

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA U TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Kristijan Vesić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2020.

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilišni diplomski studij

Kristijan Vesić

ZAŠTITA METALA PREVLAKAMA UMREŽENIH
PRIMJENOM IONIZIRAJUĆEG ZRAČENJA

DIPLOMSKI RAD

Mentor: izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

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

Članovi ispitnog povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Čurković

dr. sc. Katarina Marušić, znanstveni suradnik

Zagreb, rujan 2020.

Ovaj diplomski rad izrađen je na Insititutu Ruđer Bošković, Zavod za kemiju materijala u Laboratoriju za radijacijsku kemiju i dozimetriju, akademske godine 2019./2020., pod neposrednim vodstvom dr. sc. Katarine Marušić.

Zahvaljujem se mentorici izv.prof.dr.sc. Marijani Kraljić Roković i komentorici dr.sc. Katarini Marušić na velikoj pomoći pri izradi diplomskog rada, savjetima i stručnom vodstvu. Također se zahvaljujem svim djelatnicima laboratorija na pristupačnosti i pomoći.

Najveće zahvale mojoj obitelji, Petri, kolegama i prijateljima koji su mi bili podrška tijekom cijelog studiranja.

SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je sintetizirati zaštitnu polimernu prevlaku nano-debljine na bakrenu elektrodu primjenom gama-zračenja. Prevlaka je rađena umrežavanjem samoorganizirajućih monoslojeva linolelaitične kiseline. Samoorganizirani monoslojevi su nanošeni na površinu bakrene elektrode metodom uranjanja. Uspoređivala se učinkovitost različitih prevlaka na bakru: oksidni sloj, odnosno prirodna zaštita bakra, samoorganizirani monosloj i monoslojevi umreženi različitim apsorbiranim dozama zračenja. Ispitivane su doze zračenja od 100 kGy, 120 kGy, 130 kGy, 140 kGy, 160 kGy i 180 kGy. Uzorci su ispitivani metodama Tafelove ekstrapolacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Rezultati su pokazali da samoorganizirani sloj linolelaitične kiseline pruža relativno dobru zaštitu bakru s djelotvornosti od 66 %. Dobivene vrijednosti djelotvornosti zaštite kod umreženih prevlaka ukazuju na vrlo visoku efikasnost zaštine prevlake u odnosu na nezračene uzorke i uzorke od čistog bakra. Najefikasnija zaštita je postignuta kod doze od 130 kGy gdje je postignuta djelotvornost od skoro 99 %.

Ključne riječi: prevlake, samoorganizirajući monoslojevi, bakar, gama-zračenje, linolelaitična kiselina

SUMMARY

The objective of this work was to synthesize a protective polymer coating of nano-thickness on a copper electrode using gamma radiation. The coating was made by crosslinking self-organizing monolayers of linoleic acid. Self-assembled monolayers were applied to the copper electrode surface by immersion. The efficiency of different coatings on copper was compared: oxide layer, ie natural protection of copper, self-organized monolayer and monolayers crosslinked with different absorbed radiation doses. Radiation doses of 100 kGy, 120 kGy, 130 kGy, 140 kGy, 160 kGy and 180 kGy were tested. The samples were examined by Tafel extrapolation and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods. The results showed that the self-organized layer of linoleic acid provides relatively good protection of copper with an efficiency of 66%. The obtained values of protection efficiency in crosslinked coatings indicate a very high efficiency of coating protection in relation to non-irradiated samples and samples of pure copper. The most effective protection was achieved at a dose of 130 kGy where an efficiency of almost 99% was achieved.

Key words: coating, self-assembling monolayers, copper, gama-radiation, linoleic acid

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Korozija metala	2
2.1.1. Vrste korozije	3
2.1.2. Zaštita od korozije	6
2.2. Bakar	9
2.2.1. Svojstva bakra	9
2.2.2. Korozijska zaštita bakra	10
2.3. Polimeri	11
2.3.1. Umrežavanje	12
2.3.2. Polimerne prevlake	12
2.4. Zračenje	13
2.4.1. Vrste zračenja i izvori	14
2.4.2. Dozimetrija	16
2.4.3. Umrežavanje primjenom zračenja	17
2.5. Samoorganizirajući monoslojevi	19
2.6. Masne kiseline	21
3. EKSPERIMENTALNI DIO	23
3.1. Priprema uzorka	23
3.1.1. Postupak pripreme samoorganizirajućeg monosloja	24
3.1.2. Zračenje samoorganizirane prevlake	25

3.2. Elektrokemijske metode ispitivanja	26
3.2.1. Tafelova ekstrapolacija	27
3.2.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	30
4. REZULTATI I RASPRAVA	33
4.1. Polarizacijska mjerenja i metoda Tafelove ekstrapolacije	33
4.2. Ispitivanje svojstava bakra elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS)	38
5. ZAKLJUČAK	49
6. POPIS SIMBOLA	50
7. LITERATURA	51

1. UVOD

Metalni materijali dio su naše svakodnevice. Osvrnemo li se oko sebe, uočavamo brojne primjene metala; nalazimo ga u obliku pribora za jelo, u elektroničkim uređajima, a također se koristi za izradu pruga, mostova, automobila, aviona, itd. Metali se dobivaju preradom iz metalnih ruda i danas su relativno lako dostupni, a svoju veliku primjenjivost duguju i raznim svojstvima poput dobre električne i toplinske vodljivosti, velike čvrstoće, visoke temperature taljenja i dr. Jedan od najvećih nedostataka upotrebe metala jest, korozija metala.

Korozija je, jednostavno rečeno, postupno propadanje metala pod utjecajem okolišnih uvjeta u kojem se metal nalazi. Većina metala podliježe procesima korozije, te su ti procesi uglavnom nepoželjni. Zbog toga su razvijene razne zaštite metala od korozije poput premaza i prevlaka, inhibitora i sl. Kroz povijest korištenja metalne zaštite, najvažnija je bila efikasnost zaštite, a manje utjecaj tih istih zaštitnih sredstava na okoliš. Danas se taj trend promijenio te se podjednako gleda i efikasnost i utjecaj zaštitnih sredstava na okoliš, a to znači da se moraju razvijati novi materijali i nova sredstva za zaštitu od korozije. Jedan od novih oblika zaštite od korozije je primjena samoorganizirajućih monoslojeva (SAM).

Velika prednost ovakvih filmova je u iznimnoj ekonomičnosti i jednostavnosti pripreme - SAM-ovi.

Samoorganizirajući monoslojevi su visoko uređeni monoslojevi nastali spontanom adsorpcijom organskih molekula na površini metala. Monoslojevi nastaju spontano uranjanjem čvrstog supstrata u razrijeđenu otopinu organskih adsorbata. Molekule koje se primjenjuju za samoorganizaciju su većinom jednostavne organske molekule koje nisu toksične, te su zbog toga poželjne u zaštiti od korozije. Zaštitna svojstva takve prevlake duguju gustoju i stabilnoj strukturi koja je posljedica visoke organiziranosti i orijentiranosti unutar sloja. Djelotvornost zaštite SAM-ova može se značajno povećati međusobnim umrežavanjem adsorbiranih molekula, koje se postiže ozračivanjem prevlake sa gama-zračenjem.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Korozija metala

Korozija je proces trošenja i razaranja konstrukcijskih materijala. Riječ korozija dolazi od latinske riječi „*corrodere*“ što znači nagrizati. Kada se govori o koroziji, iako se prvenstveno misli na koroziju metala, ona također može zahvatiti i polimerne materijale tj. plastiku i drvo. Pojam korozija se također koristi i u geologiji gdje označava kemijsko trošenje stijena. [1]



Slika 1. Primjer korozije metala i drvenih materijala

Danas je korozija jedan od svakodnevnih problema s kojim se susreću gotovo svi konstrukcijski materijali. Prema istraživanju *NACE International* iz 2016. godine, procjenjuje se da su troškovi nastali uslijed korozije u cijelom svijetu iznosili 2,5 bilijuna američkih dolara, što je otprilike ekvivalentno 3,4 posto svjetskog BDP-a. Također je izračunato kako bi se uz pravilno i redovito implementiranje najboljih dostupnih korozijskih praksi i tehnologija ta brojka mogla smanjiti za 15 do 35 posto. [2]

Koroziju mogu uzrokovati fizikalni, fizikalno-kemijski, kemijski i biološki agensi, te se u većini slučajeva radi o spontanom procesu osim u manjem broju kada je korozija uzrokovana električnom silom u obliku električnog napona, kojeg daje vanjski izvor električne energije poput baterije ili galvanskog članka. [3]

2.1.1. Vrste korozije

Korozija se može klasificirati na više načina.

Prvi način je ovisno o mediju u kojem se materijal nalazi i prema mehanizmu procesa. Prema tome koroziju dijelimo na kemijsku i elektrokemijsku koroziju. [1]

Kemijska korozija se odvija u neelektrolitima tj. u suhim i nevodljivim plinovima i organskim tekućinama kao što su npr. suh i topao zrak, maziva ulja, benzin i aceton. Kod kemijske korozije se najčešće događa reakcija oksidacije sa kisikom koji se nalazi u zraku ili njegovim spojevima koji se mogu naći u organskim tekućinama, a većinom se kemijska korozija odvija pri visokim temperaturama. Pojavljuje se tijekom vruće obrade metala, u motoru sa unutarnjim izgaranjem, tijekom zavarivanja metala, primjenjivanja maziva na metale i sl. Ako plinovi i kapljevine nisu suhi ili ako organske tekućine nisu bezvodne, tada će doći do elektrokemijske korozije. [1,4]

Elektrokemijska korozija se odvija u elektrolitima tj. u plinovima i tekućinama koje sadrže vodljive komponente u svom sastavu, a toj skupini pripadaju mediji poput vode i vodenih otopina, vlažnog tla, taline soli i hidroksida te atmosfera. Metal na kojem se odvija elektrokemijska korozija se ponaša poput galvanskog članka gdje neplemenitiji dijelovi u kontaktu sa korozivnim medijem postanu anode, a plemenitiji katode na kojima se odvijaju reakcije oksidacije, odnosno redukcije. Ovakav tip korozije se često susreće na mostovima, zgradama, na spoju dva metala i sl. [3,4]

Drugi način je podjela korozije prema obliku i mjestu razaranja materijala te se može podijeliti na: opću koroziju, lokalnu koroziju, selektivnu koroziju i interkristalnu koroziju. [4,5]

Opća korozija je oblik korozije koji zahvaća čitavu površinu materijala, najčešći je tip korozije, lako se uočava i zbog toga je najmanje opasna. Pojavljuje se po cijeloj površini ravnomjerno te ju je lako pratiti i predvidjeti. [3,4]

Lokalna korozija se pojavljuje samo na određenim dijelovima površine materijala. U skupinu lokalnih korozija se ubrajaju jamičasta, napetosna i kontaktna korozija koje će biti opisane u sljedećim odlomcima. [4]

Jamičasta korozija ili „pitting“ je oblik lokalne korozije te spada među najopasnije vrste korozije. Pojavljuje se kod materijala čiji se dijelovi nalaze u različitom korozivnom mediju ili zbog razlika u materijalu na mikroskopskoj razini jer je došlo do npr. pucanja pasivnog filma, defekata u zaštitnim prevlakama, nehomogenosti metalne površine. Oštećenja, koja su u obliku različitih jama te zbog toga i naziv jamičasta, teško su predvidljiva i mjerljiva, oku gotovo i nevidljiva zbog neznatne promjene dimenzija. Ovoj vrsti korozije su najpodložniji nehrđajući čelici u sredini koja sadrži mnogo kloridnih iona te je mehanički opterećena. [3,4,5]

Kontaktna korozija se pojavljuje na kontaktu dva različita metala koji se nalaze u korozivnom mediju. Manje plemeniti metal u tom slučaju postaje anoda te se oksidira, a plemenitiji ostaje zaštićen kao katoda. Intenzitet korozije ovisi o razlici elektrodnog potencijala između dva metala. [3]

Napetosna korozija nastaje kombinacijom naprezanja materijala i izlaganja metala agresivnom mediju te dolazi do ubrzane korozije metala i pucanja. Čisti metali su otporniji na SCC („Stress corrosion cracking“) nego legure, a ovaj tip korozije se uvijek odvija okomito na smjer naprezanja. [5]

Selektivna korozija je oblik koji nastupa samo u određenim dijelovima i komponentama materijala. Zbog toga što se može pojaviti na površini i ući unutar strukture materijala te nije potpuno vidljiva zbog gotovo nepromijenjenih dimenzija oštećenog dijela, selektivna korozija može biti vrlo opasna. Najpoznatiji primjer selektivne korozije je decinkacija mjedi u kojoj se korozija pojavljuje samo na cinku, uništava ga iznutra te cijeli materijal pritom postaje porozan i krhak. [3,5]

Interkristalna korozija je tip korozije koja se odvija uz granicu zrna metala ili legure te se širi u dubinu, a na površini se često i ne vidi. Posljedice interkristalne korozije su nagli gubitak čvrstoće i žilavosti materijala. Ovoj vrsti korozije su najviše podložni nehrđajući čelici, legure na bazi nikla i aluminijske. [4,5]

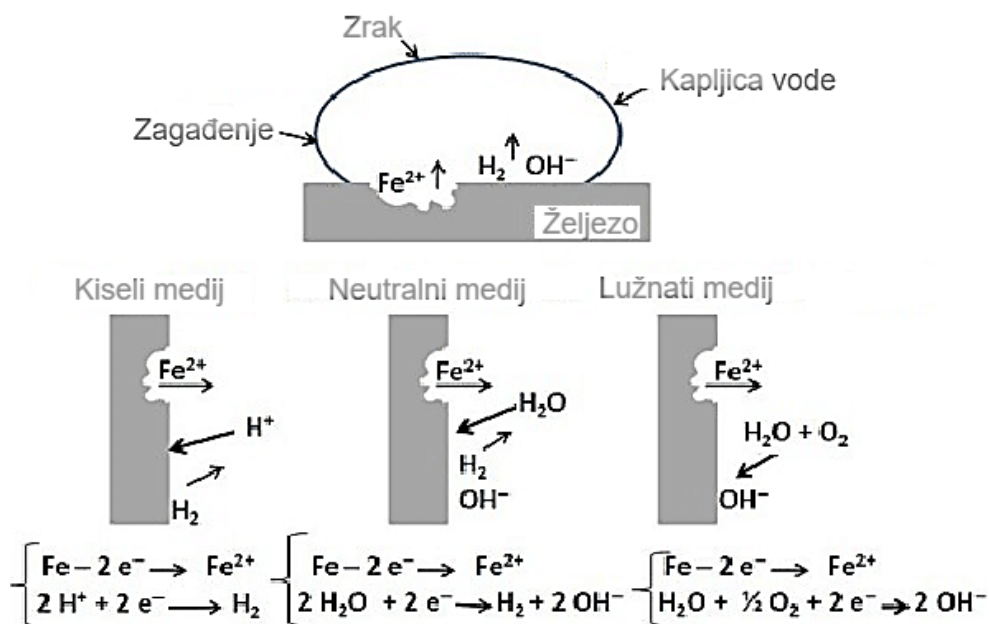
Treći način prema kojemu se mogu klasificirati korozivni procesi je prema korozivnim sredinama. U tu skupinu se ubrajaju razne korozije poput atmosferske korozije, korozije u tlu, korozije u

suhim plinovima, korozija u moru, korozija u betonu, korozija elektrolitima, korozija u neelektrolitima, korozija u ljudskom tijelu, itd. [5]

Atmosferska korozija je najrašireniji oblik korozije te ju uzrokuje, kao što i sama riječ kaže, Zemljina atmosfera. U atmosferi se nalaze kisik i vlaga koji su glavni uzročnici korozije, uz štetne plinove u atmosferi poput CO_2 , SO_3 i NO_x koji dodatno pospešuju nastanak atmosferske korozije. Zbog različitog sastava atmosfere u različitim mjestima je i različit intenzitet atmosferske korozije. Npr. u industrijskoj i gradskoj sredini je atmosferska korozija intenzivnija nego u ruralnoj sredini. Isto tako je u kopnenom području manje intenzivna nego u priobalnom području. Na temelju toga se korozivne atmosfere mogu ugrubo podijeliti u četiri različite, iako su gotova sva područja kombinacija barem dviju od njih. Razlikujemo morsku, industrijsku, ruralnu i unutrašnju korozivnu atmosferu.

U uvjetima vlažne atmosfere na površinu materijala dolaze različiti elektroliti koji sadrže kisik ili njegove spojeve te na taj način pokreću koroziju. Atmosferska korozija se odvija po principu elektrokemijske korozije gdje je metal anoda na kojemu se odvija reakcija oksidacije i metala pritom se otapa, dok je katodna reakcija u većini slučajeva redukcija kisika ili redukcija do vodika.

