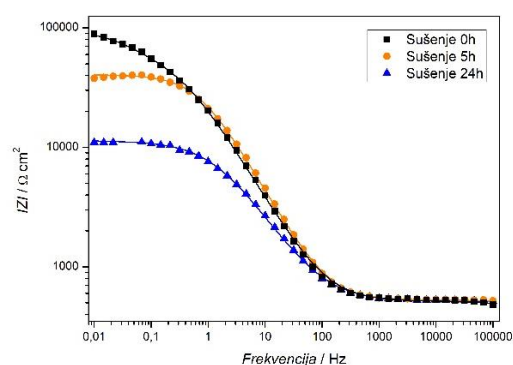
a)



b)

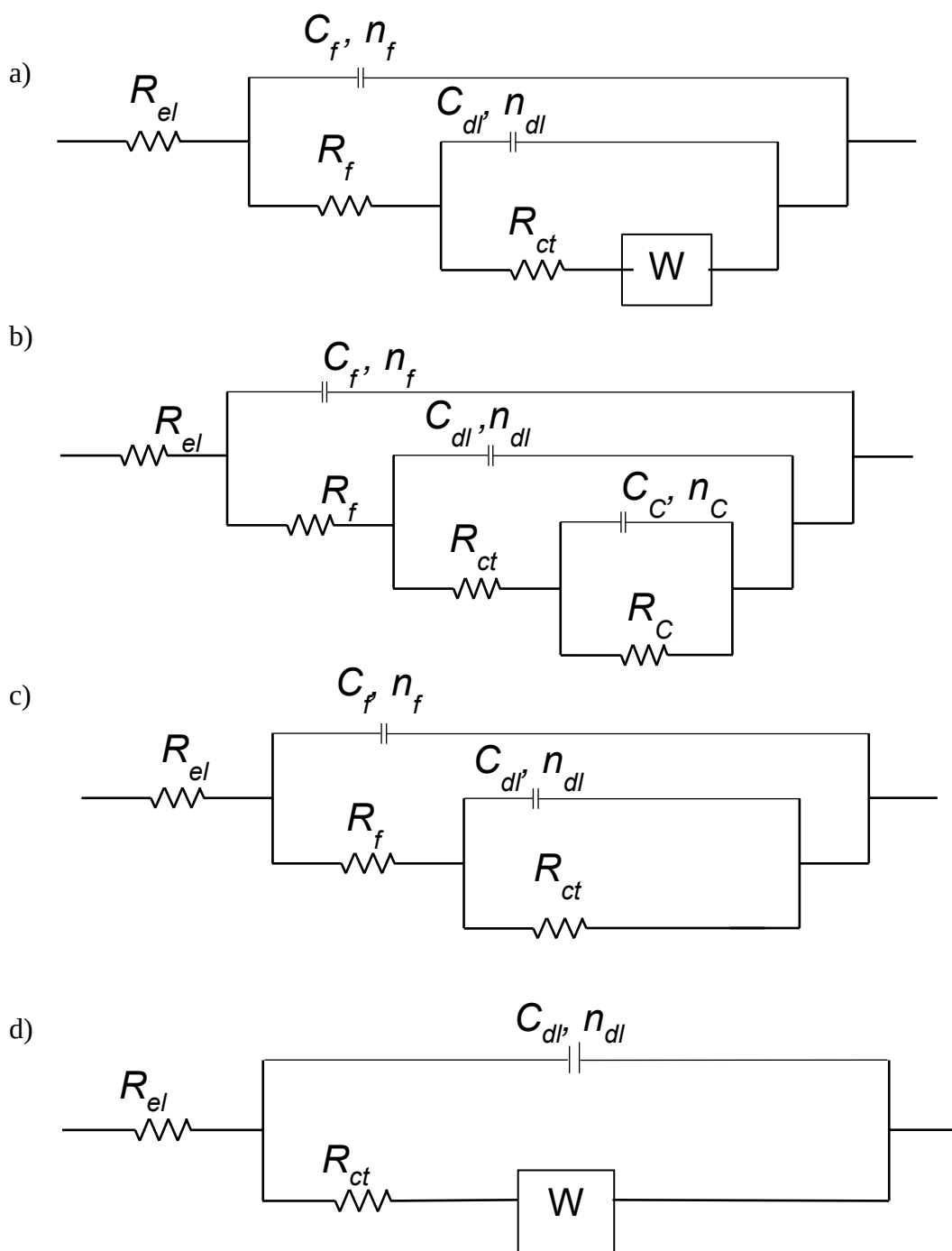


c)



Slika 4.1. Prikaz EIS spektra snimljenih prilikom ispitivanja utjecaja sušenja: a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeovi prikazi dobivenih podataka.

Snimljeni spektri su usklađivani koristeći različite ekvivalentne strujne krugove. Ekvivalentni strujni krugovi koji su korišteni u radu su prikazani na slici 4.2.



Slika 4.2. Prikaz strujnih krugova korištenih za modeliranje eksperimentalnih podataka: a) 2RCW, b) 3RC, c) 2RC, d) 1RCW.

Svaki krug sadrži otpor elektrolita (R_{el}) koji se javlja između radne i referentne elektrode. Kod 2RC modela je prisutan $R_{ct} - C_{dl}$ krug koji predstavlja korozijsku reakciju na međufazi metal/elektrolit, gdje R_{ct} predstavlja otpor prijenosu naboja, a C_{dl} kapacitet dvosloja. Također, sadrži dodatnu komponentu R_f koja ukazuje na otpor oksidnog filma ili inhibitora te C_f koji pokazuje vrijednost kapaciteta oksidnog filma. Uvid u odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja daju koeficijenti n (n_f i n_{dl}). Kada su vrijednosti približne 1, tada se može pretpostaviti da je ponašanje idealno. Uzorci na kojima su uspješno umrežene molekule EA na površini pokazuju treći RC krug koji predstavlja impedanciju prevlake, odnosno otpor i kapacitet prevlake R_C, C_C . Kod modela 1RCW i 2RCW je prisutan Warburgov element (W) koji govori o difuziji prijenosa naboja.¹³

Također su izračunate vrijednosti pseudokapaciteta koje daju uvid u sposobnost skladištenja električne energije u električnom kondenzatoru, prema jednadžbi¹⁵:

$$C = (Q \cdot R^{1-n})^{1/n} \quad (4.1.)$$

Dobiveni impedancijski spektri snimljeni kod ispitivanja utjecaja sušenja su modelirani prema 3RC modelu (slika 4.2. b)). Rezultati modeliranja su prikazani grafički na Nyquistovom i Bodeovim dijagramima (slika 4.1.). Simboli na grafovima prikazuju eksperimentalno dobivene podatke, dok linije prikazuju podatke usklađene sa prikladnim ekvivalentnim krugovima. Rezultati modeliranja su prikazani u tablici 4.2.

Tablica 4.2. Prikaz parametara (dobivenih EIS metodom) nakon usklađivanja s ekvivalentnim strujnim krugom kod ispitivanja utjecaja trajanja procesa sušenja.

<i>Sušenje</i>	$C_f,$ $nF\ cm^{-2}$	n_f	$R_f,$ $\Omega\ cm^2$	$C_{dl},$ $\mu F\ cm^{-2}$	n_{dl}	$R_{ct},$ $k\Omega\ cm^2$	$C_C,$ $\mu F\ cm^{-2}$	n_C	$R_C,$ $k\Omega\ cm^2$
<i>0h</i>	1,25	1,00	412,8	9,85	0,80	60,5	83,2	0,78	34,9
<i>5h</i>	0,55	0,97	531,9	4,27	0,88	23,3	9,34	0,70	18,7
<i>24h</i>	0,46	0,98	523,6	4,79	0,82	2,62	6,09	0,50	9,07

Pošto je u ovom slučaju varirano sa procesom sušenja krug koji predstavlja oksidni film ne pokazuje značajne razlike. S druge strane, uz povećanje vremena sušenja smanjuju se i otpor prijenosu naboja i otpor prevlake.