Ovisno o mediju, odvijaju se sljedeće reakcije:



Slika 2. Prikaz nastajanja atmosferske korozije i reakcije pri različitim uvjetima

Brzina atmosfertske korozije ovisi o više čimbenika: o sastavu metala i legure, temperaturi, debljini elektrolita, pasivnim filmovima, sastavu elektrolita i svojstvima te produktima korozije. [5,6]



Slika 3. Primjer oštećenja uzrokovan atmosferskom korozijom

2.1.2. Zaštita od korozije [7]

S obzirom na veliku materijalnu štetu koju uzrokuje korozija, vrlo je važno materijale koji su podložni korozivnom djelovanju pravilno zaštititi. Danas je u upotrebi mnogo različitih sredstava u borbi protiv korozije te se svakodnevno radi na razvoju novih i boljih zaštitnih sredstava. Sva zaštitna sredstva se mogu načelno podijeliti u nekoliko osnovnih metoda tj. tehnologija, a to su: zaštita nanošenjem prevlaka, primjena korozijski postojanih materijala, konstrukcijsko-tehnološke mjere, elektrokemijske metode zaštite i zaštita obradom korozijske sredine. Navedene metode se mogu i kombinirati kako bi se postigla optimalna zaštita materijala.

Zaštitne prevlake su najrašireniji oblik zaštite protiv korozije. Koriste se u širokom spektru korozivskih uvjeta, od blagih atmosferskih pa sve do agresivnijih uvjeta koji se pojavljuju u raznim industrijskim postrojenjima. Zaštitne prevlake mogu biti: metalne (nikal, zlato, cink), nemetalne anorganske (emajl, keramika) i organske (boje i lakovi, polimerne prevlake). Ovakve prevlake imaju dvostruku funkciju: prva je zaštita od korozije, a druga može biti estetska, poboljšanje fizikalnih svojstava materijala, zaštita od trošenja, popravak proizvoda, itd.

Prije nanošenja prevlake, vrlo je važno da se površina materijala očisti od svih nečistoća i nepravilnosti poput hrđe, vlage, prašine i sl. kako bi prevlaka što bolje prijanjao uz površinu. Čišćenje se može provesti na više načina: mehanički brušenjem, mlazom abraziva, plamenom i kemijskom obradom.

Nakon čišćenja slijedi priprema površine za stavljanje prevlaka. Priprema površine se sastoji od primarnog i sekundarnog postupka. Primarnim postupkom se na materijal nanosi radionički temeljni premaz ili shopprimer koji ima funkciju privremene zaštite dok se ne nanese specificirana prevlaka. Sekundarnim postupkom se uklanjaju nečistoće sa površine koje su nastale tijekom obrade materijala.

Zatim slijedi nanošenje prevlake koje se može izvršiti na nekoliko načina: nanošenjem četkama, lopaticama ili valjcima, prskanjem, uranjanjem i preljevanjem te elektroforezom. Odabir tehnike ovisi o vrsti prevlake, potrebnoj brzini nanošenja, veličini predmeta ili konstrukcije, dostupnosti ventilacije te ekološkoj prihvatljivosti.

Primjena korozijski otpornih materijala podrazumijeva korištenje materijala koji imaju povišenu korozijsku otpornost u korozijskom mediju. U takve materijale spadaju nehrđajući Cr-Ni čelik, legure nikla i bakra, aluminijska i titana i sl. Korištenje takvih materijala omogućava duži vijek trajanja zaštite uz lakše održavanje.

Zaštita primjenom nehrđajućih čelika se temelji na visokoj postojanosti ovakvih čelika u korozijskoj atmosferi. Oni na svojoj površini stvaraju pasivne oksidne slojeve zbog toga što sadrže krom u svojoj strukturi. Karakterizira ih dobro prijanjanje, kemijska stabilnost i mogućnost obnovljivosti nakon što se oštete jer ponovno stvaraju oksidni sloj na svojoj površini.

Konstruktivno - tehnološke mjere zaštite obuhvaćaju niz mjera i pravila koja doprinose boljoj zaštiti konstrukcijskih materijala od korozije. Najopćenitije pravilo je da se sve heterogenosti moraju izbjegavati. Još neke od mjera su: jednostavno oblikovanje konstrukcija, izbjegavanje nagomilavanja vode i konstrukcijskih rješenja koja dovode do rascijepa, izbjegavanje spajanja metala različitih plemenitosti, itd.

Elektrokemijska metoda zaštite se temelji se na privođenju elektrona metalu sve dok željeni materijal ne postigne elektrodni potencijal, pozitivni ili negativni, potreban kako bi metal postao imun na korozijsko djelovanje. U ove metode se ubrajaju anodna i katodna zaštita.

Anodnom zaštitom se metal polarizira u pozitivnom smjeru kako bi postigao stanje pasivnosti ili se metal spaja na protektor koji je pozitivno nabijen. Anodna zaštita se koristi znatno manje od katodne te se primjenjuje u zaštiti inoxa i legura aluminijska, kroma, titana, itd.

Katodnom zaštitom se metali mogu zaštititi na dva načina: žrtvovanom anodom ili narinutom strujom. Žrtvovana anoda znači korištenje manje plemenitog metala koji se spaja sa konstrukcijom čime ona postaje katoda a manje plemeniti metal anoda koja se otapa. Kao protektori se koriste Zn, Mg, Al i ponekad Fe. Kod zaštite narinutom strujom nije potrebno da anoda ima niži potencijal od metala, već narinuta istosmjerna struja mijenja polaritet metala u negativnom smjeru i na taj način ga štiti. Kao anode se koriste ferosilicij, grafit, ugljen, nikal, olovo, itd.

Zaštita obradom korozijske sredine se odnosi na zaštitu pomoću inhibitora. Inhibitori su tvari organskog ili anorganskog podrijetla koje svojim prisustvom smanjuju brzinu korozije. Prema načinu djelovanja dijele se na anodne, katodne i mješovite.

Anodni inhibitori djeluju tako što sprječavaju ionizaciju metala. U anodne inhibitore ubrajamo pasivatore tj. topljive soli oksidativnih iona i taložne inhibitore. Pasivatori prevode željezo, nikal, kobalt i njihove legure u pasivno stanje, a to su najčešće kromati (CrO_4^{2-}), vanadati (VO_3^-), volframati (WO_4^{2-}), nitriti (NO_2^-) i dr. Taložni inhibitori sa slojevima metala tvore slojeve netopljivih korozijskih produkata. U tu svrhu se najčešće koristi vodeno staklo (Na-silikat) koji na površini metala stvara slojeve silikagela i metalnog silikata.

Katodni inhibitori sprječavaju katodnu reakciju (redukciju vodika ili kisika) ili služe kao taložni inhibitori gdje na katodi talože netopljive produkte. Kao katodni inhibitori se koriste As, Sn, Sb i Bi koji povećavaju prenapon za redukciju vodikovih iona u vodik te cinkove i kalijeve soli koje se koriste u blago kiselim, neutralnim i lužnatiim otopinama u kojima dolazi do redukcije kisika iz zraka.

Mješoviti inhibitori istovremeno usporavaju i anodnu i katodnu reakciju. Nazivaju se još i adsorpcijski inhibitori zbog toga što im se djelovanje temelji na adsorpciji na metalnu površinu na kojoj tvore zaštitne monoslojeve. Kao mješoviti inhibitori koriste se razni organski spojevi: želatina, škrob, agar-škrob, tanin, derivati acetilena, tioalkoholi, itd.

2.2. Bakar

Bakar (Cu) je metal crvene boje koji se u PSE nalazi u bloku prijelaznih metala. Bakar kao element je poznat ljudima još od doba neolitika (8000 god. pr. Kr.) te su ga koristili i Egipćani i Grci, a prvotno se koristio za izradu oruđa i oružja. U prirodi je bakar u elementarnom stanju vrlo rijedak i često dolazi sa drugim elementima u kombinaciji, poput srebra i bizmuta. Većinom se nalazi u rudama poput halkopirita (CuFeS_2), kuprita (Cu_2O), malahita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$), itd., a danas je poznato oko 240 ruda bakra. [8,9]

2.2.1. Svojstva bakra

Bakar se po električnoj vodljivosti svrstava odmah ispod srebra te je zbog toga danas najčešći vodič u električnim sustavima. Osim što dobro vodi struju, također je vrlo dobar vodič topline, lako se oblikuje, stvara legure, mekan je, žilav i rastezljiv. Redoks potencijal mu je pozitivan pa se ne otapa u kiselinama koje nemaju oksidirajuće djelovanje.

Bakar je otporan na koroziju na način da se pod utjecajem atmosfere na njegovoj površini stvara pasivni oksidni sloj zelene boje koji onemogućava daljnju oksidaciju. Bakar možemo vidjeti na krovovima zgrada gdje se koristi za izradu pokrova kako bi zaštita bila dugotrajna, a zelena boja nastale patine je u pojedinim slučajevima čak i poželjna iz estetskih razloga.

Danas se bakar primjenjuje u izradi električnih vodiča, grijača, uparivača, cijevi i kotlova, pokrova, legura, itd. [8,9]

2.2.2. Korozijska zaštita bakra

Bakar se od korozijskog djelovanja može zaštititi na više načina: metalnim prevlakama, organskim ili polimernim prevlakama, katodnom zaštitom i inhibitorima. [7]

Metalne prevlake se nanose postupcima vrućeg prskanja, vrućeg uranjanja, nataljivanja i navarivanja, galvanotehnike, ionske zamjene i neparivanja. Kod vrućeg prskanja se koristi plinski, električni, plazmeni i drugi pištolji za prskanje metalne taline na površinu metala. Mogu se primjeniti na velikim površinama i to na terenu, a kod prevlačenja duguljastih predmeta su veći gubici. Vruće uranjanje je brz postupak, prijanjanje je čvrsto, ali je kontroliranje debljine relativno teško ovom tehnikom. Kod zaštite bakra i njegovih legura se koriste npr. Zn, ZnAl-legure, Al, Sn, SnPb-legure, itd. Nataljivanje se provodi bez taljenja podloge, a navarivanje uz taljenje podloge. Nataljivanje se koristi za tanke prevlake, a navarivanje za deblje prevlake. Lako taljivi materijali se koriste za prevlačenje bakra i njegovih legura. Galvanotehnike se odvijaju na principu katodne redukcije otopine metalnih spojeva. Koristi se skupa oprema, postupak je spor, ali se mogu dobiti sjajne prevlake. Najčešći metali koji se prevlače na bakar su: Zn, Ni, Cr, Sn, Ag i dr. Ionska zamjena ili cementacija se odvija u otopini gdje se na neplemenitiji metal prevlači plemenitiji koji se nalazi u vodenoj otopini. Postupkom ionizacije stvaraju se elektroni koji reduciraju ione metala na površinu drugog, npr. Sn, Ag i Au se koriste kod prevlačenja bakra. Neparivanje može biti fizikalno ili kemijsko; kod fizikalnog se para skrućuje na površini metala, dok kod kemijskog dolazi do reakcije tijekom prelaska iz parne u čvrstu fazu na površini metala. [7]

Katodna zaštita bakra provodi se pomoću žrtvovane anode. Žrtvovana anoda tj. protektor koji se koristi u zaštiti bakra i njegovih legura je najčešće od željeza. Kako bi se ispravno zaštitio, potrebno je pomaknuti elektrodni potencijal u katodnom smjeru za 0,3 V do 0,5 V ispod zaštitne vrijednosti, a ona ovisi o metalu, elektrolitu i temperaturi. [7]

Inhibitori korozije koji se najčešće primjenjuju u zaštiti bakra su na bazi benzotriazola, no oni se zbog svoje toksičnosti zamjenjuju sa benzoimidazolima. Također se kao organski inhibitori primjenjuju spojevi na bazi trifenilmetana, tiola i amina te aminokiseline. Od anorganskih inhibitora na bakar se mogu primijeniti kromati, CrO_4^{2-} , molibdati, MoO_4^{2-} i tetraborati, $\text{Br}_4\text{O}_7^{2-}$. Općenito, organski inhibitori imaju veću efikasnost u zaštiti bakra od korozije u odnosu na

anorganske inhibitore. Anorganski inhibitori sprječavaju koroziju stvaranjem oksidnih filmova na površini bakra, dok organski inhibitori djeluju po principu adsorpcije na metal te stvaranja kompleksa. Efikasnost samih inhibitora ovisi o više faktora, kao što su: temperatura, pH, koncentracija inhibitora i vrijeme izlaganja bakra inhibitoru. [7]

Posebna kategorija inhibitora su hlapljivi inhibitori korozije ili skraćeno VCI (od engl. „*Volatile corrosion inhibitor*“) koji imaju ulogu zaštite metala od atmosferske korozije. VCI su organske tvari koje se nalaze u čvrstom stanju, imaju visok tlak pare koji im omogućava relativno brzo izjednačavanje sa vanjskim tlakom te na taj način sublimiraju i onemogućavaju korozivno djelovanje okolne atmosfere. Nanosi se u obliku praha ili alkoholne otopine kojom se natapaju papiri ili spužvaste otopine. Nakon što ispare, hlapljivi inhibitori se šire po cijeloj površini te u kontaktu sa metalom stvaraju monomolekularni film. Pozitivni dio molekule se veže za površinu, a negativni je okrenut prema okolišu te odbija pristunu vodu, kisik ili neke druge korozivne tvari. Monomolekularni film se lako regenerira ponovnom kondenzacijom inhibitora. Koristi se za skladišne i transportne potrebe metala gdje se tada nalazi u zaštitnim omotima te tijekom kondenzacije vodene pare dolaze na površinu metala i tako ga štite. [10]

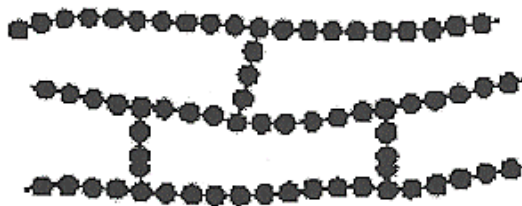
2.3. Polimeri

Polimeri su tvari građene od stotinjak do desetak tisuća strukturnih jedinica tj. mera koje se ponavljaju. Strukturne jedinice koje se ponavljaju su monomeri, kemijski spojevi jednostavne građe koji se lako spajaju jedan s drugim reakcijom polimerizacije. [11,12]

Polimeri se mogu podijeliti na prirodne i sintetske. Prirodni polimeri su vrsta polimera koji su sastavni dio živih organizama, poput bjelančevina, ugljikohidrata, nukleinskih kiselina te još svile, kaučuka, vune i dr. Sintetski polimeri se dobivaju polimerizacijom monomera umjetnim putem tj. ljudskim djelovanjem na razne organske i anorganske monomere. U tu skupinu se ubrajaju polimeri poput polietena, polipropana, polivinilklorida (PVC), poliuretana, i dr. [11,12]

2.3.1. Umrežavanje

Umrežavanje je povezivanje dvaju lanaca polimerne molekule preko elementa ili skupina koji su sastavni dijelovi lanca. Umrežavanje se može provoditi dodavanjem kemijske tvari, primjenom zračenja, promjenom temperature i tlaka, primjenom električne struje i dr. Postupkom umrežavanja se povećava jakost polimera, toplinska i električna otpornost te otpornost na otapala. [13]



Slika 4. Prikaz umrežavanja prirodnog kaučuka

2.3.2. Polimerne prevlake

Polimerne prevlake za zaštitu od korozije se u zadnjih nekoliko godina sve više pojavljuju i primjenjuju zbog povećane brige za zaštitu okoliša. Kod primjene polimernih prevlaka ne dolazi do isparavanja hlapljivih organskih tvari u atmosferu te su zbog toga one ekološki poželjnije. Procjenjuje se da godišnje ishlapi oko 360 000 tona hlapivih organskih komponenti u atmosferu koje se nalaze u raznim premazima. Polimerne prevlake su najčešće relativno većih debljina, od 0,2 mm do 0,5 mm te se mogu primjeniti na metalne i nemetalne podloge. Postupak nanošenja polimernih prevlaka naziva se plastifikacija te se najčešće primjenjuje za zaštitu u izrazito agresivnim korozivskim medijima zbog svoje debele prevlake i to na nelegiranim ugljičnim čelicima, pocinčanim čelicima kao dodatna zaštita te na neželjeznim materijalima (npr. Al). [7,14]

Za nanošenje polimernih prevlaka na podlogu razvijeno je mnogo postupaka, a najčešći su: vruće prskanje, lijepljenje i oblaganje, nataljivanje, fluidizacija i elektrostatičko napršivanje. Fluidizacija i elektrostatičko napršivanje imaju najveći tehnički značaj. [7,14]

Elektrostatičko napršivanje se provodi bez otapala i razrjeđivača, već se nanosi samo polimer na površinu što je velika ekološka prednost ovog postupka. Osim toga, velika je mogućnost regeneracije neiskorištenog praška te nema nakupljanja opasnog otpada. Čestice polimernog praška se mogu nabijati na dva načina: Corona procesom, gdje čestice prolaze kroz visokonaponsko polje, i nabijanjem čestica uslijed trenja. [7,14]

Fluidizacija ili sinteriranje je postupak u kojem se vrući predmet uranja u otopinu polimera. Uobičajene debljine prevlaka su od 200 do 500 um, a mogu doseći i debljinu od oko 1 mm. Za ovaj oblik nanošenja najčešće se koriste praškovi na bazi poliamida, PVC-a i polietilena. [7,14]

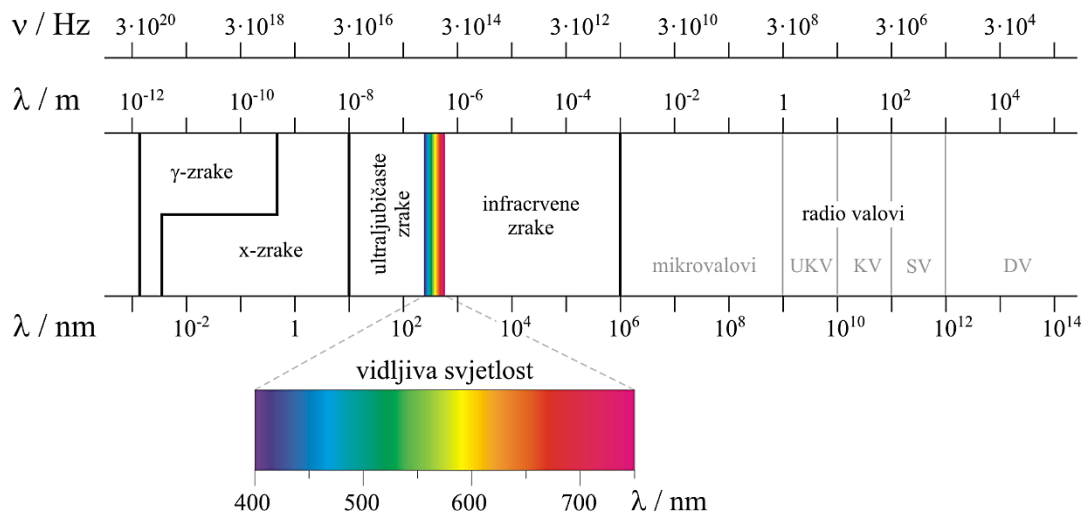
Primjena polimernih prevlaka se danas može vidjeti u svakodnevnom životu u: industriji kućanskih uređaja (perilice, hladnjaci, klima-uređaji, itd.), automobilska industrija, poljoprivredna industrija, građevinska, dječje igračke i dr. [7,14]

2.4. Zračenje

Zračenje je energija koju prenose elektromagnetski valovi ili čestice u gibanju. Elektromagnetski valovi (EM) se razlikuju po frekvenciji, valnoj duljini i energiji koju prenose. Kod EM valova, frekvencija i valna duljina su obrnuto proporcionalne veličine, a veća frekvencija znači veću energiju što opisuje jednadžba:

$$E = h * \nu = h * \frac{c}{\lambda}. \quad (1)$$

gdje E označava energiju, h - Planckovu konstantu, ν – frekvenciju zračenja, c - brzinu svjetlosti i λ - valnu duljinu zračenja. [15]



Slika 5. Spektar elektromagnetskog zračenja

2.4.1. Vrste zračenja i izvori

Zračenje se može podijeliti u dvije skupine: neionizirajuće i ionizirajuće. [16]

Neionizirajuća zračenja su ona zračenja koja ne posjeduju dovoljno energije kako bi izazvale ionizaciju. Općenito su ona visoke valne duljine i niske frekvencije, što znači ujedno i niske energije, a toj skupini pripadaju: radiovalovi, mikrovalovi, infracrveno, vidljivo i ultraljubičasto zračenje (slika 5). [16,17]

Radiovalovi se nalaze u području valnih duljina od 1 m do 100 000 km. Danas su izvori radiovalova antene, a koriste se u radiokomunikacijama, televiziji, geofizičkim istraživanjima i dr. [18]

Mikrovalovi obično obuhvaćaju područje valnih duljina od 1 do 300 mm. Prirodno ih emitiraju sva topla tijela, a frekvencija ovisi o temperaturi tijela. Primjenjuje se u mobilnim uređajima (GPS, Bluetooth, WLAN), kućanstvu (mikrovalna pećnica), industriji, medicini i dr. [19]

Infracrveno zračenje se nalazi u području valnih duljina od oko 1 mm do oko 700 nm. Većina zračenja koje proizlazi iz ljudskog tijela je upravo infracrveno zračenje, a ono nastaje kao posljedica translacijskog gibanja i vibracija čestica. Gotovo polovica zračenja koje nastaje na

Suncu je infracrveno. Primjenjuje se u medicini (dubinsko grijanje), mikroskopiji, meteorologiji, sigurnosnim sustavima, analizi spojeva (infracrvena spektrometrija) i dr. [20]

Svjetlost je vidljivi dio elektromagnetskog zračenja koje obuhvaća područje valnih duljina od 380 do 780 nm. Ljudsko oko prepoznaje te valne duljine kao spektar od ljubičaste, koja ima najmanju valnu duljinu, do crvene boje, koje ima najveću valnu duljinu. Izvori vidljivog zračenja tj. svjetlosti su Sunce, žarulje, svijeće, kukci, kemijski elementi, itd. [21]

Ultraljubičasto zračenje ili ultravioletno zračenje (UV) se nalazi u području valnih duljina od oko 10 do 400 nm. Većina stvari jako dobro apsorbira UV zračenje, poput ozona u atmosferi koje apsorbira Sunčevo zračenje ispod 290 nm. Izvor UV zračenja, osim Sunca, mogu biti i UV LED diode, UV laseri, plinske svjetiljke, električni luk i dr. UV zračenje se primjenjuje u medicini kod liječenja djece koja imaju rizik od pojave rahitisa i kod nekih kožnih bolesti. UV zračenje pospješuje stvaranje vitamina D u ljudskom tijelu koji omogućava lakše vezanje kalcija potrebnog za zdrave kosti. [22]

Ionizirajuća zračenja su zračenja koja imaju dovoljno energije kako bi izazvale ionizaciju. Ona imaju relativno nisku valnu duljinu i visoku frekvenciju te prema tome i visoku energiju. Postoji nekoliko vrsta neionizirajućeg zračenja, a to su: rendgensko ili X, gama, alfa, beta-zračenje i dr. Ionizirajuća zračenja se još mogu dodatno podijeliti prema tome uzrokuju li ionizaciju izravnim ili neizravnim putem. Izravno ionizirajuća zračenja su ona koja sadrže nabijene čestice poput elektrona, protona, iona i sl. Čestice te vrste zračenja direktno reagiraju sa elektronima ozračene tvari te dolazi do njihovog izboja. Toj skupini pripadaju alfa i beta zračenja. Neizravno ionizirajuća zračenja sadrže neutralne čestice poput fotona. Prvo fotoni reagiraju sa ozračenom tvari, otpuštaju svoju energiju te dolazi do oslobađanja nabijenih čestica u materijalu koje dalje reagiraju sa elektronima unutar materijala. Ovoj skupini pripadaju rendgensko i gama zračenje. [16]

Rendgensko zračenje se nalazi unutar područja valnih duljina od 0,001 do 10 nm. Nastaje u rendgenskoj cijevi tijekom sudara brzih elektrona sa metalnom podlogom i tijekom prirodnih procesa u svemiru (crne rupe). Rendgensko zračenje ima široku primjenu u medicini, kao i u

znanosti i industriji. U medicini se koristi u dijagnostičke svrhe te u liječenju protiv raka, a u znanosti se pomoću njega može određivati kristalna struktura materijala. [23]

Gama zračenje je visokoenergetsko zračenje čije su valne duljine u rasponu od 0,0001 do 0,1 pm, što odgovara rasponu energija od 10 keV do 17,6 MeV. Gama-zračenje je otkriveno 1898. godine od strane Marie i Pierrea Curie koji su proučavali radioaktivnost. Radioaktivnim raspadom tvari prvo dolazi do emitiranja alfa- i beta-zračenja te zatim dolazi do emitiranja gama-zračenja kako bi se uspostavila energetska ravnoteža u jezgri nakon izbacivanja nabijenih čestica. Gama-zračenje je iznimno prodorno i mogu ga zaustaviti samo gusti materijali poput olova i urana. Prilikom ozračivanja tvari gama-zračenjem, dolazi do raspršivanja i apsorpcije zračenja u međudjelovanju sa elektronima. Također je i vrlo smrtonosno za ljudski organizam ako se on izloži zračenju čak i vrlo kratko. Primjenjuje se u medicini i industriji, za sterilizaciju prostora i medicinske opreme, izazivanje genetskih mutacija kod biljaka i mikroorganizama i dr. [24,25]

2.4.2. Dozimetrija

Dozimetrija je znanstvena disciplina koja se bavi mjerenjem i računanjem energije koju zračenje predaje tvari, proučava utjecaj ionizirajućeg zračenja na tvari, tkiva i organe te mjeri brzinu raspadanja radioaktivne tvari. Količina zračenja se ne može direktno osjetiti te se zbog toga ona mjeri neizravnim putem. Prolaskom kroz tijelo, zračenje predaje energiju ozračenoj tvari te se mijenjaju svojstva zračenja i svojstva ozračene tvari. Zbog toga se dozimetrijske veličine izvode na temelju energije. [15,26]

Apsorbirana doza, D je fizikalna veličina koja govori koliko je energije apsorbirano unutar ozračene tvari. Računa se kao omjer predane energije, ΔE_D , i mase tijela kojoj je energija predana, Δm :

$$D = \frac{\Delta E_D}{\Delta m} \quad (2)$$

Jedinica apsorbirane doze je Grey, Gy (1 Gy = 1 J/kg). Nastavno na apsorbiranu dozu, uvodi se i veličina brzina apsorbirane doze koja govori o količini apsorbirane doze u jedinici vremena, a

mjerna jedinica je grey po sekundi, Gy/s. Učinak zračenja također ovisi i o vrsti zračenja te o vrsti tvari koja se ozračuje te su stoga uvedene dodatne fizikalne veličine koje opisuju djelovanje zračenja na određenu tvar. [26,27]

Ekvivalentna doza, H je fizikalna veličina koja pokazuje utjecaj zračenja na određeno tkivo za određenu vrstu zračenja. Računa se kao umnožak apsorbirane doze, D , faktora kvalitete, Q , i modificirajućeg faktora, N :

$$H = D * Q * N \quad (3)$$

Faktor kvalitete, Q , ovisi o vrsti zračenja te je veći za teške ione, a manji za rendgensko zračenje, dok modificirajući faktor, N , predstavlja utjecaj ostalih faktora. Ako je umnožak faktora Q i N jednak jedinici, tada je apsorbirana doza jednaka ekvivalentnoj. Mjerna jedinica za ekvivalentnu dozu je sievert, Sv. Prosječna ekvivalentna doza iz svih izvora koje čovjek apsorbira iznosi 0,008 Sv, zakonska granica kojoj radnik smije biti izložen je 0,05 Sv na godinu, odn. 0,1 Sv u roku 5 godina, a tipična doza pri tretiranju tumora je oko 60 Sv. [15,26]

Efektivna doza, H_E , je fizikalna veličina koja govori o utjecaju zračenja na ljudsko tijelo kada je ono nejednoliko ozračeno. Računa se kao zbroj umnožaka ekvivalentne doze u pojedinim organima, H_T i težinskog faktora za pojedine dijelove tijela, w_T :

$$H_E = \sum_T w_T * H_T \quad (4)$$

Težinski faktor, w_T , se kreće u rasponu vrijednosti od 0,03 za štitnjaču do 1, za cijelo tijelo. Mjerna jedinica za efektivnu dozu je također sievert, Sv. [26,27]

2.4.3. Umrežavanje primjenom ionizirajućeg zračenja

Primjenom ionizirajućeg zračenja na tvari dolazi do nastanka vrlo reaktivnih vrsta poput radikala, kationa i aniona, ekscitiranih molekula i sl. Zbog toga je moguće ozračivanjem znatno promijeniti molekulsku strukturu ozračenih tvari. Tako kod polimernih materijala može doći do reakcija granjanja lanca, umrežavanja i degradacije polimera, a tijekom ozračivanja su sve tri reakcije u ravnoteži te ovisno o uvjetima u kojima se odvija cjelokupna reakcija prevladat će određena. Ako

prevlada reakcija umrežavanja, doći će do povećanja molekulske mase netopljivog 3D polimera. Sami polimeri se mogu podijeliti prema osjetljivosti na zračenje u tri skupine: visoko otporni (otporni na zračenja u rasponu od 250 do 1000 kGy; poliimidi, polifenil eteri, polifenil ketoni, aromatski poliamidi, polifenilni sulfidi, itd.), srednje otporni (poliolefini, poliamidi, itd.), nisko otporni (već pri nekoliko kGy dolazi do promjene u strukturi; alifatski polieteri, alifatski polisulfoni, polimeri sa C-Cl vezama, itd.) [16]

Zračenjem polimera u vakuumu će među nerazgranatim lancima prevladavati reakcije umrežavanja i grananja lanaca, dok će kod razgranatih lanaca i lanaca koji imaju kvarterne ugljikove atome doći do reakcije degradacije. Također, što je udio amorfne faze u polimeru veći to će i stupanj umrežavanja biti veći. S druge strane, zračenjem polimera na zraku u prisutnosti kisika dovodi do nastanka oksidativnih funkcionalnih grupa poput karbonilne, karboksilne, peroksidne i dr. koje su podložne oksidativnoj degradaciji. Povećanjem količine zračenja povećava se i broj oksidativnih skupina u ozračenoj tvari. Također je veći broj nastalih oksidativnih skupina na površini polimera nego u dubini materijala gdje je veći udio umrežavanja. [16]

Svojstva ozračenog polimera mijenjaju se ovisno o tome koji je reakcijski mehanizam prevladavajući.

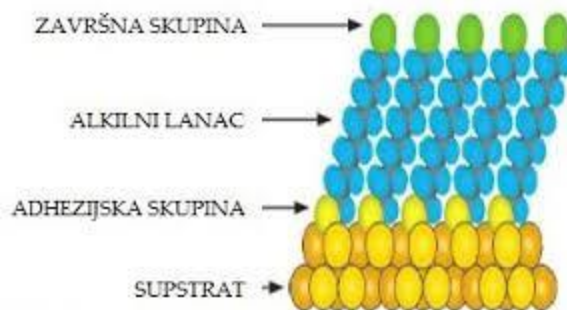
Termička svojstva uvelike ovise o udjelu kristalne faze unutar polimera te za njih vrijedi: ako su prevladavajući mehanizmi umrežavanje i grananje lanca, dolazi do povećanja svih temperaturnih prijelaza u polimernom materijalu tj. materijal je otporniji na visoku temperaturu nego prije ozračivanja, a ako prevladaju reakcije degradacije tada se smanjuju vrijednosti temperaturnih prijelaza tj. toplinska otpornost je manja. [16]

Mehanička svojstva ozračenog polimera također ovise o udjelu kristalne faze i prevladavajućem mehanizmu reakcije. Ako dolazi do umrežavanja polimera, povećat će se molekulska masa polimera te njegova čvrstoća, dok će se čvrstoća polimera smanjiti ako je prevladavajući mehanizam degradacija. Pri visokim vrijednostima zračenja, materijal će biti čvršći u dubini nego na površini zbog toga što će u dubini polimera doći do umrežavanja, a na površini do oksidacije. [16]

Polimerni materijali su općenito izolatori zbog toga što nemaju slobodne nosioce naboja u svojoj strukturi. Djelovanjem zračenja, u materijalu se pojavljuju nabijene čestice koje mogu prenositi struju te na taj način smanjuju izolacijska svojstva polimera. Umrežavanjem polimera dolazi do povećanja električne provodnosti unutar materijala zbog toga što se smanjuje pokretljivost molekula, dok se degradacijom povećava pokretljivost molekula te na taj način dolazi do zagrijavanja materijala i smanjena električne provodnosti. [16]

2.5. Samoorganizirajući monoslojevi (SAM)

Samoorganizirajući monoslojevi (SAM) su tanki filmovi organskih molekula koje imaju tendenciju spontano izgraditi strukturu na površini materijala. Do tog procesa dolazi prilikom kontakta materijala sa otopinom ili plinom koji sadrži organske molekule te nastaju guste, orijentirane i stabilne strukture. Organske molekule su najčešće površinski aktivne tvari koje sadrže dva dijela: završnu skupinu ili glavu i alkilni lanac ili rep. „Glava“ ili završna skupina ima određeni afinitet prema materijalu te se veže na njega, dok „rep“ sadrži dugi alkilni lanac i funkcionalnu ili adhezijsku skupinu na svom završetku, a oni su usmjereni prema otopini. [28,29]



Slika 6. Shematski prikaz SAM-ova na površini materijala

Prvi samoorganizirajući slojevi su otkriveni 1940-ih godina, a prvi puta su našli svoju primjenu 1983. godine uranjanjem zlata u otopinu disulfida, a kasnije i alkiltiola. Posljednjih godina se znatno povećalo zanimanje za korištenje SAM-ova u svrhu korozijske zaštite metala prvenstveno zbog ekološke prihvatljivosti takvog tipa zaštite. Osim ekološke prihvatljivosti, SAM-ovi vrlo dobro prijanjaju na površinu metala te stvaraju kompaktnu i gustu strukturu te na taj način jednoliko