4.1.2. Ispitivanje utjecaja trajanja procesa oksidacije

Rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije prilikom ispitivanja utjecaja trajanja procesa oksidacije su prikazani u tablici 4.3.

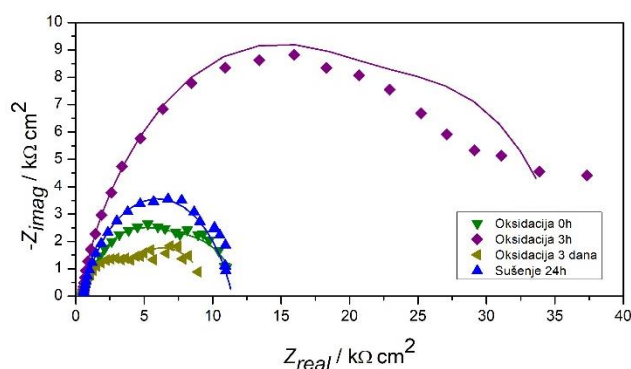
Tablica 4.3. Vrijednosti korozijskih parametara dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije kod ispitivanja utjecaja trajanja procesa oksidacije na PNP.

Oksidacija	b_a , mV/dec ⁻¹	$-b_k$, mV/dec ⁻¹	E_{kor} , mV	j_{kor} , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	R_p , k Ω
0h	37	289	8 ± 8	$0,985 \pm 0,089$	$29,3 \pm 2$
3h	39	182	-3 ± 4	$0,450 \pm 0,053$	$63,1 \pm 11$
24h	37	229	-8 ± 3	$0,843 \pm 0,125$	$32,2 \pm 1$
3 dana	34	272	5 ± 3	$1,118 \pm 0,115$	$23,3 \pm 3$

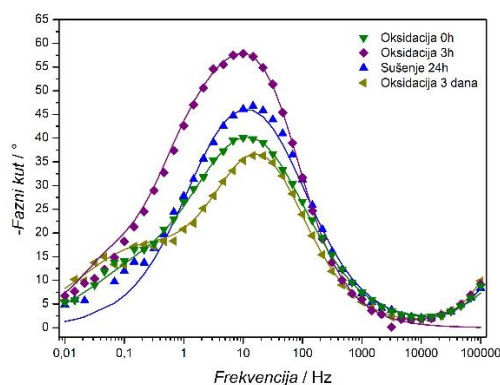
Najveći polarizacijski otpor, prema tablici 4.3., pokazuje uzorak na kojem je oksid formiran tijekom 3h te iznosi 63,1 k Ω . Nešto niže vrijednosti polarizacijskog otpora su vidljive kod uzorka na kojem nije formiran oksidni sloj (29,3 k Ω) i uzorka čija je oksidacija trajala 24 h (32,2) i 3 dana (23,3 k Ω). Isti slijed prate vrijednosti gustoća struje koje za uzorak oksidiran 3h iznosi 0,450 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, za uzorak bez oksidacije iznosi 0,985 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ i za uzorke oksidirane 24h 0,843 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ i 3 dana iznosi 1,118 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Na slici 4.3. su prikazani Nyquistov i Bodeovi dijagrami gdje simboli označavaju eksperimentalno dobivene podatke, a crte modelirane podatke. Iz grafova se mogu donijeti slični zaključci kao i iz rezultata metode Tafelove ekstrapolacije. Prilikom ispitivanja utjecaja vremena oksidacije, na Nyquistovom dijagramu (slika 4.3. a)) je vidljivo kako najveći polumjer impedancijskog polukruga ima uzorak koji je podvrgnut oksidaciji od 3h. Dodatno je uspoređivan utjecaj oksidacije od 0h, 24h (sušenje 24h) i 3 dana. Najnižu vrijednost impedancije ima uzorak tretiran oksidacijom od 3 dana. Nešto bolje vrijednosti pokazuje uzorak bez procesa oksidacije (oksidacija 0h) te uzorak s oksidacijom od 24h. Vrijednost apsolutne impedancije (Bodeov prikaz) je najveća za uzorak tretiran oksidacijom od 3h, dok je za ostale uzorke vrijednost manja.

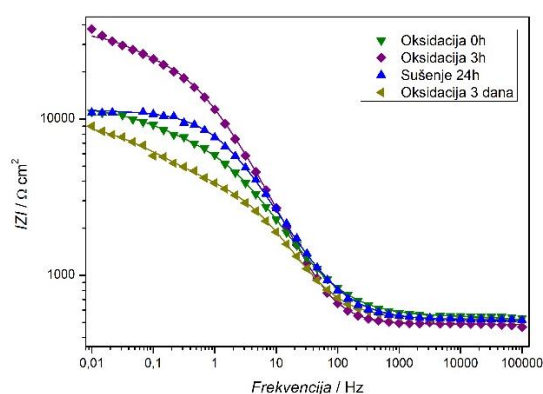
a)



b)



c)



Slika 4.3. Grafički prikaz EIS spektra kod ispitivanja utjecaja trajanja oksidacije na zaštitna svojstva PNP-a: a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeov prikaz.

Spektri dobiveni EIS-om su modelirani uz pomoć 2RC i 3RC krugove (slika 4.2. b) i c)). Rezultati su prikazani u tablici 4.4. Simboli na grafovima na slici 4.3. predstavljaju izmjerene podatke, a crte modelirane podatke.

Tablica 4.4. Tablični prikaz impedancijskih parametara, dobivenih EIS metodom, nakon usklađivanja s ekvivalentnim električnim krugom prilikom ispitivanja utjecaja trajanja oksidacije.

Oksidacija	C_f , $\mu F cm^{-2}$	n_f	R_f , Ωcm^2	C_{dl} , $\mu F cm^{-2}$	n_{dl}	R_{ct} , $k\Omega cm^2$	C_C , $\mu F cm^{-2}$	n_C	R_C , $k\Omega cm^2$
0h	-	-	-	633	0,64	5,435	10,1	0,74	4,90
3h	9,42	0,88	9165	18,8	0,68	17,3	316	0,85	9,32
24h	$4,6 \cdot 10^{-4}$	0,98	523,6	4,79	0,82	2,62	6,09	0,50	9,07
3dana	$5,2 \cdot 10^{-4}$	1,00	524,3	20,2	0,78	3,45	317	0,60	5,96

Spektri svih uzoraka su modelirani prema 3RC modelu, osim uzorka koji nisu proveli proces oksidacije. Krug koji predstavlja oksidni film na površini nije korišten u tom slučaju. Kod svih uzoraka vidljiv je maksimum na višim frekvencijama, dok su pri nižim frekvencijama vidljiva dva djelomično spojena vrha ili u slučaju izostanka oksidnog filma drugi vrh. Također, prema podacima prikazanih u tablici 4.4. je vidljivo kako uzorak s oksidacijom od 3h ima najveće otpore.

4.1.3. Ispitivanje utjecaja trajanja procesa adsorpcije

Vrijednosti korozijskih parametara dobivenih Tafelovom ekstrapolacijskom metodom prilikom ispitivanja utjecaja trajanja postupka adsorpcije su prikazani u tablici 4.5.