štite metal u usporedbi s klasičnim inhibitorima korozije. U prvim pokušajima korištenja SAM-ova kao zaštitnih prevlaka od korozije korišteni su alkiltioli na željezu i bakru. Pritom su nastali hidrofobni filmovi na površini metala koji ga štite od daljnjeg otapanja. [28,30]

Kinetika stvaranja SAM-ova na površini metala se sastoji od dva procesa: procesa adsorpcije molekula na površinu metala koji je ujedno i brži proces te procesa organizacije tj. orijentacije koji je sporiji proces, a određen je međumolekulskim djelovanjem između dva alkilna lanca i njihovom dužinom. Za što uspješnije prianjanje molekula na površinu metala prije nanošenja SAM-ova nužna je predobrada površine koja ovisi o odbranoj molekuli SAM-a. Određeni SAM-ovi mogu prianjati samo na čistoj površini, dok drugi mogu isključivo na podlozi koja je prekrivena npr. oksidhidroksidima. [28,29]

Postupci dobivanja SAM-ova koji će imati točno određenu debljinu često su vrlo kompleksni zbog teškog dobivanja jednolike tanke prevlake koje ponekad mogu biti i nanometarske debljine. Danas su razvijene metode koje su prihvatljivije i jednostavnije za proizvodnju, a rezultat korištenja tih metoda su nastali monoslojevi sa unaprijed određenim željenim svojstvima. Najčešće se koriste dvije metode nanošenja na podlogu: adsorpcija iz otopine ili izravno samoorganiziranje i Langmuir – Blodgettova (LB) metoda. [28]

Adsorpcija iz otopine je postupak pri kojem dolazi do adsorpcije organskih molekula iz otopine koje se kovalentnom vezom vežu za površinu metala. Do samoorganiziranja dolazi zbog afiniteta molekule prema supstratu te zbog međusobnog povezivanja lanaca molekula, npr. vezanje alkiltiola sulfidnom vezom na zlato. Za alkiltiole je karakterističan kut vezanja od 30° , a stabilni su na temperaturama do 120°C . Vrlo često tijekom vezanja SAM-ova na podlogu, dolazi do promjene njenih svojstava i ona postaje hidrofobna te iz otopine izlazi gotovo suha. Funkcionalna grupa koja se nalazi na kraju lanca određuje kemijska i fizikalna svojstva otopine, središnji lanac je odgovoran za orijentaciju i stabilnost, a prianjajuća grupa za povezivanje sa supstratom. Optimalna dužina lanca je između 10 i 18 metilenskih jedinica. [28]

Langmuir – Blodgettova (LB) metoda se izvodi kontaktom supstrata sa koncentriranom otopinom molekula na međupovršini voda – zrak. S obzirom da je prianjajuća grupa hidrofilna, a funkcionalna skupina je hidrofobna, nanošenje se provodi izranjanjem metala iz otopine pri čemu

se hidrofilne grupe vežu na površinu, a hidrofobne su orijentirane prema van. Moguće je nanošenje i više slojeva molekula ponovnim kontaktom sa otopinom, a vrlo važno je da kvašenje podloge, koje je kratkotrajno, bude kvalitetno izvedeno jer u suprotnom se postupak mora ponoviti. [28]

2.6. Masne kiseline

Masne kiseline su skupina dugolančastih karboksilnih kiselina koje sadrže jednu karboksilnu skupinu te paran broj ugljikovih atoma. Sastavni su dio lipida tj. masti i ulja te se mogu naći u biljkama, životinjama i drugim živim bićima. Fizikalna svojstva im ovise o duljini lanca, razgranatosti i stupnju nezasićenosti. Što im je lanac duži, to su manje topljive u vodi te im je talište veće, dok nezasićenost i razgranatost smanjuju temperaturu taljenja. [31,32]

Mogu se dobiti industrijski hidrolizom masti i ulja, dok se prirodnim putem stvaraju unutar citosola. Masne kiseline se primjenjuju u prehrambenoj industriji, a soli masnih kiselina se koriste u izradi sapuna i detrdženta. [31,32]

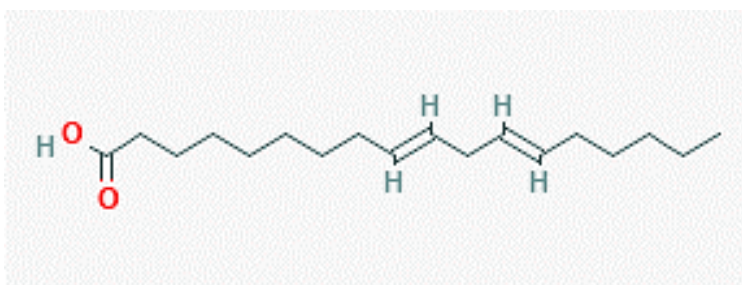
Masne se kiseline mogu podijeliti u dvije skupine: zasićene i nezasićene. [31,31]

Zasićene masne kiseline su one u kojima su veze između svih ugljika u molekuli jednostruke. U tu skupinu se ubrajaju kiseline poput palmitinske i stearinske. Te dvije kiseline su prisutne u većini lipida koji se nalaze u živim organizmima. Kod životinja, palmitinska kiselina čini otprilike 30 posto masnoća u tijelu, a kod biljaka ta brojka iznosi između 5 i 50 posto. Stearinska kiselina se nalazi u loju bubrega i raznim biljnim uljima. [31,32]

Nezasićene masne kiseline u svojoj strukturi sadrže dvostruku vezu. Prema broju dvostrukih veza, one se dalje mogu podijeliti još na: jednostruko nezasićene, dvostruko nezasićene, trostruko nezasićene i četverostruko nezasićene. Karakteristično je za njih da se u prirodi mogu naći samo u *cis* - konfiguraciji, dok *trans* - konfiguracija nastaje ljudskim djelovanjem (npr. pod utjecajem visoke temperature) te je štetna za ljudski organizam. U nezasićene masne kiseline se ubrajaju oleinska, linolna, linoleinska, arahidonska i dr. Neke nezasićene masne kiseline pripadaju skupini esencijalnih masnih kiselina. [31,32]

Esencijalne masne kiseline su kiseline koje ljudski organizam ne može sam sintetizirati zbog nedostatka enzima koji unose dvostruku vezu u lanac iza devetog atoma. One su neophodne za normalno funkcioniranje organizma te se unose putem namirnica. Najpoznatiji predstavnici esencijalnih kiselina su omega-3 i omega-6 masne kiseline. Glavni izvor omega-3 masnih kiselina su ribe (losos, sardina, itd.), a omega-6 masnih kiselina razne biljke i njihova ulja, poput kupine, lana, lanenog ulja, itd. [31,32]

Linolelaitična kiselina je masna kiselina koja pripada skupini nezasićenih masnih kiselina. Jedna je od izomera linoleinske kiseline, a molekulska formula joj je $C_{18}H_{32}O_2$. [33]



Slika 7. Strukturalna formula linolelaitične kiseline

Linolelaitična kiselina prema svojoj strukturi pripada grupi dvostruko nezasićenih masnih kiselina gdje se dvostruke veze nalaze na 9.- om i 12.- om C - atomu. Pri sobnoj temperaturi je u čvrstom stanju, no već na 28 °C dolazi do taljenja krutine u tekućinu, a pri 230 °C dolazi do isparavanja. Nalazi se djelomično u hidrogeniranim biljnim uljima te čini oko 13 % masti voća duriana. [33]

Masne kiseline poput linolelaitične imaju sposobnost samoorganiziranja na površini metala kada se metal uroni u otopinu masnih kiselina. Sama reakcija sa površinom metala se može promatrati kao reakcija kiseline sa bazom gdje je pokretačka sila stvaranje površinske soli između karboksilnog aniona i metalnog kationa na površini metala. Prilikom degradacije takvih nastalih struktura na površini metala, dolazi do nastanka manje toksičnih otpadnih tvari, ovisno o uvjetima u kojima se odvija reakcija. Nakon nastanka monosloja na površini metala, primjenom ionizirajućeg zračenja može doći do umrežavanja između molekula masnih kiselina na površini metala. [30]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprema uzorka

Bakrene elektrode kružnog oblika polirane su brusnim papirima oznaka grubosti: P180, P240, P400, P600, P800, P1250 i P2500. Promjer bakrenih elektroda iznosi 0,8 cm, tj. površina jedne bakrene elektrode iznosi 0,50 cm². Nakon brušenja sa brusnim papirom, elektrode su polirane na visoku finoću sa glinicom Al₂O₃, čija veličina čestica iznosi 0,1 μm. Nakon poliranja, elektrode su ispirane destiliranom vodom, a zatim odmašćivane po 3 minute u etanolu u ultrazvučnoj kupelji. Nakon što su elektrode očišćene držane su u peći tijekom 18h na temperaturi od 80 °C kako bi se na bakru stvorio oksidni sloj, odnosno prirodni zaštitni sloj bakra.



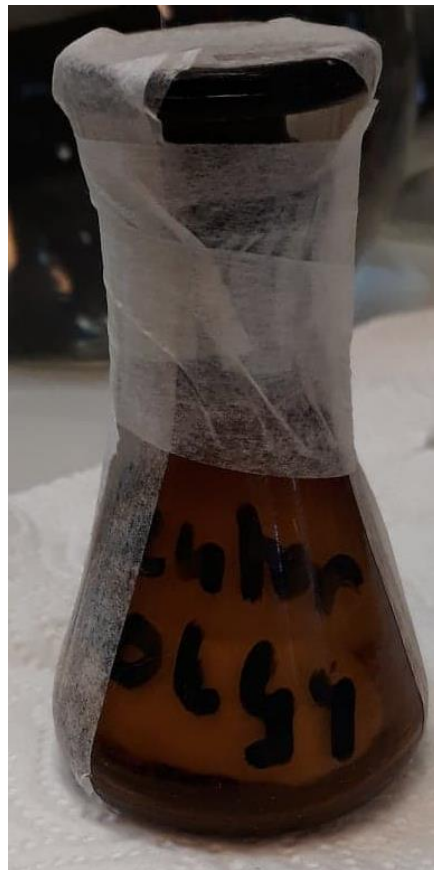
Slika 8. Prikaz bakrenih elektroda prije i poslije poliranja



Slika 9. Uređaj za poliranje

3.1.1. Postupak pripreme samoorganizirajućeg sloja

Pripremljene elektrode se uranjaju u otopinu linolelaidne kiseline masene koncentracije 0,5 mg/mL na 6 h pri temperaturi od 40 °C. Otopina linolelaidne kiseline masene koncentracije 0,5 mg/mL je pripremljena otapanjem 25 mg čiste kiseline u etanolu u tikvici od 50 mL. Tako pripremljene elektrode se ispiru etanolom i suše na zraku. Bakrene elektrode se stavljaju u tikvicu zajedno s vatom kako ne bi došlo do micanja elektroda. Tikvice se zatvore parafilmom te se propuhuju sa dušikom 25 minuta kako pri zračenju ne bi došlo do nastajanja radikala u reakciji gama zraka sa kisikom koji bi sudjelovali u degradaciji masnih kiselina samoorganiziranih na površini bakra prije nego nastupi umrežavanje.



Slika 10. Tikvica sa elektrodama i vatom te zatvorena sa parafilmom

3.1.2. Zračenje samoorganizirane prevlake

Uzorci sa samoorganiziranom prevlakom ozračivani su pomoću panoramskog uređaja za ozračivanje gama zrakama u Laboratoriju za radijacijsku kemiju i dozimetriju (LRKD) Instituta Ruđer Bošković (slika 11.). Uređaj za ozračivanje u LRKD-u je panoramski izvor gama zračenja ^{60}Co , projektiran za maksimalnu aktivnost od 120 kCi. Trenutna aktivnost je oko 52 kCi. Izvor se nalazi u komori za ozračivanje za vrijeme zračenja materijala, a sklanja se u siguran položaj ispod zemlje kada je potrebno ući u komoru za ozračivanje ili kada se uređaj ne koristi. Komora za ozračivanje je pravokutnog oblika 4,9m*3,9m*3,5m, kapaciteta 4-6 m² materijala. Izvor zračenja ima oblik valjkastog kaveza gdje su rešetke izrađene od ^{60}Co [34].

Panoramski izvor zračenja na IRB-u jedini je takve vrste u Hrvatskoj i susjednim zemljama, a njegov poseban dizajn je rijedak u svijetu. Poluindustrijskog je tipa, odn. projektiran je kako bi se mogao postići širok raspon brzina doza koje se koriste za različita znanstvenih istraživanja, bilo da je riječ o srednjim brzinama doze koje se koriste u radiobiologiji ili visokim brzinama doze potrebnim za istraživanja u radijacijskoj kemiji, radijacijskoj dozimetriji i radijacijskoj tehnologiji. U isto vrijeme je primjeren za višenamjenske usluge radijacijske obrade materijala u svrhu dezinfekcije, dezinfekcije, pasterizacije i sterilizacije raznih materijala. [34]

Izvor je konstruiran 1962, a prvo punjenje sa ^{60}Co je bilo 1966. Od tada je izvor punjen u više navrata svakih 15-ak godina. 2015. je zadnji put nadopunjen sa 80 kCi nakon čega je aktivnost izvora bila 94 kCi. Trenutno je aktivnost izvora oko 52 kCi. [34]

U komori za zračenje je provedeno detaljno mapiranje doza, odn. izmjerene su brzine doza na različitim položajima te su izračunate brzina doze uzevši u obzir vrijeme poluraspada ^{60}Co . Ozračivanje uzoraka se provodi tako da se u tablici sa ovisnosti položaj u komori/brzina doze pronađe položaj na kojoj se postiže tražena brzina doze. Uzorci se stave na taj položaj. Iz brzine doze se izračuna vrijeme potrebno da uzorak akumulira željenu dozu. Nakon vađenja uzorka iz komore postupak je gotov.

Uzorci su ozračivani u centru izvora zračenja, a ispitivale su se sljedeće doze zračenja (D): 100 kGy, 120 kGy, 140 kGy, 160 kGy i 180 kGy. Zračenje se provodilo u centru izvora pri najvećoj brzini doze od 23,1 kGy/h.



Slika 11. Izvor gama zračenja ^{60}Co u Laboratoriju za za radijacijsku kemiju i dozimetriju Instituta Ruđer Bošković

3.2. Elektrokemijske metode ispitivanja

Elektrokemijske metode ispitivanja su metode koje koriste električnu struju, bilo izmjeničnu ili istosmjernu, kako bi se ispitala različita elektrokemijska svojstva materijala. U elektrokemijske metode ispitivanja se ubrajaju metode poput: cikličke voltometrije, Tafelove ekstrapolacije, kulometrije, konduktometrije, elektrokemijske impedancijske spektroskopije i dr. U ovome radu su korištene metoda Tafelove ekstrapolacije i elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS). [35]

3.2.1. Tafelova ekstrapolacija

Tafelova ekstrapolacija je elektrokemijska metoda koja služi za određivanje brzine korozije.

Temelji se na Butler – Volmerovoj jednadžbi:

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha zF\eta}{RT}\right) \right] \quad (5)$$

gdje je j gustoća struje, j_0 gustoća struje izmjene, η prenapon, z broj elektrona, F Faradeyeva konstanta, R plinska konstanta, T apsolutna temperatura i α koeficijent prijelaza.