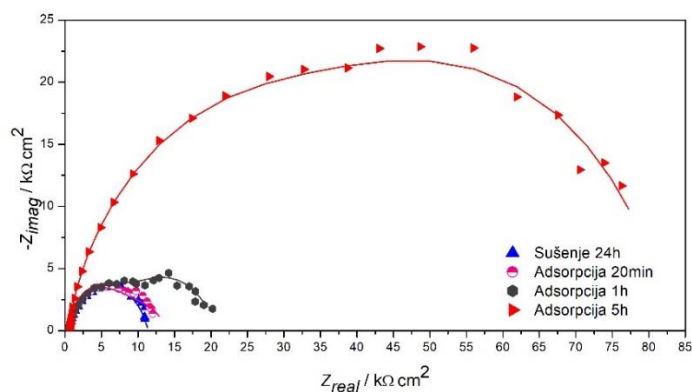
Tablica 4.5. Prikaz vrijednosti korozijskih parametara dobivenih metodom Tafelove ekstrapolacije prilikom ispitivanja utjecaja različitih trajanja adsorpcije.

Adsorpcija	b_a , mV/dec ⁻¹	$-b_k$, mV/dec ⁻¹	E_{kor} , mV	j_{kor} , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	R_p , k Ω
20min	24	366	35 ± 14	$0,751 \pm 0,047$	$26,5 \pm 3$
1h	21	233	24 ± 24	$0,510 \pm 0,126$	$32,5 \pm 12$
5h	39	217	-1 ± 2	$0,442 \pm 0,114$	$67,7 \pm 19$
24h	37	229	-8 ± 3	$0,843 \pm 0,125$	$32,2 \pm 1$

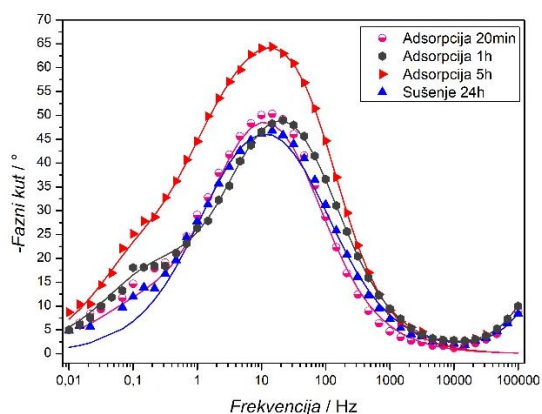
Najbolju zaštitu, prema podacima u tablici 4.5., pokazuje uzorak tretiran adsorpcijom od 5h, s vrijednošću polarizacijskog otpora od 67,7 k Ω i vrijednošću gustoće struje od 0,442 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Najlošija zaštita je vidljiva kod adsorpcije od 20 min s iznosima gustoće struje od 0,751 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ i polarizacijskog otpora od 26,5 k Ω . Vrijednost gustoće struje za uzorak podvrgnut adsorpciji od 1h iznosi 0,510 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, dok vrijednost polarizacijskog otpora iznosi 32,5 k Ω , što čini ovaj tretman srednje dobrim.

Prema impedancijskim krivuljama iz Nyquistovog prikaza (slika 4.4. a)) se može primijetiti da uzorak s adsorpcijom od 5h pokazuje najveću impedanciju koja iznosi oko 80 k Ω cm². Vrijednost je dosta manja za ostale uzorke. Kod Bodeovog prikaza faznog kuta je i kod ovih uzoraka vidljiv jedan maksimum pri višim frekvencijama, a dva manja pri nižim frekvencijama zbog čega su podaci usklađivani prema 3RC modelu, osim uzorka s adsorpcijom od 20min koji je modeliran uz 2RC krug. Uzorak s adsorpcijom od 5h pokazuje najveće vrijednosti apsolutne impedancije, dok su za ostale uzorke te vrijednosti niže i približno jednake.

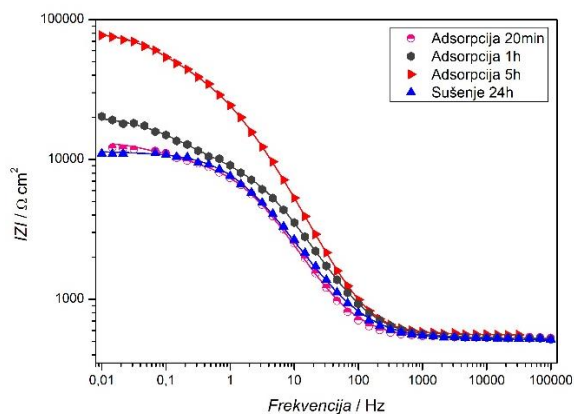
a)



b)



c)



Slika 4.4. Grafički prikaz usklađenih EIS podataka prilikom ispitivanja utjecaja trajanja procesa adsorpcije: a) Nyquistov dijagram, b) i c) Bodeovi dijagrami modeliranih podataka.

Ekvivalentni električni strujni krugovi korišteni za usklađivanje eksperimentalno EIS-om dobivenih podataka su prikazani na slici 4.2. b) i c). Crte na grafovima predstavljaju podatke modelirane prema odgovarajućem modelu, dok simboli predstavljaju eksperimentalno dobivene podatke.

Tablica 4.6. Prikaz vrijednosti impedancijskih parametara kod ispitivanja utjecaja trajanja adsorpcije.

Adsorpcija	$C_f, \mu F cm^{-2}$	n_f	$R_f, \Omega cm^2$	$C_{dl}, \mu F cm^{-2}$	n_{dl}	$R_{ct}, k\Omega cm^2$	$C_C, \mu F cm^{-2}$	n_C	$R_C, k\Omega cm^2$
20min	3810	0,69	4236	15,5	0,80	9,02	-	-	-
1h	$6,3 \cdot 10^{-4}$	1,00	481,7	9,69	0,80	9,49	127	0,70	10,7
5h	4,80	0,88	27320	9,26	0,80	21,2	45,1	0,74	34,1
24h	$4,6 \cdot 10^{-4}$	0,98	523,6	4,79	0,82	2,62	6,09	0,50	9,07

Iz rezultata je očito da je 20 minuta bilo prekratko vrijeme kako bi se adsorbiralo dovoljno molekula EA na površini bakra koje bi nakon zračenja umrežile u kompaktan film koji prekriva i štiti površinu. Iz tog razloga kod modeliranja nije uočen krug koji opisuje prevlaku. Adsorpcija tijekom jednog sata je očito bila dovoljna da se adsorbira dovoljan broj molekula koje se onda mogu umrežiti u film osrednjih zaštitnih svojstva. Svi otpori su najveći kod uzorka na kojem je adsorpcija trajala 5h.

4.1.4 Optimiziranje trajanja postupka formiranja samoorganiziranih monoslojeva

Kako bi se odabrala optimalna procedura za formiranje PNP-a, uspoređivani su uzorci koji su pokazali najbolju zaštitu. Nakon što je određeno optimalno vrijeme trajanja svakog postupka formiranja samoorganiziranih monoslojeva posebno ispitan je kombinirani postupak, kod kojega je proces oksidacije trajao 3h, proces adsorpcije 5h, a sušenje je izostavljeno (Oks3h/Ads5h/Su0h) i uspoređen sa početnim uzorkom (Oks24h/Ads24h/Su24h) i uzorkom kod kojega su oksidacija i adsorpcija trajale po 24h, a sušenje nije provedeno (Oks24h/Ads24h/Su0h). Rezultati su prikazani u Tablici 4.7.

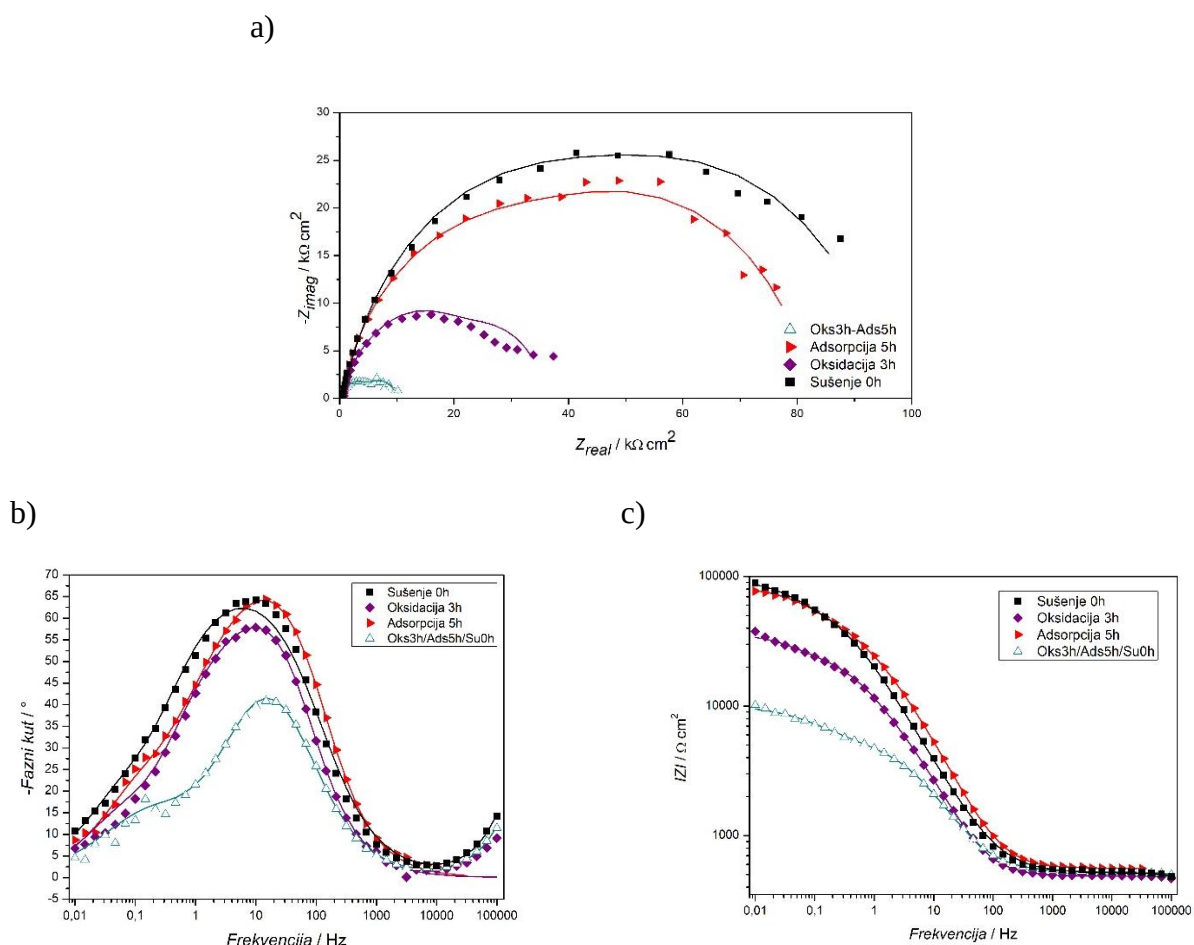
Tablica 4.7. Korozijski parametri dobiveni iz rezultata Tafelove ekstrapolacijske metode kod optimiziranja postupka nanošenja masne kiseline na bakar.

Uvjeti	$b_a, mV/dec^{-1}$	$-b_k, mV/dec^{-1}$	E_{kor}, mV	$j_{kor}, \mu A/cm^2$	$R_p, k\Omega$
Oks24h/Ads24h/ Su24h	37	229	-8 ± 3	$0,843 \pm 0,125$	$32,2 \pm 1$
Oks3h/Ads5h/ Su0h	41	204	1 ± 10	$1,16 \pm 0,098$	$25,4 \pm 2$
Oks24h/Ads24h/ Su0h	38	190	2 ± 34	$0,172 \pm 0,064$	$162,9 \pm 53$

Pretpostavljeno je da će uzorak pripremljen navedenim uvjetima (Oks3h/Ads5h/Su0h) imati najbolja zaštitna svojstva. Usporedbom vrijednosti za različite uzorke u tablici 4.7. je vidljivo da i dalje najveću vrijednost polarizacijskog otpora, a samim time i najmanju vrijednost gustoće korozijske struje ima uzorak koji nije podvrgnut procesu sušenja (Oks24h/Ads24h/Su0h). Iz tog se može zaključiti kako nije moguće smanjiti sva tri parametra odjednom kako bi se postigla najbolja korozijska zaštita te da je optimalni postupak za formiranje SAM-ova umrežavanjem, postupak gdje oksidacija i adsorpcija traju po 24 h, a sušenje se ne provodi.

Kako bi se dodatno ispitala zaštitna svojstva nastalih PNP-a provedena su ispitivanja EIS-om. Slika 4.5. prikazuje rezultate EIS-a dobivene na sljedećim uzorcima: uzorak bez sušenja (Oks24h/Ads24h/Su0h), uzorak s adsorpcijom od 5h (Oks24h/Ads5h/Su24h), uzorak s oksidacijom od 3h (Oks3h/Ads24h/Su24h) i uzorak Oks3h/Ads5h/Su0h.

Vidljivo je kako i dalje najveću vrijednost impedancije ima uzorak koji nije sušen. Zanimljivo je primjetiti kako uzorak Oks3h/Ads5h/Su0h ima najnižu vrijednost impedancije što je dodatna potvrda da se za optimalne uvjete formiranja PNP-a ne smiju smanjiti sva tri parametra. Uzorak bez sušenja i s adsorpcijom od 5h pokazuju slične vrijednosti apsolutne impedancije kao i oblik krivulja prikazanih na Bodeovom dijagramu (slika 4.5. b)).



Slika 4.5. Grafički prikaz usklađenih EIS podataka prilikom odabira optimalne procedure: a) Nyquistov dijagram, b) i c) Bodeovi dijagrami.

Rezultati su modelirani prema 3RC modelu (slika 4.2. b)), a dobiveni podaci su vidljivi u tablici 4.8.

Tablica 4.8. Tablični prikaz vrijednosti impedancijskih parametara kod odabira optimalne procedure za formiranje PNP-a na površini bakra.

Uzorak	C_f , $\mu F\ cm^{-2}$	n_f	R_f , $\Omega\ cm^{-2}$	C_{dl} , $\mu F\ cm^{-2}$	n_{dl}	R_{ct} , $k\Omega\ cm^{-2}$	C_C , $\mu F\ cm^{-2}$	n_C	R_C , $k\Omega\ cm^{-2}$
Oks24h/Ads 24h/Su0h	$1,25 \cdot 10^{-3}$	1,00	412,8	9,85	0,80	60,5	83,2	0,78	34,9
Oks3h/Ads2 4h/Su24h	9,42	0,88	9165	18,8	0,68	17,4	316	0,85	9,32
Oks24h/Ads 5h/Su24h	4,80	0,88	27320	9,26	0,80	21,2	45,1	0,74	34,1
Oks3h/Ads5 h/Su0h	$1,36 \cdot 10^{-3}$	1,00	367,1	16,7	0,80	4,54	296	0,68	5,09

Prema tablici 4.8. je vidljivo da najbolju zaštitu pruža uzorak koji nije sušen, a oksidacija i adsorpcija su trajali po 24 h. Zanimljivo je da su uzorci Oks3h/Ads24h/Su24h i Oks24h/Ads5h/Su24h pokazuju značajno veće vrijednosti otpora oksidnog filma, iako ukupno pokazuju lošija svojstva nego optimalni uzorak Oks24h/Ads24h/Su0h. S druge strane im je otpor prevlake nešto manji. Razlog tome je vjerojatno što prevlaka slabije prekriva površinu oksida tako da je teško razlučiti razliku između prevlake i oksidnog sloja.