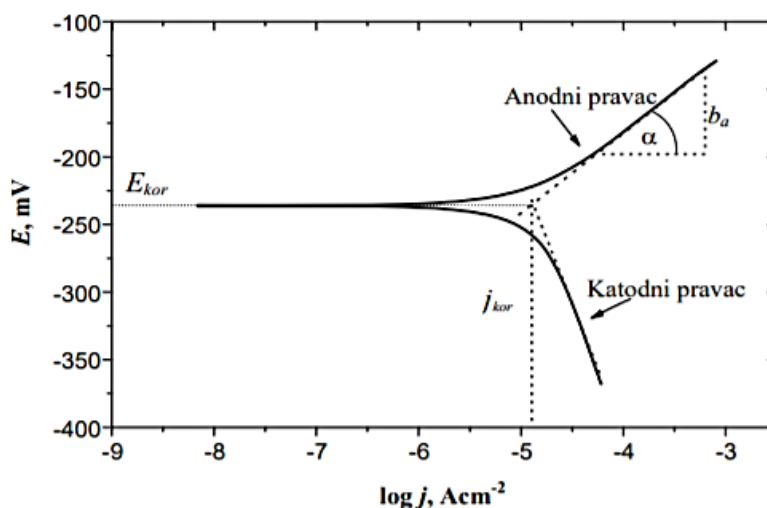
Butler – Volmerova jednadžba se može prevesti u logaritamski oblik ako se zanemari anodni, odnosno katodni dio, te tada poprima oblik:

$$\eta = \frac{(-)2,303 RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 + \frac{(-)2,303 RT}{zF(1-\alpha)} \log j \quad (6)$$

odnosno:

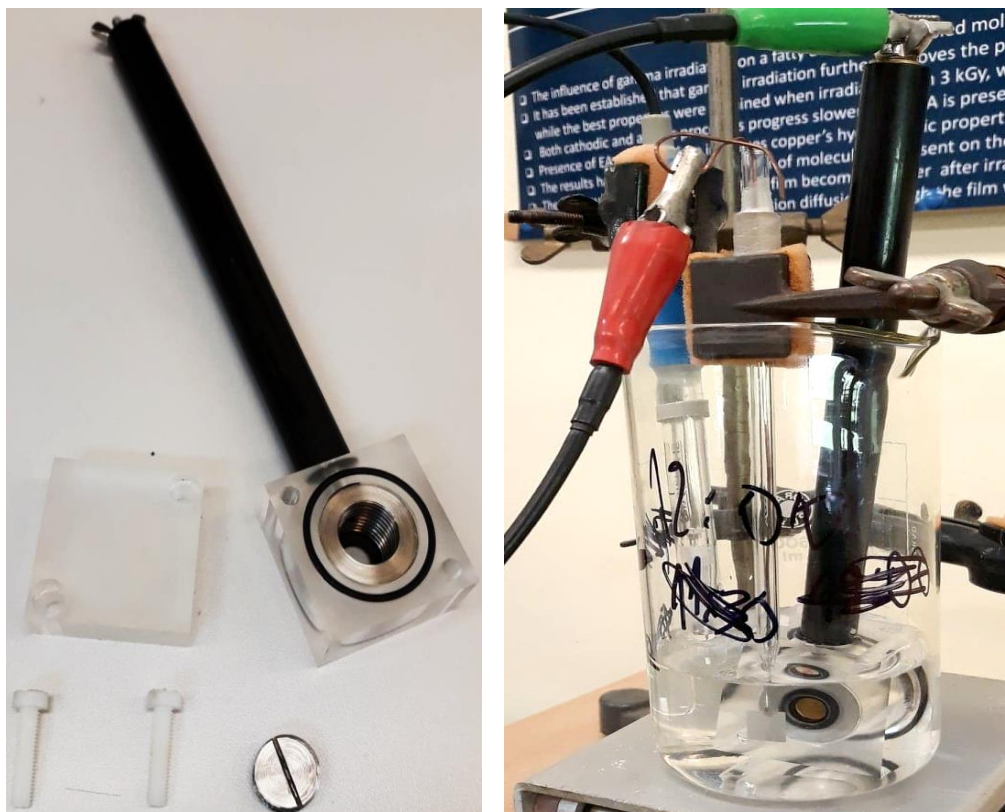
$$\eta = a + b \log j \quad (7)$$

gdje je a odsječak pravca na y -osi, a b nagib Tafelovog pravca. Ovisno o tome radi li se o katodnom ili anodnom pravcu, mijenja se predznak ispred nagiba pravca, odnosno odsječka. Ako se radi o anodnom pravcu, nagib pravca sadrži pozitivni predznak, a odsječak negativni. Ako se radi o katodnom pravcu, nagib pravca sadrži negativan predznak, a odsječak pozitivni. Na slici 12. se nalazi grafički prikaz određivanja korozijskih parametara Tafelovom ekstrapolacijom. U troelektrodnom sustavu se prati ovisnost istosmjernje struje o promjeni napona u određenom rasponu napona. Točka gdje se sijeku anodni i katodni pravac određuje vrijednost korozijske struje i korozijskog potencijala. [36]



Slika 12. Princip određivanja korozivskih parametara metodom Tafelove ekstrapolacije

U troelektrodnom sustavu korištenom u ovom radu radna elektroda je bakrena elektroda sa pripremljenim slojem masne kiseline koja se nalazi unutar nosača, kao protuelektroda je korištena elektroda od platine, a kao referentna elektroda standardna kalomel elektroda (SCE) i svi potencijali u radu se odnose na SCE. Kao elektrolit je korištena otopina 0,2 g/L NaNO_3 + 0,2 g/L Na_2SO_4 + 0,2 g/L NaHCO_3 pri vrijednosti pH = 5 koja simulira atmosferske uvjete. Otopina je pripravljena otapanjem po 0,4 g čiste krute soli u 2 L destilirane vode, dok je pH postavljen pomoću nekoliko kapi 10 % H_2SO_4 . Polarizacijska mjerenja su provedena pomoću EG&G Princeton Applied Research (PAR) potenciostat/galvanostata model 273 (slika 3.7). Opisani elektrokemijski sustav je ispitivan u području potencijala između ± 150 mV, a elektrode su polarizirane brzinom 0,166 mV/s. [36]



a)

b)

Slika 13. a) Dijelovi nosača bakrenih elektroda

b) Prikaz troelektrodnog sustava



Slika 14. Potenciostat/galvanostat PAR 273

3.2.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je elektrokemijska metoda koja opisuje odziv elektrokemijskog sustava na izmjeničnu struju ili napon kao funkciju frekvencije. EIS može dati podatke o kinetici i mehanizmu mnogih procesa pa se između ostalog koristi i u istraživanju baterija, poluvodiča, superkondenzatora, korozivskih procesa itd. [37]

Za izmjeničnu struju vrijedi Ohmov zakon:

$$I = \frac{E}{Z} \quad (8)$$

gdje je I izmjenična struja, E izmjenični napon, a Z impedancija.

Impedancija, Z predstavlja ukupan otpor koji se nalazi u elektrokemijskom sustavu te se sastoji od omskog i kapacitivnog otpora, a u vektorskom prikazu se oni nazivaju realna, Z' , i imaginarna, Z'' komponenta otpora. Prema vektorskom opisu impedancije, njena apsolutna vrijednost iznosi:

$$Z = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (9)$$

a iz te jednadžbe proizlazi vrijednost faznog kuta, θ :

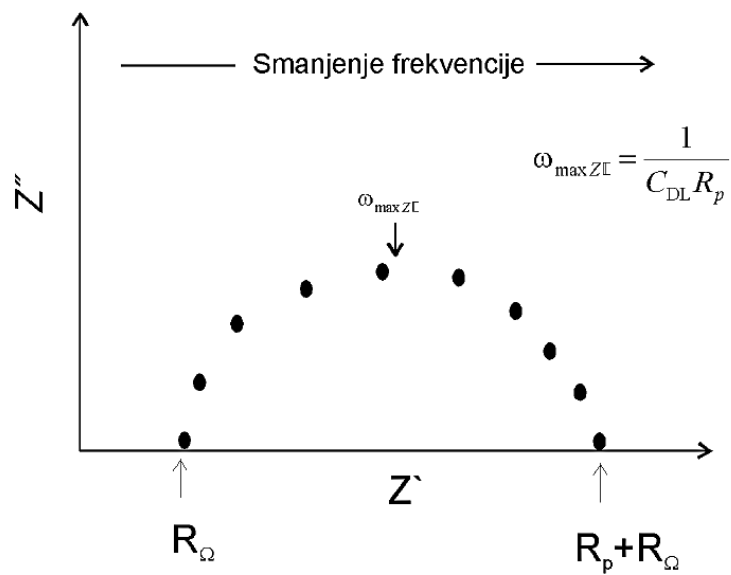
$$\tan \theta = \frac{Z''}{Z'} \quad (10)$$

Fazni kut označava vrijednost za koju je pomaknut odziv izmjenične struje u odnosu na izmjenični napon u određenom rasponu frekvencija.

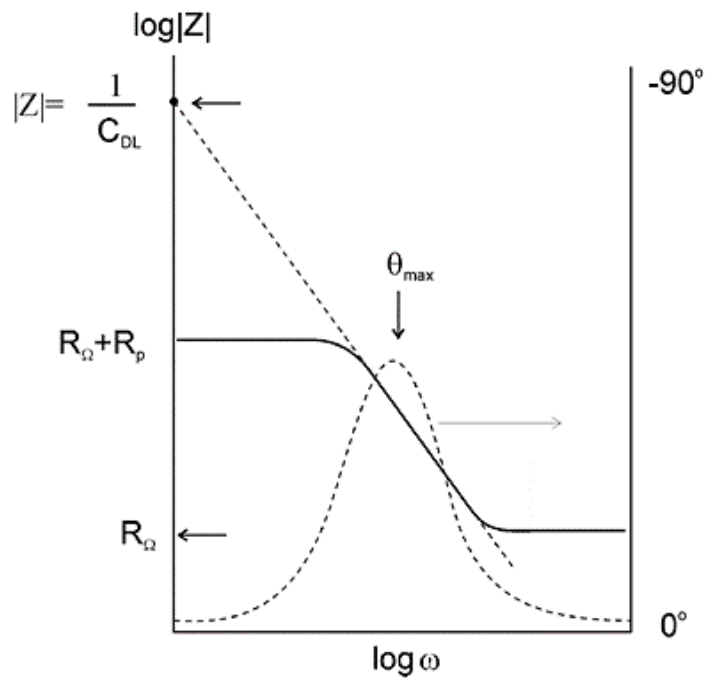
Rezultati EIS-a se obično prikazuju na dva načina: Nyquistovim i Bodeovim grafovima.

Nyquistov prikaz opisuje promjenu imaginarnog otpora o realnoj komponenti otpora elektrokemijskog sustava u ovisnosti o frekvenciji, dok Bodeov graf prikazuje ovisnost logaritma impedancije o logaritmu frekvencije tj. faznog kuta o logaritmu frekvencije. [37]

Na temelju Nyquistovog prikaza se mogu odrediti otpori elektrolita (R_{Ω}) i polarizacijski otpor (R_P), dok se na temelju Bodeovih dijagrama mogu također odrediti otpori elektrolita i polarizacijski otpori te kapacitet dvosloja na granici faza između elektrode i elektrolita (C_{dl}). [37]



Slika 15. Nyquistov prikaz rezultata EIS-a



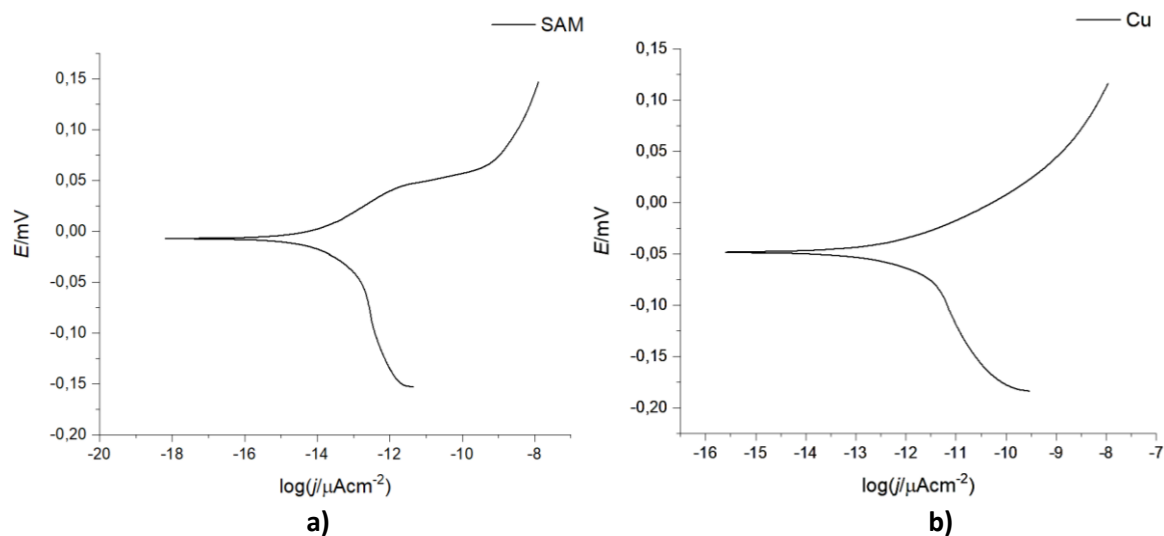
Slika 16. Bodeov prikaz rezultata EIS-a

Kako bi se usporedilo ponašanje različito tretiranih površina bakra u korozivskom mediju EIS metoda je provedena na tri različita uzorka: čistom bakru, bakru na kojem je nanesen sloj linolelaidne kiseline i na bakru na kojem je nanesen sloj linolelaidne kiseline umrežen zračenjem sa dozom od 130 kGy (doza pri kojoj su se korozivske struje prema Tafelovoj metodi pokazale najmanjima). Svaka vrsta uzorka je ispitivana po četiri puta na uzorcima pripremljenim na isti način. Ispitivanja su provedena u troelektrodnom sustavu: radna elektroda su bili navedeni ispitivani uzorci, za protuelektrodu je korištena elektroda od platine, a kao referentna elektroda je korištena standardna kalomel elektroda (SCE) i svi potencijali u radu se odnose na SCE. Kao elektrolit je korištena otopina 0,2 g/L NaNO₃ + 0,2 g/L Na₂SO₄ + 0,2 g/L NaHCO₃ pri vrijednosti pH = 5, kao i kod ispitivanja Tafelove ekstrapolacije. Ispitivanje je provedeno na BioLogic SP-150 potencijostatu u rasponu frekvencija od 100 kHz do 10 MHz uz amplitudu od 10 mV.

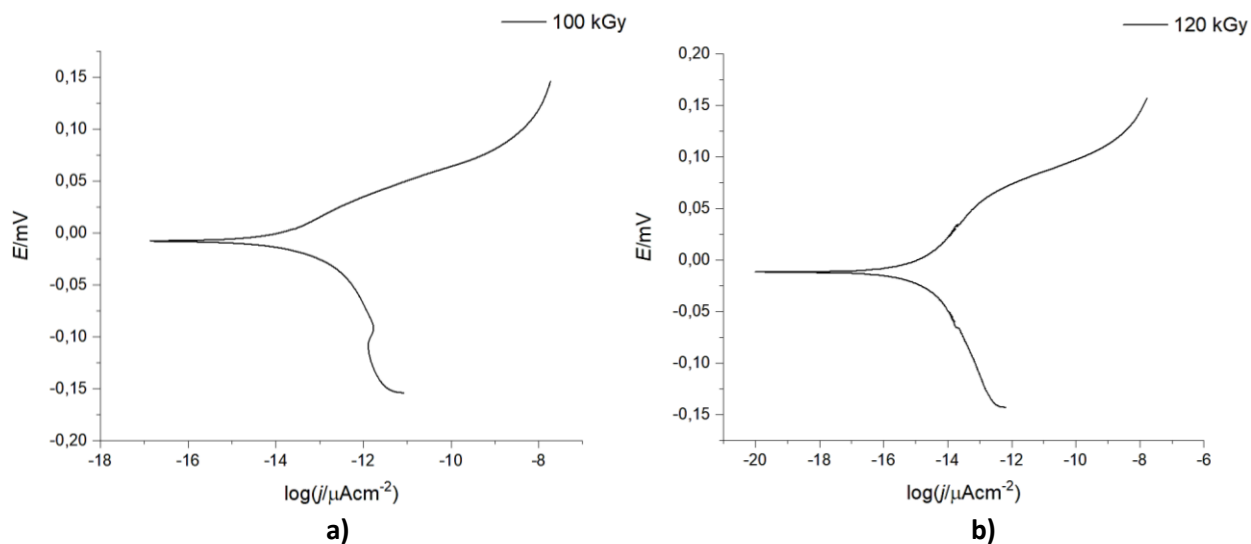
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Polarizacijska mjerenja i metoda Tafelove ekstrapolacije

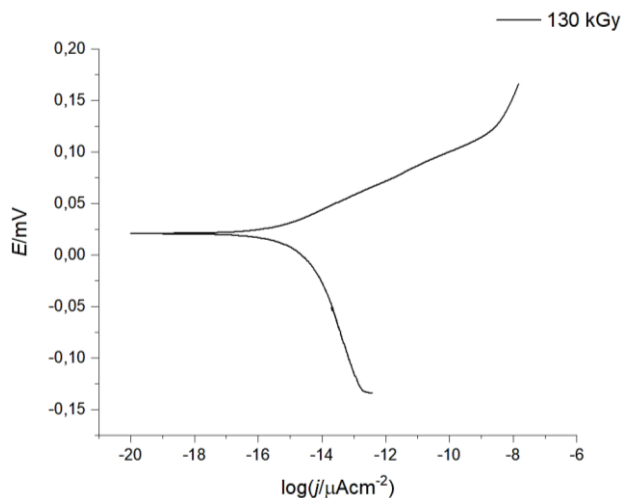
Na grafičkim prikazima (1.-4.) prikazane su polarizacijske krivulje ispitivanih uzoraka dobivene potenciodinamičkom polarizacijom u širokom području potencijala od -150 mV do +150 mV. Ispitivanje je provedeno na 8 različitih vrsta uzoraka. Uzorak sa oznakom Cu označava elektrodu od čistog bakra, uzorak sa oznakom SAM označava bakrenu elektrodu na koju je nanescna prevlaka od masne kiseline, a uzorak sa oznakom *veličine doze* u kGy označava bakrenu elektrodu na koju je nanescna prevlaka od masne kiseline te je ozračena navedenom dozom zračenja.