4.1.4 Ispitivanje utjecaja koncentracije otopine masne kiseline samoorganiziranih monoslojeva

S obzirom da je najbolju korozijsku zaštitu pokazao uzorak bez sušenja (Oks24h/Ads24h/Su0h), dodatno je ispitan utjecaj koncentracije etanolske otopine masne kiseline iz koje se molekule adsorbiraju na površinu. Ispitane su dodatne koncentracije od 1, 5 i 50 mM, a dobiveni rezultati su prikazani u tablici 4.9.

Tablica 4.9. Korozijski parametri dobiveni iz rezultata Tafelove ekstrapolacijske metode kod ispitivanja utjecaja trajanja koncentracije otopine masne kiseline u kojoj se provodi samoorganizacija na zaštitna svojstva PNP-a. Ispitivanja su rađena na uzorcima koji su pripremani prema optimalnoj proceduri dobivenoj prethodnim ispitivanjima: 24h oksidacija, 24h adsorpcija, 0h sušenje.

Koncentracija	b_a , mV/dec ⁻¹	$-b_k$, mV/dec ⁻¹	E_{kor} , mV	j_{kor} , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	R_p , k Ω
1 mM	41	210	4 ± 15	$0,611 \pm 0,090$	$49,0 \pm 5$
5 mM	35	226	4 ± 19	$0,451 \pm 0,058$	$64,1 \pm 19$
10 mM	38	190	2 ± 34	$0,172 \pm 0,064$	$162,9 \pm 53$
50 mM	48	174	-16 ± 18	$0,164 \pm 0,098$	$219,4 \pm 141$

Iz tablice 4.9. je vidljivo kako otopina koncentracije 1 mM pruža najlošiju zaštitu s iznosom polarizacijskog otpora od 49,0 k Ω i gustoće struje 0,611 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Malo bolju zaštitu pružaju PNP-e pripremljene u otopini koncentracije 5 mM gdje polarizacijski otpor iznosi 64,1 k Ω , a gustoća korozijske struje iznosi 0,451 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, ali i dalje je zaštita lošija u odnosu na prvobitno korištenu koncentraciju otopine od 10 mM (162,9 k Ω i 0,172 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Međutim, najbolja

korozijska zaštita je postignuta uz koncentraciju otopine od 50 mM, gdje vrijednost polarizacijskog otpora iznosi 219,4 k Ω , a vrijednost gustoće struje je 0,164 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

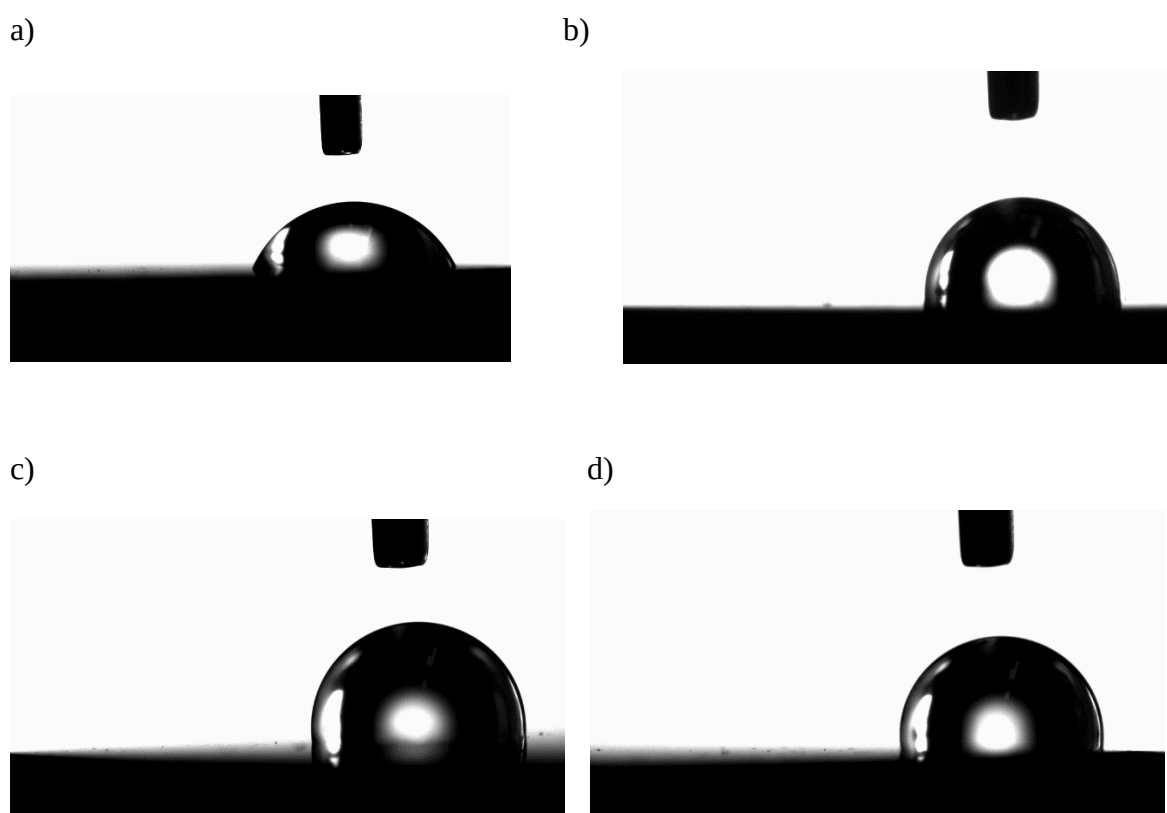
Iako je postignuta najbolja zaštita kada je korištena otopina od 50 mM, također je potrebno postići što niže troškove procesa. Razlika između gustoća struja kod uzorka pripremljenog iz 10 mM otopine (0,172 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) i 50 mM (0,164 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) je neznatna, zbog čega je kao zaključno najoptimalnija procedura za formiranje PNP-a odabrana procedura uz uvjete:

- Oksidacija 24 h,
- Adsorpcija 24 h iz 10 mM otopine EA,
- Bez sušenja.

4.2. Karakterizacija prevlaka

4.2.1. Određivanje kontaktnog kuta, goniometrija

Goniometriom su određivani kontaktni kutovi između ispitivanih uzoraka bakra i vode kako bi se ispitala hidrofobnost površine čistog bakra, uzorka s neozračenim SAM-om na površini, ozračenog uzorka pripremljenog prema optimalnoj proceduri (Oks24h/Ads24h/Su0h) i ozračenog uzorka uz pripremu Oks3h/Ads5h/Su0h. Na slici 4.6. su prikazani navedeni uzorci, a njihove srednje vrijednosti kontaktnih kutova uz odstupanja su prikazana u tablici 4.10.



Slika 4.6. Kontaktni kutovi čistog uzorka bakra (a), neozračenog uzorka (b), ozračenog konačnog uzorka (c) i ozračenog uzorka Oks3h/Ads5h/Su0h (d).

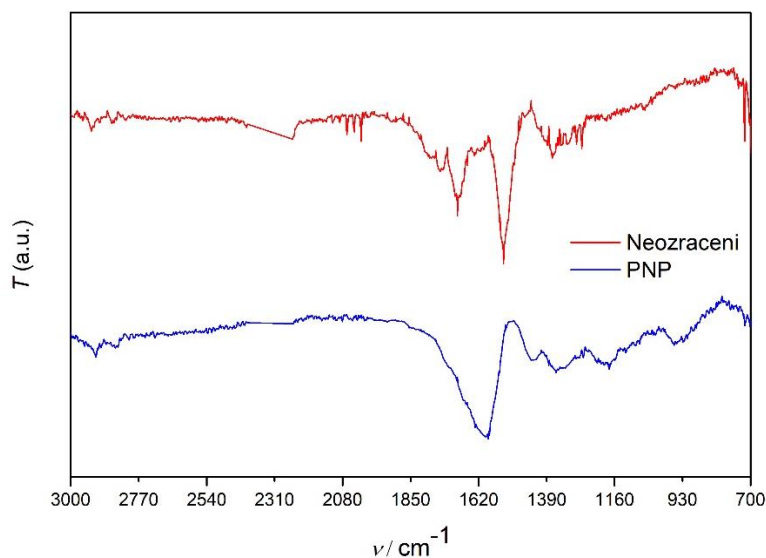
Tablica 4.10. Prikaz dobivenih vrijednosti kontaktnih kutova za čisti uzorak bakra, neozračeni SAM te dva uzorka s PNP-ma pripremljenih uz različite uvjete.

Uzorak	Vrijednost kontaktnog kuta, °
Bakar	65 ± 4
Neozračeni SAM	96 ± 5
Ozračeni Oks24h/Ads24h/Su0h	99 ± 3
Ozračeni Oks3h/Ads5h/Su0h	99 ± 2

Prema dobivenim vrijednostima je vidljivo da se nanošenjem SAM-a EA na površinu bakra povećava vrijednost kontaktnog kuta s 65° na 96° , što ukazuje na povećanu hidrofobnost površine. Ozračivanjem uzoraka, bez obzira na postupak nanošenja, se povećava hidrofobnost površine (vrijednost kontaktnog kuta raste na 99°). Iz rezultata se može zaključiti da hidrofobnost površine bakra raste zbog prisutnosti EA na površini, bez obzira na postupak nanošenja. Zračenje sudjeluje u dodatnoj stabilizaciji sustava čime hidrofobnost površine još malo raste.

4.2.2. Infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom signala, FTIR

FTIR spektroskopija je korištena kako bi se karakterizirale površine uzoraka s neumreženim i umreženom prevlakom EA. Na slici 4.7. su prikazani dobiveni FTIR spektri.



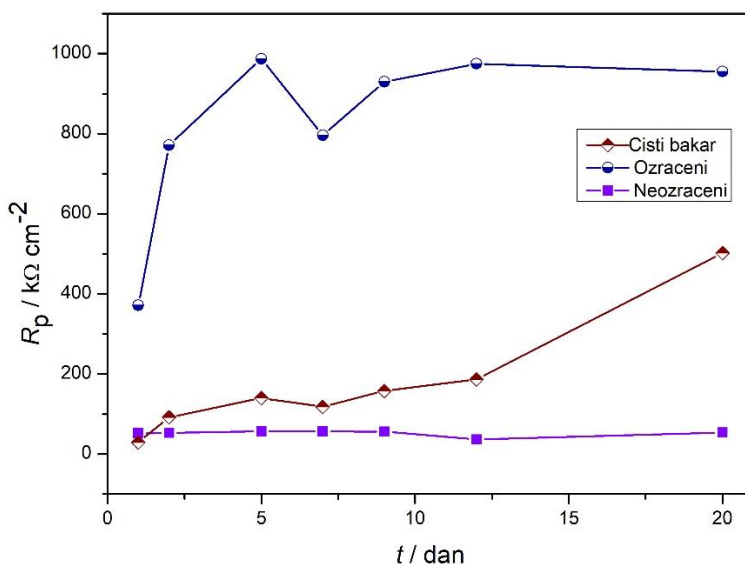
Slika 4.7. FTIR spektar za uzorak s formiranim PNP-ma i neozračeni uzorak s nanesenim SAM-om EA.

Pikovi na valnim duljinama 2929 cm^{-1} i 2914 cm^{-1} vidljivi na oba spektra, predstavljaju istezanje simetričnih i asimetričnih metilnih C-H veza, što dokazuje postojanje uređenog alifatskog monosloja s trans konfiguracijom. Prisutnost alifatskih lanaca dokazuje da je na površini bakra formiran SAM elaidinske kiseline. S obzirom da su navedeni pikovi prisutni na oba spektra, sloj je prisutan na površini i nakon izlaganja gama zračenju.

Pikovi u regijama 1371 cm^{-1} i 1535 cm^{-1} vidljivi na spektru neozračenog uzorka predstavljaju asimetrično i simetrično istezanje karboksilatne skupine (COO^-). Ovi spektri više nisu vidljivi na ozračenom uzorku jer su molekule umrežene iznad karboksilne skupine kojom su povezane na površinu bakra.

4.3. Ispitivanje dugotrajnosti zaštitnih svojstava prevlaka

Nakon pronađenih optimalnih uvjeta za formiranje PNP-a i karakterizacije nastalih prevlaka, ispitana je dugotrajnost zaštite PNP i uspoređena sa neozračenim i neumreženim prevlakama, odnosno samoorganiziranim monoslojevima, kao i čistim bakrom. Ispitivanja su provedena metodom linearne polarizacije. Polarizacijski otpori su određivani iz područja $\pm 5\text{ mV}$ oko korozijskog potencijala. Na ovaj način određeni polarizacijski otpori su prikazani u ovisnosti o vremenu na slici 4.8.



Slika 4.8. Prikaz polarizacijskih otpora u ovisnosti o vremenu za čisti uzorak bakra te ozračeni i neozračeni uzorak.

Prema slici 4.8. je vidljivo kako prvi dan uzorci s nanesenim SAM-om (ozračeni i neozračeni) imaju veće vrijednosti polarizacijskog otpora u odnosu na čisti bakar. Kod neozračenog uzorka, otpor nije znatno veći te ostaje približno jednak tijekom cijelog vremena ispitivanja. Čisti bakar već nakon drugog dana postiže veće vrijednosti otpora u odnosu na neozračeni uzorak. Ipak, najveće vrijednosti polarizacijskog otpora ima ozračeni uzorak. Vrijednost polarizacijskog otpora se može smanjiti zbog otapanja zaštitnog sloja na površini elektrode ili se može početi znatno povećavati što ukazuje na formiranje korozivskih produkata. Kod ozračenog uzorka je vidljiv pad otpora nakon 7-og dana, a zatim slijedi ponovni rast, dok kod čistog bakra je vidljiv značajan porast nakon 12-og dana.

Isti uzorci su ispitani i EIS-om čiji su rezultati usklađeni s odgovarajućim matematičkim modelom prikazanim na slici 4.2. a), c) i d) te su prikazani u tablicama 4.11. – 4.13. EIS-om su mjereni uzorci svakih nekoliko dana, s tim da je mjerenje izmjereno 1. dan zapravo uzorak koji je stajao u otopini 1h. Podaci od čistog bakra su modelirani prema 2RCW modelu, osim prvog dana koji je modeliran prema 1RCW modelu. Za neozračeni uzorak s nanesenim SAM-om EA, do 7-og dana podaci su usklađeni uz 2RC krug. Od 7-og dana se javlja Warburgov element pa su 7. i 9. dan usklađeni prema 2RCW modelu, a zadnji dani s 1RCW krugom. Kod ozračenog uzorka je za prva dva dana korišten 3RC model, a ostatak ispitivanja je modelirano uz 2RC krug. Kod čistog i djelomično neozračenog uzorka (od 7-og dana) je prisutan Warburgov element (W) koji ukazuje na prisutnu difuziju.