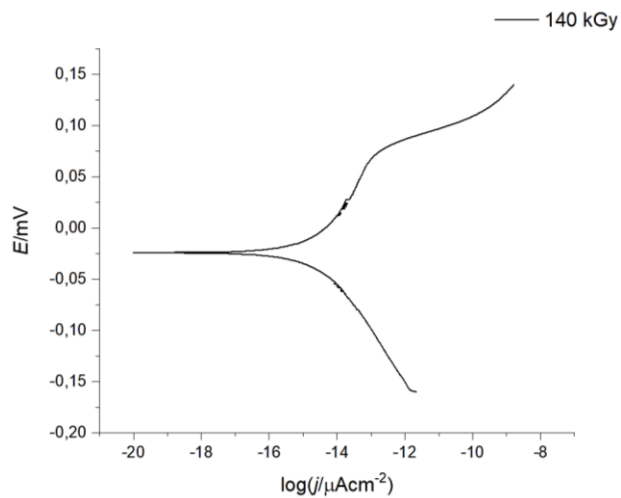
Grafički prikaz 1. Tafelova ekstrapolacija za uzorke a) Cu i b) SAM



Grafički prikaz 2. Tafelova ekstrapolacija za uzorke a) 100 kGy i b) 120 kGy

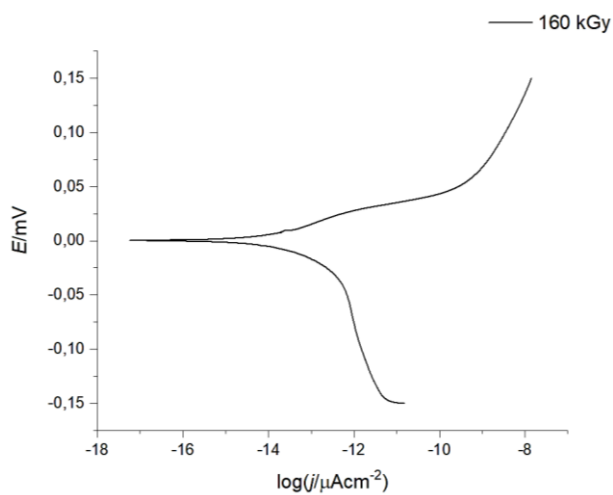


a)

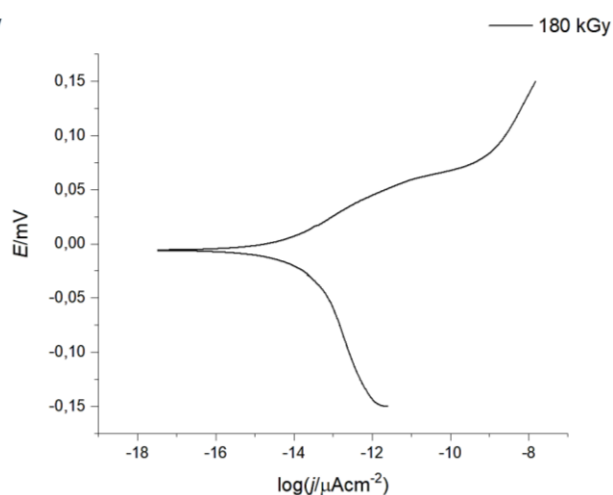


b)

Grafički prikaz 3. Tafelova ekstrapolacija za uzorke a) 130 kGy i b) 140 kGy



a)



b)

Grafički prikaz 4. Tafelova ekstrapolacija za uzorke a) 160 kGy i b) 180 kGy

Usporedbom krivulja na grafu 1. vidimo da se nanošenjem sloja masne kiseline na površinu bakra mijenja oblik krivulja. Krivulji se i u katodnom i u anodnom dijelu povećava nagib, odnosno usporava se rast gustoće struje što ukazuje na sporije otapanje bakra. Također se vidi i pomak krivulje u lijevo, odn. u smjeru manjih struja. Krivulje nakon zračenja pokazuju još veći pomak u lijevo pogotovo kod doza 120, 130 i 140 kGy.

Tablica 1. Prikaz rezultata dobivenih metodom Tafelove ekstrapolacije

Uzorak	$b_a / \text{mV dec}^{-1}$	$-b_c / \text{mV dec}^{-1}$	E_{corr} / mV	$j_{corr} / \text{nAcm}^{-2}$	$\eta / \%$
Cu	71	214	-48	3282	/
SAM	154	574	-7	1132	65,5
100 kGy	56	78	-7	335	89,8
120 kGy	111	154	-33	182	94,4
130 kGy	33	62	19	42	98,7
140 kGy	127	115	-18	138	95,8
160 kGy	102	84	-11	305	90,7
180 kGy	68	121	-7	253	92,3

Iz polarizacijskih krivulja na grafičkim prikazima 1-4. određeni su korozijski parametri dobiveni Tafelovom ekstrapolacijom koji su prikazani u tablici 1.

Za svaki uzorak u tablici navedeni su anodni, b_a , i katodni, b_c , nagibi pravaca, vrijednosti korozijskog potencijala, E_{corr} , i gustoće korozijske struje, j_{corr} , te djelotvornost zaštite, η . η vrijednost računa se kao omjer razlike jakosti korozijske struje na čistoj bakrenoj elektrodi (Cu uzorak) i jakosti korozijske struje na ispitivanoj elektrodi u odnosu na jakost korozijske struje na čistoj bakrenoj elektrodi (Cu uzorak), a govori o efikasnosti zaštite korištene prevlake:

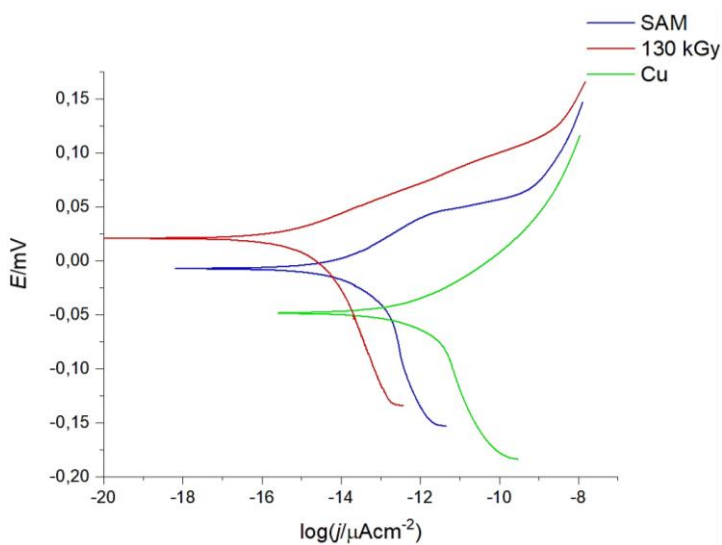
$$\eta = \frac{j_{corr}(Cu) - j_{corr}(uzorak)}{j_{corr}(Cu)} * 100\% \quad (11)$$

Iz tablice 1. može se vidjeti da je najveći iznos korozijske struje kod uzorka od čistog bakra, nešto su manji iznosi korozijske struje kod neozračenog uzorka prekrivenog samoorganiziranom prevlakom od LA kiseline, a najmanje vrijednosti korozijske struje su kod ozračenih uzoraka prekrivenih slojem masne kiseline. Već sama prisutnost sloja masne kiseline na površini bakra smanjuje vrijednost korozijske struje, dok ozračivanjem uzorka dolazi do umrežavanja molekula masnih kiselina te se stvara otpornija barijera zbog čega se dodatno smanjuje jakost korozijske struje na elektrodama koje su ozračene gama-zračenjem. Također, mogu se primijetiti razlike u η vrijednostima kod različitih doza zračenja. Najveće η vrijednosti imaju uzorci koji su ozračeni sa dozom zračenja od 130 kGy. Kod njih je djelotvornost skoro 99 %. To je značajni porast u odnosu na neozračeni SAM gdje je djelotvornost 66 %.

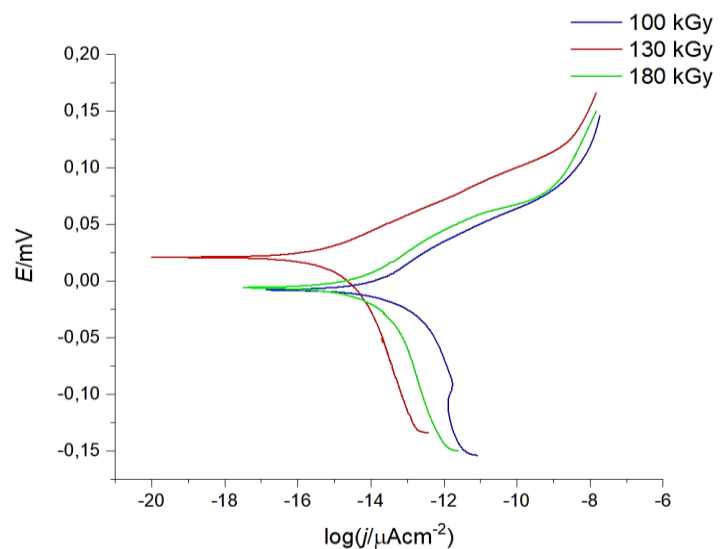
Od ispitivanih ozračenih uzoraka najmanje vrijednosti djelotvornosti zaštite imaju uzorci ozračeni dozom zračenja od 100 kGy. Vidljivo je da sa porastom doze zračenja ne dolazi do konstantnog povećanja η vrijednosti, već da ona svoj maksimum doseže pri dozi od 130 kGy dok se daljnjim povećanjem doze zračenja njena vrijednost smanjuje.

Primjenom određene doze zračenja, kao što je već prije rečeno, dolazi do umrežavanja masnih kiselina, ali osim umrežavanja može doći i do degradacije. Kod doze od 100 kGy energija koja je predana uzorku nije dovoljno velika da se uspješno umreže sve masne kiseline prisutne na površini bakra te je zbog toga njihova η vrijednost manja nego kod struktura koje su ozračene dozom od 130 kGy. Kod doze od 130 kGy je energija dovoljno velika da se umreže sve molekule LA prisutne na površini bakra.

Pri dozama zračenja koje su veće od 130 kGy, nastupaju reakcije degradacije zbog prevelike doze zračenja što dovodi do narušavanja zaštitnih svojstava prevlaka te su zbog toga η vrijednosti kod takvih uzoraka manje u odnosu na η vrijednosti uzoraka koji su ozračeni sa dozom zračenja od 130 kGy.



a)



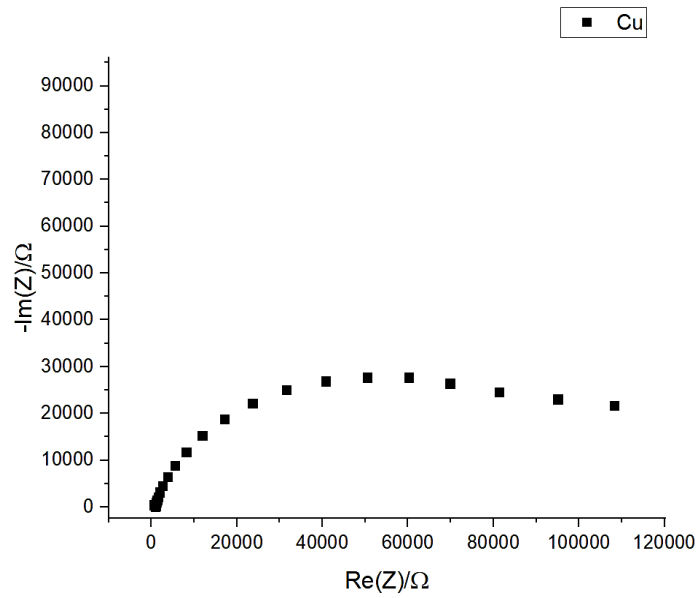
b)

Grafički prikaz 5. Usporedba Tafelovih ekstrapolacija za uzorke
a) 130 kGy, Cu i SAM;
i b) za uzorke 180 kGy, 100 kGy i 130 kGy

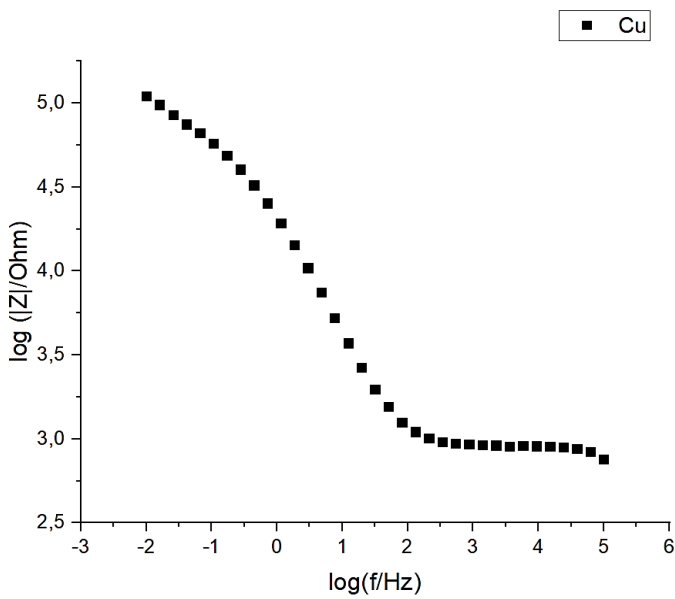
Na grafičkom prikazu 5. a) prikazana je usporedba Tafelovih ekstrapolacija za tri različita uzorka: 130 kGy, Cu i SAM. Na grafu se mogu vidjeti da su ozračeni uzorci pomaknuti ulijevo u odnosu na ostala dva uzorka: neozačeni i prevučeni bakar te čisti bakar. Pomicanje ulijevo označava smanjenje vrijednosti korozijske struje koje je već prije prikazano i opisano prema tablici 1.

Na grafičkom prikazu 5. b) prikazana je usporedba Tafelovih ekstrapolacija za tri različita uzorka: 180 kGy, 100 kGy i 130 kGy te se može primijetiti sličan raspored grafova kao i grafičkom prikazu 5. a). Skroz lijevo je pomaknuta krivulja uzorka ozračenog dozom od 130 kGy, zatim ga slijedi krivulja uzorka ozračenog dozom zračenja od 180 kGy te najveće gustoće struja pokazuje uzorak ozračen dozom zračenja od 100 kGy. Usporedbom krivulja različitih uzoraka na grafičkim prikazima 4. i 5. , potvrđuje se ranije objašnjeni zaključak kako pri dozi zračenja od 130 kGy dolazi do najefikasnije zaštite prevlakom iz čega se može zaključiti da je kod tih uzoraka došlo do potpunog umrežavanja masnih kiselina i degradacija još nije nastupila jer je jakost korozijske struje tada najmanja. Kod vrijednosti doze zračenja od 180 kGy nastupila je djelomična degradacija nastale polimerne prevlake, a pri dozi zračenja od 100 kGy zbog nedovoljne količine energije nije ni došlo do potpunog umrežavanja masnih kiselina kao pri 130 kGy.