Tablica 4.11. Tablični prikaz vrijednosti podataka dobivenih usklađivanjem eksperimentalnih podataka (dobivenih EIS metodom) s odgovarajućim modelom za čisti uzorak bakra.

Dani	n_{dl}	R_{ct} , $k\Omega\text{ cm}^2$	C_1 , $\mu F\text{ cm}^{-2}$	n_f	R_t , $k\Omega\text{ cm}^2$	C_2 , $\mu F\text{ cm}^{-2}$	W , $S\text{ s}^n$
1. dan	0,84	12,4	10,1	-	-	-	$2,78 \cdot 10^{-3}$
2. dan	0,90	22,4	5,08	0,57	9,71	$8,94 \cdot 10^{-5}$	$1,65 \cdot 10^{-3}$
5. dan	0,89	44,2	4,32	0,80	7,64	$1,76 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$
7. dan	1,00	0,51	$5,35 \cdot 10^{-4}$	0,87	45,57	5,16	$4,44 \cdot 10^{-4}$
9. dan	1,00	0,52	$5,80 \cdot 10^{-4}$	0,87	62,75	4,84	$3,39 \cdot 10^{-4}$
12. dan	0,46	0,22	$1,14 \cdot 10^{-3}$	0,91	84,31	3,82	$4,78 \cdot 10^{-4}$
20. dan	0,49	0,17	$2,42 \cdot 10^{-3}$	0,89	126,6	4,99	$4,25 \cdot 10^{-4}$

Kod čistog uzorka bakra prvi dan, odnosno 1h nakon uranjanja uzroka u otopinu vidimo samo otpor i kapacitet prijenosu naboja. Drugi dan se javlja otpor filma koji značajno raste s vremenom ukazujući na to da zapravo film raste. Time smo pokazali da polarizacijski otpor koji raste s vremenom raste zbog otapanja površinskog sloja bakra. Što se tiče pseudokapacitivnosti, vrijednosti opadaju s vremenom. Kod svih mjerenja je uočena prisutnost Warburgove impedancije što ukazuje na pojavu difuzije. Vrijednost Warburgovog elementa se smanjuje kako raste površinski film i povećava se difuzija.

Tablica 4.12. Prikaz modeliranih vrijednosti za odgovarajuće elemente strujnog kruga za neozračeni SAM.

Dani	n_{dl}	R_{ct} , $k\Omega\text{ cm}^2$	C_1 , $\mu F\text{ cm}^{-2}$	n_f	R_f , $k\Omega\text{ cm}^2$	C_2 , $\mu F\text{ cm}^{-2}$	W , $S\text{ s}^n$
1. dan	0,84	9,08	2,47	0,58	7,05	27,4	-
2. dan	0,84	14,06	2,56	0,80	9,31	257	-
5. dan	0,83	13,08	2,69	0,80	11,11	276	-
7. dan	0,50	16,40	236	0,85	7,72	2,48	$8,14 \cdot 10^{-4}$
9. dan	0,80	10,09	3,12	0,75	8,14	159	$5,83 \cdot 10^{-4}$
12. dan	0,78	8,44	2,85	-	-	-	$6,94 \cdot 10^{-4}$
20. dan	0,77	7,82	3,20	-	-	-	$3,94 \cdot 10^{-4}$

Iz rezultata EIS-a dobivenih na neozračenim uzorcima vidimo da oba otpora ne pokazuju značajne promjene tijekom prvih 9 dana. Warburgova komponenta, odnosno difuzija se javlja od 7-og dana. Od 12-og dana više nema otpora filma, što ukazuje na to da je film degradiran i ne pruža više nikakvu zaštitu. Ako usporedimo vrijednosti sa čistim bakrom nakon 1 h (tablica 4.1) vidimo da su otpori manji nego kod nezaštićenog bakra.

Tablica 4.13. Tablični prikaz eksperimentalnih vrijednosti, dobivene EIS metodom, usklađenih s odgovarajućim matematičkim modelom za ozračeni uzorak.

Dani	C_{dl} , $\mu F\ cm^{-2}$	n_{dl}	R_{ct} , $k\Omega\ cm^2$	C_c , $\mu F\ cm^{-2}$	n_c	R_c , $k\Omega\ cm^2$	C_f , $\mu F\ cm^{-2}$	n_f	R_f , $k\Omega\ cm^2$
1. dan	2,14	0,86	22,6	$3,82 \cdot 10^{-6}$	0,57	119,4	$1,03 \cdot 10^{-4}$	1,00	9,52
2. dan	3,26	0,87	18,7	$7,11 \cdot 10^{-6}$	0,50	185,7	3,921	1,00	0,33
5. dan	2,68	0,88	37,5	$1,04 \cdot 10^{-4}$	0,50	724,2	-	-	-
7. dan	2,62	0,89	22,5	$4,17 \cdot 10^{-4}$	0,50	770,1	-	-	-
9. dan	3,19	0,88	36,9	$2,26 \cdot 10^{-4}$	0,50	738,7	-	-	-
12. dan	3,06	0,89	35,4	$1,41 \cdot 10^{-4}$	0,50	728,1	-	-	-
20. dan	3,16	0,91	23,2	$5,17 \cdot 10^{-5}$	0,52	526,1	-	-	-

Ozračeni uzorak pokazuje dodatni RC krug koji predstavlja prevlaku i koji ima najveće vrijednosti otpora od svih proučavanih uzoraka. Otpor postiže svoju maksimalnu vrijednost od nešto iznad $700\ k\Omega\ cm^2$ kod mjerenja u 5. danu te tu vrijednost održava dalje s vremenom. Tek nakon 20. dana se vidi blagi pad vrijednosti, ali otpor je i dalje značajno viši nego kod ijednog drugog uzorka. S druge strane krug koji predstavlja oksidni sloj se jasno razlikuje samo kod mjerenja u prva dva dana. S porastom otpora prevlake postaje teško uočiti krug koji ima značajno manji doprinos u ukupnoj impedanciji.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu je ispitivan utjecaj različitih vremena trajanja sušenja, oksidacije i adsorpcije kako bi se pronašli optimalni uvjeti za formiranje SAM-ova EA na površini bakra koji se dalje umrežavaju gama zračenjem u polimerne nanoprevlake (PNP-a). Zaštitna svojstva nastalih PNP-a su ispitivana u simuliranoj urbanoj atmosferi. Ispitivanja su pokazala da je optimalna procedura za formiranje SAM-ova EA uz vrijeme trajanja oksidacije i adsorpcije po 24h, bez sušenja. Dodatno je istražen utjecaj koncentracije otopine masne kiseline na formiranje zaštitnih slojeva gdje je otopina s koncentracijom od 50 mM pokazala najbolju zaštitu, ali opet ne značajno veću u usporedbi s koncentracijom otopine od 10 mM. S obzirom da zaštita nije puno bolja, nije moguće opravdati veći utrošak kemikalija, zbog čega je zaključno odabrana procedura s oksidacijom od 24h, adsorpcijom od 24h bez postupka sušenja u 10 mM koncentraciji EA otopine.

Karakterizacija prevlaka je provedena goniometrijom i FTIR-om. Dokazana je prisutnost uređenog alifatskog monosloja prije i poslije zračenja. Prema vrijednostima kontaktnih kutova se može zaključiti kako se hidrofobnost značajno povećava nanošenjem SAM-ova EA na površinu bakra, a dodatno se povećava uz primjenu ionizirajućeg zračenja.

Iz rezultata ispitivanja dugotrajnosti zaštitnih svojstava prevlaka u simuliranoj urbanoj kiši je vidljivo kako PNP pruža 30 puta bolju zaštitu bakru. Dok neumrežena prevlaka izgubi svoja zaštitna svojstva već nakon 9 dana, PNP pruža visoki stupanj zaštite i nakon 20 dana izlaganja korozivnoj otopini.

6. LITERATURA

1. Stupnišek-Lisac, E., Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, (2007)
2. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Copper> (pristup 25.9.2021.)
3. <https://lochness-jewels.com/hr/2021/03/17/9-najva%C5%BEnijih-namjena-i-primjena-bakra/> (pristup 19.8.2021.)
4. <https://copperalliance.org.uk/knowledge-base/education/education-resources/copper-properties-applications/> (pristup 21.9.2021.)
5. <https://www.curriculumvisions.com/search/C/copper/copper.html> (pristup 19.8.2021.)
6. <http://metallpedia.asianmetal.com/metal/copper/application.shtml> (pristup 21.9.2021.)
7. Brajčinović S., Begić-Hadžipašić A., Vježbe iz korozije i zaštite metala, Metalurški fakultet, Sveučilište u Zagrebu (2020)
8. <https://www.icorr.org/cathodic-protection-electrochemical-corrosion/> (pristup 21.9.2021.)
9. <https://www.corrosionpedia.com/definition/5743/organic-coating> (pristup 22.9.2021.)
10. Babić D., Organski premazi na nehrđajućim čelicima, Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu (2009)
11. <https://www.corrosionpedia.com/2/5354/coatings-and-lining/the-science-of-anti-corrosion-thin-films> (pristup 22.9.2021.)
12. <https://nanoslic.com/about-nanocoatings/> (pristup 22.9.2021.)
13. Marušić K., Hajdari Z., Otmačić – Čurković H., Optimizing the Preparation Procedure of Self - Assembled Monolayer of Stearic Acid for Protection of Cupronickel Alloy, *Acta Chim. Slov.* 61 (2014) 328 – 339
14. Marušić K., Otmačić – Čurković H., Self – Assembling Monolayers of Stearic Acid in Protection of Steel, *Croat. Chem. Acta* 91(4) (2018) 427 – 433
15. Hajdari Z., Primjena samoorganizirajućih monoslojeva organskih kiselina u zaštiti metala od korozije, Doktorski rad, FKIT, Sveučilište u Zagrebu (2015)
16. Mumelaš M., Istraživanje adsorpcije organskih kiselina na metalnu površinu primjenom kvarca – kristalne mikrovage, Završni Rad, FKIT, (2016)
17. Pujari P. S., Scheres L., Marcelis A.T.M., Zuilhof H., Covalent Surface Modification of Oxide Surfaces, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 6322 – 6356
18. Marušić K., Matijaković N., Mihaljević B., Influence of Gamma Irradiation on a Fatty Acid Self – Assembling Coating of Copper, *Journal of The Electrochemical Society*, 165 (16) (2018) C973 – C979

19. <https://www.cancer.gov/publications/dictionaries/cancer-terms/def/non-ionizing-radiation> (pristup 23.9.2021.)
20. <https://www.britannica.com/science/poison-biochemistry/Radiation> (pristup 23.9.2021.)
21. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=27754> (pristup 23.9.2021.)
22. <https://www.arpana.gov.au/understanding-radiation/what-is-radiation/ionising-radiation> (pristup 24.9.2021.)
23. <https://www.arpana.gov.au/understanding-radiation/what-is-radiation/ionising-radiation/alpha-particles> (pristup 24.9.2021.)
24. Spinks J. W. T., Woods R. J., An Introduction to Radiation Chemistry 3rd edition, University of Saskatchewan (1990) str. 18
25. <https://www.cancer.gov/publications/dictionaries/cancer-terms/def/non-ionizing-radiation> (pristup 24.9.2021.)
26. Katušin-Ražem B., Braun M., Ražem D., Mihaljević B., Pucić I., The State of the Art in Radiation Processing for Cultural Heritage in Croatia, u: MTCD-Editing Unit (ur.), IAEA Radiation Technology Series. Uses of Ionizing Radiation for Tangible Cultural Heritage Conservation, br. 6., International Atomic Energy Agency, Beč, 2017., str. 207.-216
27. https://www.gamry.com/Framework%20Help/HTML5%20-%20Tripane%20-%20Audience%20A/Content/DC/Experimental_Techniques/Polarization%20Resistance/Purpose.htm (pristup 29.8.2021.)
28. Otmačić-Ćurković H., Nastavni materijali iz kolegija Metalni materijali, korozija i zaštita, FKIT (2019)
29. <https://www.linkedin.com/pulse/tafel-extrapolation-method-neeraj-k-namboodiri> (pristup 30.8.2021.)
30. Perčić E., Primjena elektrokemijske impedancijske spektroskopije u dijagnostici i praćenju stanja napunjenosti litij-ionskih galvanskih članaka, Diplomski rad, FKIT, Sveučilište u Zagrebu (2018)
31. [https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials_Science/Supplemental_Modules_\(Materials_Science\)/Insulators/Electrochemical_Impedance_Spectroscopy](https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials_Science/Supplemental_Modules_(Materials_Science)/Insulators/Electrochemical_Impedance_Spectroscopy) (pristup 24.9.2021.)
32. Matošević A., Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Osijek (2015)
33. https://www.linseis.com/en/properties/contact-angle/?gclid=Cj0KCQjwpf2IBhDkARIsAGVo0D399cU162icSnOd8mXgL6YCrDLeBBGab9CqwOTSg5gDMItPIenMPIaAojhEALw_wcB (pristup 20.8.2021.)

34. <https://www.btglabs.com/what-is-contact-angle> (pristup 20.8.2021.)
35. Leskovac M., Blagojević S., Nastavni materijali iz kolegija Inženjerstvo površina, FKIT, Sveučilište u Zagrebu (2020)
36. Katančić, Z., Nastavni materijali iz kolegija Karakterizacija materijala, FKIT, Sveučilište u Zagrebu (2019)
37. Brown E., Low – Adhesion Coatings as a Novel Gas Hydrate Mitigation Strategy, Colorado School of Mines (2017) str. 3
38. Kwan-Hoong Ng, Non-Ionizing Radiations – Sources, Biological Effects, Emissions and Exposures, Proceedings of the International Conference on Non-Ionizing Radiation at UNITEN (ICNIR2003), Electromagnetic Fields and Our Health (2003)
39. Murray L. R., Nuclear Energy, An Introduction to the Concepts, Systems, and Applications of Nuclear Processes, 6th edition, Elsevier Science, Oxford (2009)
40. Ghobashy M. M., Ionizing Radiation-Induced Polymerization, National Center for Radiation Research and Technology (NCRRT), Cairo (2018) str. 113 – 128
41. Janović Z., Polimerizacije i Polimeri, HDKI, Zagreb (1997) str. 77, 380 – 381
42. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=infracrveno+zra%C4%8Denje> (pristup 26.9.2021.)
43. <https://www.nuclear-power.com/nuclear-engineering/radiation-protection/absorbed-dose/absorbed-dose-formula-equation/> (pristup 26.9.2021.)