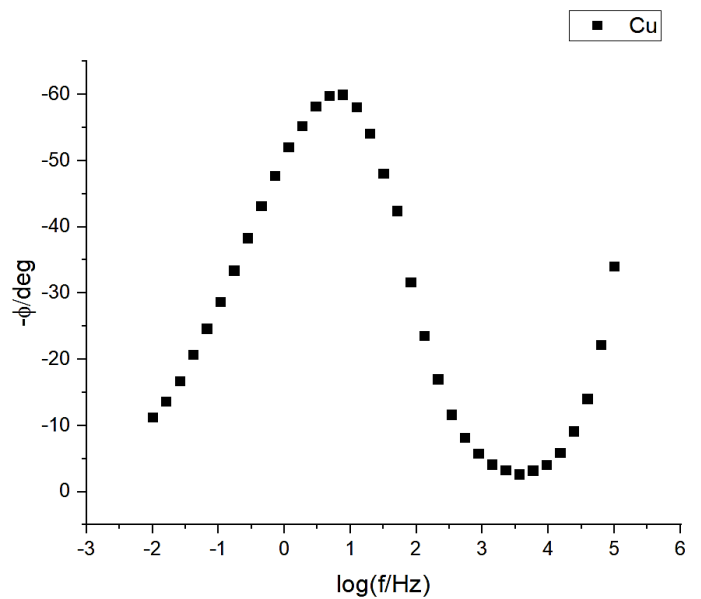
4.2. Ispitivanje svojstava bakra elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS)



a)



b)



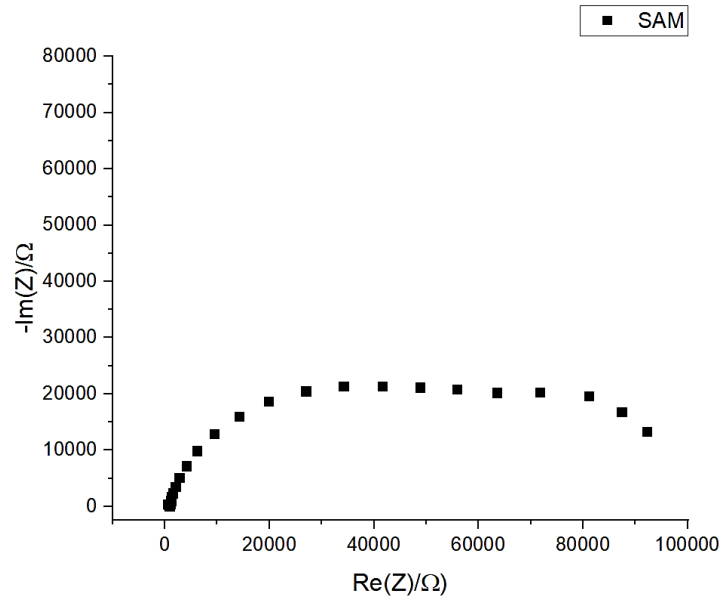
c)

Grafički prikaz 6. Rezultati dobiveni EIS-om za čisti bakar: a) Nyquistov dijagram;

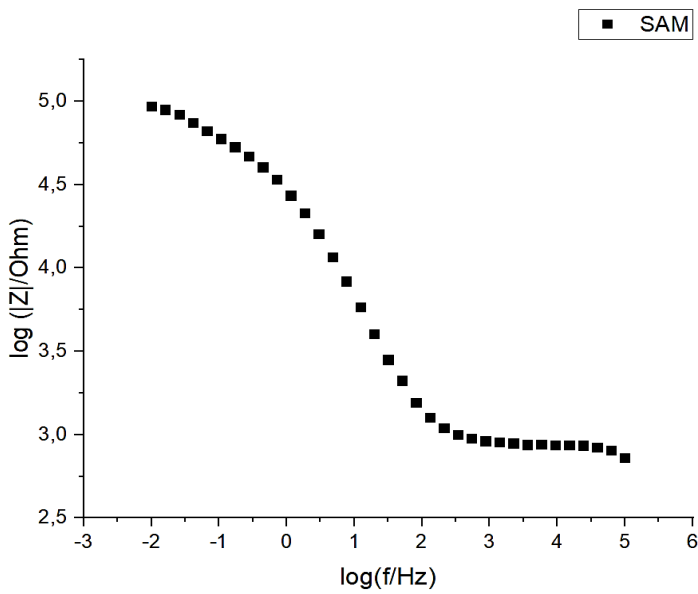
b) i c) Bodeovi dijagrami

Na grafičkim prikazima 6. a), b) i c) su prikazani rezultati dobiveni metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) za uzorak od čistog bakra. Na Nyquistovom dijagramu (grafički prikaz 6.a)) maksimalna vrijednost realnog otpora dostiže vrijednost od oko 110 k Ω , a maksimalna vrijednost imaginarnog otpora dostiže vrijednost nešto manju od 30 k Ω .

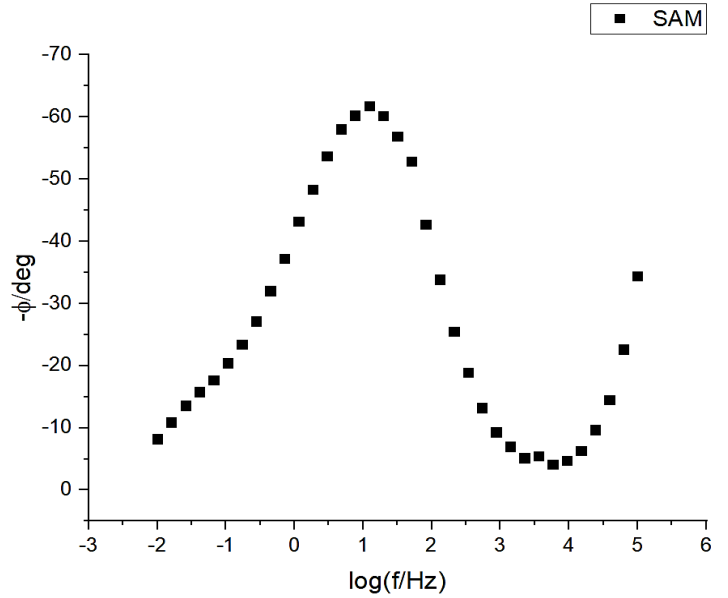
Ovisnost $\log|Z|$ o frekvenciji u Bodeovom dijagramu (6.b)) prikazuje opadanje vrijednosti apsolutne impedancije Osa povećanjem frekvencije, a maksimalna vrijednost impedancije, odn. ukupnog otpora u sustavu iznosi 110 k Ω . Taj otpor predstavlja zbroj polarizacijskog otpora i otpora elektrolita, a iz vrijednosti aproksimacije pravca s nagibom 0 kod najmanjih vrijednosti apsolutne impedancije možemo očitati otpor elektrolita (R_{el}) koji iznosi oko 0,9 k Ω . Ovisnost faznog kuta o frekvenciji u Bodeovom dijagramu (6. c)) sadrži po jedan maksimum i minimum: maksimum se pojavljuje pri nižim frekvencijama pri vrijednosti faznog kuta od oko 60 °, a minimum pri višim frekvencijama i faznom kutu od oko 5 °.



a)



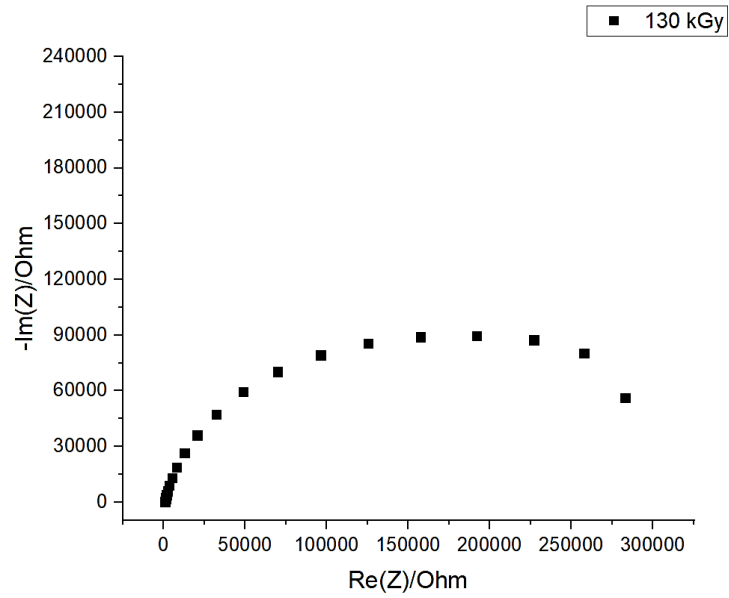
b)



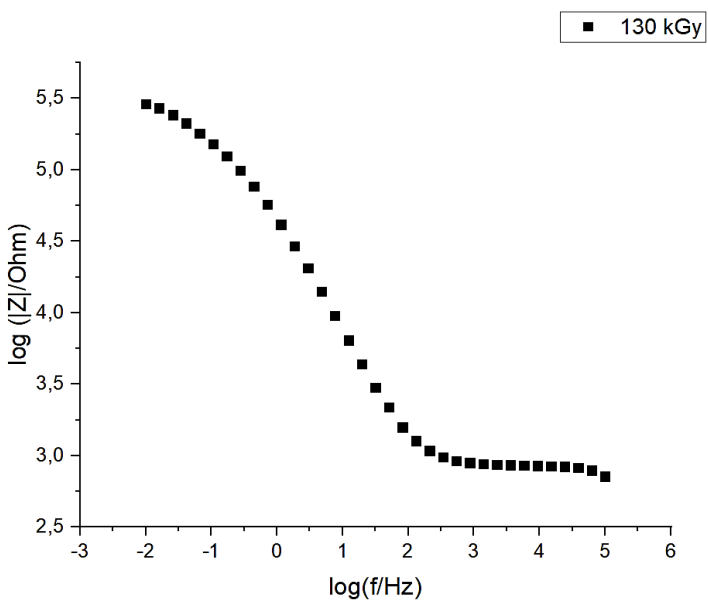
c)

Grafički prikaz 7. Rezultati dobiveni EIS-om za neozračeni uzorak: **a)** Nyquistov dijagram; **b)** i **c)** Bodeovi dijagrami

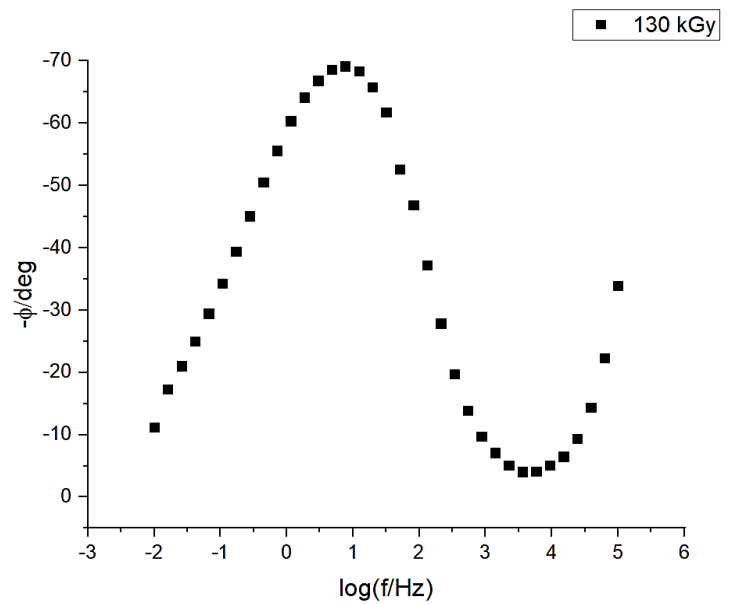
Na grafičkim prikazima 7. a), b) i c) prikazani su rezultati dobiveni metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) za neozračeni uzorak (SAM). Na Nyquistovom dijagramu (7.a)) maksimalna vrijednost realnog otpora dostiže vrijednost nešto veću od 90 k Ω , a maksimalna vrijednost imaginarnog otpora dostiže vrijednost od oko 20 k Ω . Ovisnost log|Z| o frekvenciji u Bodeovom dijagramu (7.b)) prikazuje opadanje vrijednosti impedancije sa povećanjem frekvencije, a maksimalna vrijednost impedancije iznosi oko 100 k Ω . Kod ovog uzorka je očitani otpor elektrolita (R_{el}) koji i u ovom slučaju iznosi oko 0,9 k Ω . Ovisnost faznog kuta o frekvenciji u Bodeovom dijagramu (7.c)) sadrži po jedan maksimum i minimum: maksimum se pojavljuje pri nižim frekvencijama i pri vrijednosti faznog kuta od oko 65 °, a minimum pri višim frekvencijama i faznom kutu od oko 5 °.



a)



b)



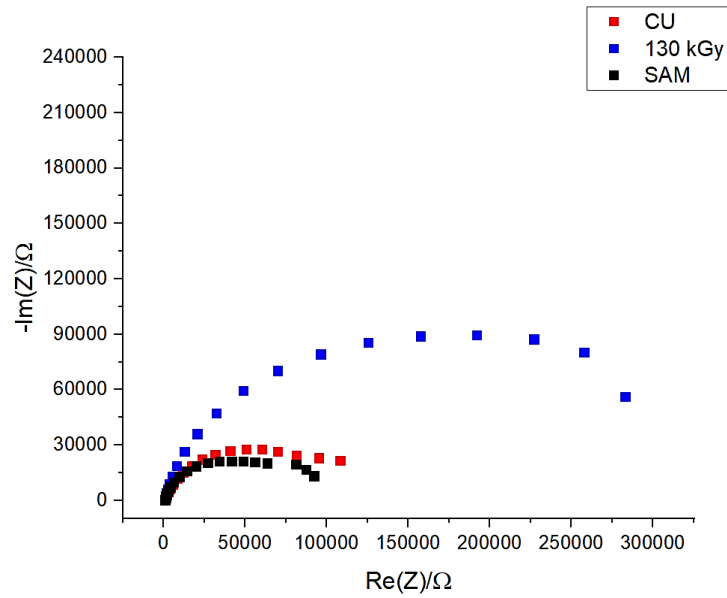
c)

Grafički prikaz 8. Rezultati dobiveni EIS-om za ozračeni uzorak (130 kGy)

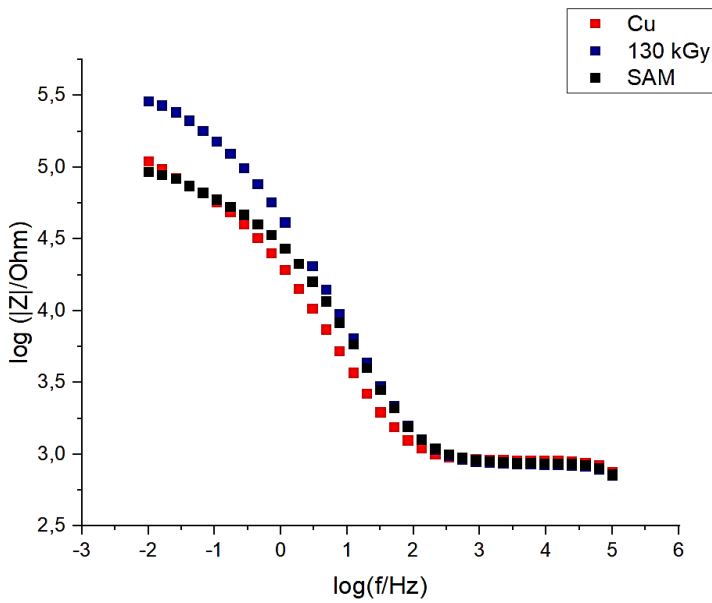
a) Nyquistov dijagram;

b) i c) Bodeovi dijagrami

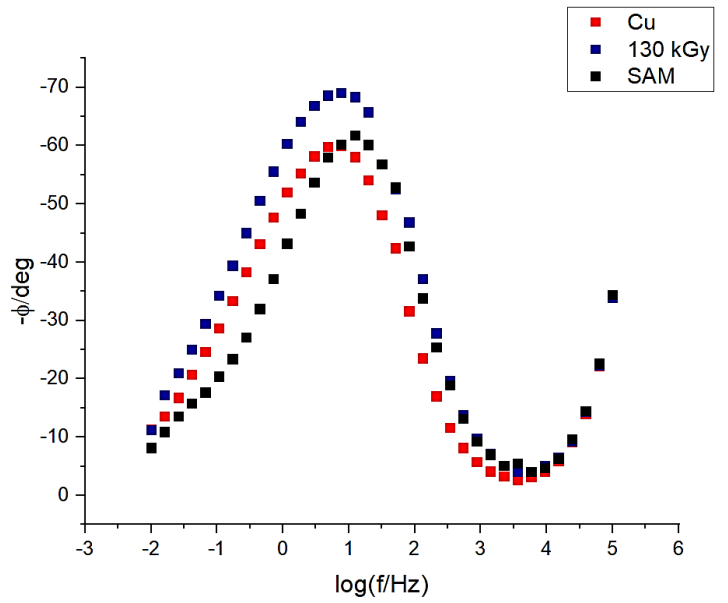
Na grafičkim prikazima 8. a), b) i c) prikazani su rezultati dobiveni metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) za uzorak ozračen s 130 kGy. Na Nyquistovom dijagramu (8.a)) maksimalna vrijednost realnog otpora dostiže vrijednost od oko 300 k Ω , a maksimalna vrijednost imaginarnog otpora dostiže vrijednost od oko 100 k Ω , što su najveće vrijednosti među ispitivanim uzorcima. Ovisnost $\log|Z|$ o frekvenciji u Bodeovom dijagramu (8.b)) prikazuje opadanje vrijednosti impedancije sa povećanjem frekvencije, a maksimalna vrijednost apsolutne impedancije iznosi oko 316 k Ω , što je također najveća vrijednost izmjerena kod ispitivanih uzoraka. Kod ovog uzorka je očitani otpor elektrolita (R_{el}) isti kao i kod ostala dva uzorka od oko 0,9 k Ω . Ovisnost faznog kuta o frekvenciji u Bodeovom dijagramu (8.c)) sadrži po jedan maksimum i minimum: maksimum se pojavljuje pri nižim frekvencijama pri vrijednosti faznog kuta od oko 70 °, a minimum pri višim frekvencijama i faznom kutu od oko 5 °.



a)



b)



c)

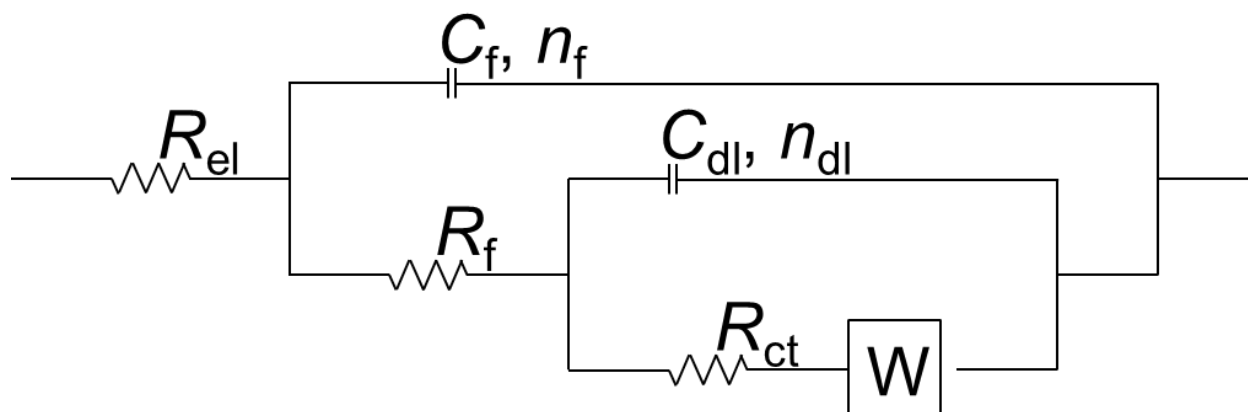
Grafički prikaz 9. Usporedba rezultata dobivenih EIS-om za tri različita uzorka

a) Nyquistov dijagram;

b) i c) Bodeovi dijagrami

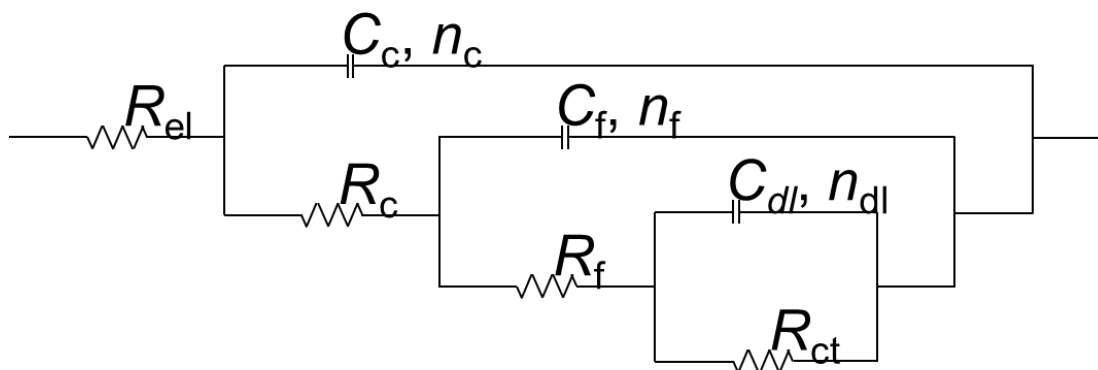
Na grafičkim prikazima 9. a), b) i c) prikazane su usporedbe rezultata dobivenih metodom EIS-a. Na Nyquistovom dijagramu (9.a)) može se primijetiti znatna razlika između vrijednosti imaginarne i realne komponente otpora za ozračeni uzorak (130 kGy) i druga dva uzorka: čisti bakar (Cu) i neozračeni (SAM). Značajna razlika u vrijednostima otpora između uzoraka pojavljuje se zbog toga što ozračeni uzorci na svojoj površini sadrže kompaktne prevlake nastale umrežavanjem prilikom zračenja. Posljedično, nastale prevlake imaju veći otpor u odnosu na druga dva uzorka. Ovakva razlika između uzoraka se može dodatno potvrditi i na temelju rezultata dobivenih metodom Tafelove ekstrapolacije. Također, prema vrijednostima otpora može se primijetiti kako ne postoji znatna razlika između vrijednosti otpora za neozračeni uzorak prekriven SAM-om i čisti bakar, dok se prema rezultatima dobivenih metodom Tafelove ekstrapolacije može zaključiti kako su otpori ipak zamjetno veći kod neozračenih uzoraka nego kod čistog bakra, tj. ukupna struja je manja. Kod ovisnosti $\log|Z|$ o frekvenciji u Bodeovom dijagramu (9.b)) se primjećuje, slično kao i na Nyquistovom dijagramu, veća vrijednost otpora, u ovom slučaju apsolutne impedancije, kod ozračenog uzorka (130 kGy) nego kod neozračenog uzorka i čistog bakra. Kod sva tri uzorka dolazi do smanjenja ukupne vrijednosti impedancije sa povećanjem frekvencije što govori o prisutnosti kapacitivnog otpora u sustavu. Kapacitivni otpor je obrnuto proporcionalan frekvenciji te se sa povećanjem frekvencije smanjuje njegova vrijednost, a time i vrijednost ukupne impedancije. To se također može vidjeti i na Nyquistovu dijagramu prema tome što se vrijednost imaginarne komponente otpora smanjuje, a ona predstavlja kapacitivni otpor. Kod ovisnosti faznog kuta o frekvenciji u Bodeovom dijagramu (9.c)) se vide karakteristični jedan minimum i jedan maksimum za svaki ispitivani uzorak. Minimum prikazuje značajnu vrijednost imaginarne komponente otpora, tj. kapacitivnog otpora. Veći minimum, pri oko 70 °, se može vidjeti za ozračeni uzorak nego za neozračeni uzorak i čisti bakar, pri oko 60 ° i 65 °, što znači da je veća vrijednost kapacitivnog otpora u sustavu. Daljnjim povećanjem frekvencije se smanjuje fazni kut, a to ujedno i znači da se smanjuje vrijednost kapacitivnog otpora, slično kao i kod ovisnosti $\log|Z|$ o frekvenciji.

Dobiveni rezultati predočeni su pomoću ekvivalentnih strujnih krugova prikazanih na slikama 17. za čisti bakar i 18. za bakar prekriven sa neozračenim i ozračenim SAM-ovima.



Slika 17. Ekvivalentni strujni krug korišten za uzorak od čistog Cu

Strujni krug za Cu-uzorak (slika 17.) se sastoji od tri različita otpornika, dva kondenzatora i jednog Warburgovog elementa. Prvi otpornik, R_{el} , predstavlja otpor elektrolita koji je spojen na dva R - C kruga, odn. dvije kapacitivne petlje što odgovara odvijanju dva procesa. Prvi R - C krug predstavlja dielektrična svojstva filma na površini bakra, to je površinski oksidni sloj, odn. prirodna zaštita bakra. Predstavlja ga kapacitet filma, C_f , i otpor filma, R_f . Drugi R - C krug predstavlja samu elektrokemijsku reakciju koja se odvija na površini i predstavlja je otpor prijenosu naboja (R_{ct}) na granici faza između metala i elektrolita i kapacitet dvosloja, C_{dl} . Warburgov element označava difuzijski otpor koji se pojavljuje na granici faza.



Slika 18. Ekvivalentni strujni krug korišten za uzorak sa SAM-om i uzorak ozračen dozom od 130 kGy

Ekvivalentni krug za neozračeni (SAM) i ozračeni uzorak (130 kGy), (slika 18.), sadrži jedan $R-C$ krug više u odnosu na strujni krug koji predstavlja uzorak od čistog bakra. Taj $R-C$ krug sastoji se od otpornika, R_c , koji predstavlja otpor između prevlake od masnih kiselina i elektrolita, te kondenzatora, C_c , koji predstavlja kapacitet prevlake. Druga dva $R-C$ kruga su isti, odn. sadrže otpor filma R_f , kapacitet filma C_f te otpor prijenosu naboja R_{ct} i kapacitet dvosloja C_{dl} . Kod ova dva uzorka nije primijećena difuzija, tako da ni Warburgov element nije bio potreban u ekvivalentnom krugu.

Na temelju strujnih krugova i eksperimentalnih rezultata, pomoću programa ZSimpWin su izračunate numeričke vrijednosti električnog kruga.

Tablica 2. Prikaz izračunatih vrijednosti za pojedine elemente strujnog kruga

	Cu	SAM	130 kGy
$C_{dl} / \text{nF cm}^{-2}$	2,29	2,44	2,45
n_{dl}	1	1	1
$R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$	443,3	435,6	426,2
$C_f / \mu\text{F cm}^{-2}$	18,12	6,34	6,46
n_f	0,796	0,86	0,87
$R_f / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	37,3	19,8	60,2
$C_c / \mu\text{F cm}^{-2}$	/	85,7	28,3
n_c	/	0,60	0,67
$R_c / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	/	32	103
$W \times 10^4 / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ S}^{0,5}$	0,22	/	/

Kako je već ranije objašnjeno, uzorak čistog bakra jedini ukazuje na prisutnost difuzije kroz Warburgov otpor. S druge strane uzorci sa slojem masnih kiselina pokazuju prevlaku kroz dodatni R - C krug koji ima svoj kapacitet i otpor. Kapaciteti dvosloja (C_{dl}) su približno jednaki, kao i otpori prijenosu naboja (R_{ct}) kod svih uzoraka. Kapacitet filma (C_f), odn. kapacitet oksidnog sloja je otprilike tri puta veći kod čistog bakra, nego u slučaju kad je prisutan sloj masnih kiselina na površini.

Vrijednost otpora (R_f) se smanji kada su prisutne neumrežene masne kiseline na površini i tada dodatnu zaštitu pruža prevlaka sa svojim otporom (R_c) i kapacitetom (C_c). Prevlaka koja se nalazi na oksidnom sloju je nevodljiva i kompaktna te pruža veći otpor i smanjuje kapacitete. Ako promotrimo strujni krug koji predstavlja samu prevlaku vrijednost kapaciteta (C_c) je znatno veća za neozračeni nego ozračeni uzorak dok je vrijednost otpora (R_c) znatno veća za ozračeni nego za neozračeni uzorak.

Vrijednosti n opisuju da li se sustav ponaša kao idealni kondenzator ($n = 1$) ili kao idealni otpornik ($n = 0$). Vrijednosti između 0 i 1 ukazuju na neidealno ponašanje kondenzatora sa komponentom otpora (npr. lutajuće struje kod kondenzatora) gdje manje vrijednosti n -a ukazuju na prisutnost difuzije. U prvom slučaju, n_{dl} ima vrijednost 1 što ukazuje na ponašanje dvosloja kao idealnog kondenzatora u sva tri slučaja. U drugom R - C krugu, n_f vrijednost se kreće oko 0,8, a u trećem n_c poprima vrijednosti od oko 0,65. Vrijednosti n_f -ova su uglavnom nešto veći za uzorke gdje je prevlaka prisutna na površini u odnosu na čisti bakar zbog toga što je difuzija kroz oksidni sloj na čistom bakru opisana Warburgovim elementom.

5. ZAKLJUČAK

- Prevlake od linolelaidne kiseline (neozračene) relativno efikasno štite metal od korozivnog djelovanja, uz djelotvornost od 66 %.
- Zračenjem raste djelotvornost prevlaka od linolelaidne kiseline i one efikasnije štite metal od korozije u odnosu na neozračene prevlake.
- Kod ozračenih prevlaka učinkovitost zaštite samoorganizirajućih monoslojeva ovisi o apsorbiranoj dozi zračenja uzorka.
- Pri apsorbiranoj dozi zračenja od 130 kGy dolazi do nastanka prevlake s najboljim zaštitnim svojstvima.
- Pri apsorbiranim dozama zračenja manjima od 130 kGy ne dolazi do potpunog umrežavanja prevlake na površini metala te je djelotvornost manja nego kod prevlake ozračene sa 130 kGy.
- Pri apsorbiranim dozama zračenja većim od 130 kGy dolazi počinje degradacija prevlake na površini metala i djelotvornost zaštite se postepeno smanjuje.
- Mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije su pokazala da se kod čistog bakra uočava pojava difuzije na površini metala. Difuzija nije uočljiva već samim nanošenjem linolelaidne kiseline na površinu bakra gdje se kod interpretacije podataka javlja dodatni krug otpor-kapaciteta koji predstavlja prevlaku i njezin otpor i kapacitet. Zračenjem otpor prevlake se povećava više od 3 puta, kao i otpor koji predstavlja oksidni sloj.

6. POPIS SIMBOLA

E – energija, J

h – Plackova konstanta, Js

ν – frekvencija, Hz

λ – valna duljina, m

D – apsorbirana doza, Gy

ΔE_D – predana energija, J

Δm – promjena mase, kg

H – ekvivalentna doza, Sv

Q – faktor kvalitete

N – modificirajući faktor

H_e – efektivna doza, Sv

w_T – težinski faktor

j – gustoća električne struje, A/cm²

j_0 – gustoća struje izmjene, A/cm²

η – prenapon, V

z – broj elektrona

F – Faradeyeva konstanta, C/s

R – plinska konstanta, J K/mol

T – apsolutna temperatura, K

α – koeficijent prijelaza

a – Tafelov odsječak

b – nagib Tafelovog pravca

I – električna struja, A

U – napon, V

Z – impedancija, Ω

Z' – realna komponenta imepdancije, Ω

Z'' – imaginarna komponenta impedancije, Ω

ϑ – fazni kut, °

7. LITERATURA:

- [1] Korozija. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020.
- [2] „The global cost and impact of corrosion“. Dostupno na: <https://inspectioneering.com/news/2016-03-08/5202/nace-study-estimates-global-cost-of-corrosion-at-25-trillion-ann> , Pristupljeno: 26.5.2020.
- [3] Čabraja, V. *Elektrokemijski korozijski postupci na nelegiranim konstrukcijskim čelicima*. Diplomski rad. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2012.
- [4] Levanić, T. *Zaštita konstrukcija od korozije primjenom premaza*. Diplomski rad. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2009.
- [5] Otmačić Čurković, H. *Korozija i okoliš*. Nastavni materijali. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.
- [6] Vujičić, A. *Nove mogućnosti primjene parnofaznih inhibitora korozije u zaštiti izoliranih cijevi od ugljičnog čelika*. Završni rad. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2012.
- [7] Juraga, I., Šimunović, V., Stojanović, I., Alar, V. *Mehanizmi zaštite od korozije*. Autorizirana predavanja. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2012.
- [8] Bakar. *PSE by Borislav Dopuđa*. Dostupno na: <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cu/> , Pristupljeno: 27.5.2020.
- [9] Otmačić Čurković H., *Metalni materijali, korozija i zaštita-predavanja*, Zagreb: FKIT, 2015.
- [10] Mezdić, D., *Zaštita aluminija i bakra hlapljivim inhibitorima korozije*. Završni rad. Zagreb: FSB, 2016.
- [11] Polimeri. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020.
- [12] Kratofil Krehula, Lj., *Polimeri i polimerizacijski procesi-predavanja*. Zagreb: FKIT, 2014.
- [13] Generalić, E. "Umrežavanje." *Englesko-hrvatski kemijski rječnik & glosar*. 2018. KTF-Split
- [14] Šimunović V., Juraga I., *Polimerne prevlake: osvrt na mnogobrojne mogućnosti i načine primjene*. Pregledni rad. Zagreb: FSB, 2005.

- [15] Bolf, N. *Osvježimo znanje: Ionizirajuće zračenje. Kemija u industriji* 67, (7-8), (2018.) 331–332
- [16] Sun, Y., Chmielewski, A. G., ed.(2017.) *Applications of ionizing radiation in materials processing*. Warszawa: Institute of Nuclear Chemistry and Technology, 2017.
- [17] Elektromagnetski valovi. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020.
- [18] Radiovalovi. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020.
- [19] Mikrovalovi. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020.
- [20] Infracrveno zračenje. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020.
- [21] Svjetlost. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020.
- [22] Ultraljubičasto zračenje. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020.
- [23] Rendgensko zračenje. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020.
- [24] Gama-zračenje. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020.
- [25] Generalić, E. "Gama-zračenje." *Englesko-hrvatski kemijski rječnik & glosar*. 20 Oct. 2018. KTF-Split.
- [26] Franić, Z., *Ekvivalentna doza ili dozni ekvivalent?*, Zagreb: Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, 1993.
- [27] Dozimetrija. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020.
- [28] Burgler, R., *Samoorganizirajući monoslojevi i vodljivi polimeri kao zaštita čelika od korozije*. Doktorski rad. Zagreb: FSB, 2006.
- [29] Mustapić, E., Miličević, N., *Modifikacija površine implantnih materijala s ciljem poboljšanja biokompatibilnosti*. Zagreb: FKIT, 2017.

- [30] 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), C973-C979, 2018.
- [31] Masne kiseline. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020.
- [32] Fatty acids. *Encyclopaedia Britannica*. Dostupno na: <https://www.britannica.com/science/fatty-acid> , Pristupljeno: 5.6.2020.
- [33] Linoleidic acid. Dostupno na: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Linoelaidic-acid> , Pristupljeno: 14.6.2020.
- [34] D. Ražem, *Twenty years of radiation sterilization in Croatia, Radiation Physics and Chemistry*, 71/1–2 597-602, 2004.
- [35] Piljac I., *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, 2010.
- [36] Novosel D., *Korozijska zaštita ugljičnog čelika fosfonskim kiselinama*. Završni rad. Zagreb: FKIT, 2015.
- [37] Martinez, S. *Kemijsko-tehnološke vježbe*. Nastavni materijali. Zagreb: FKIT, 2018.