

# Određivanje optimalne atmosfere zračenja za umrežavanje prevlaka masnih kiselina

---

Mijić, Helena

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:149:769958>

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

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



*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

**Helena Mijić**

**DIPLOMSKI RAD**

**Zagreb, srpanj, 2021.**

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

**Helena Mijić**

**Određivanje optimalne atmosfere zračenja za umrežavanje prevlaka  
masnih kiselina**

**DIPLOMSKI RAD**

**Voditelj rada:** 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

dr. sc. Katarina Marušić, znanstveni suradnik

izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

**Zagreb, srpanj, 2021.**

## ZAHVALA

*Ovaj rad izrađen je u Laboratoriju za radijacijsku kemiju i dozimetriju na Institutu Ruđer Bošković, pod neposrednim vodstvom dr. sc. Katarine Marušić.*

*Stoga se zahvaljujem komentorici dr. sc. Katarini Marušić na potpori, izdvojenom vremenu, razumijevanju i strpljenju koje je zajedno sa mnom uložila u ovaj rad. Zahvaljujem se i ostalim djelatnicima laboratorija na pomoći, pristupačnosti i pozitivnoj energiji. Također, zahvaljujem se mentorici na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, izv. prof. dr. sc. Marijani Kraljić Roković na pruženoj pomoći i prenesenom znanju.*

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

*Velika hvala roditeljima i sestri koji su vjerovali u mene i moj uspjeh kad ni sama nisam. Bez vaše podrške i ljubavi nijedan moj uspjeh ne bi bio moguć niti potpun. Želim se zahvaliti bakama i djedovima na njihovom konstantnom bodrenju i financijskoj potpori koju su mi pružali. Hvala dečku Marku na ljubavi, strpljenju i razumijevanju. Hvala prijateljima i cimerici Kristini koji su svojim prisustvom i međusobnom podrškom uljepšali vrijeme provedeno na fakultetu.*

*Za kraj, zahvaljujem svim djelatnicima Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije.*

## SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je ispitati primjenu ionizirajućeg zračenja u svrhu poboljšanja zaštitnih svojstva prevlake samoorganizirajućeg monosloja (SAM) elaidinske kiseline kao inhibitora korozije na uzorcima bakra. SAM-ovi se često koriste kao korozijski inhibitori, zbog jednostavne adsorpcije na površinu metala. U radu je prevlaka nanosena metodom uranjanja u otopinu elaidinske kiseline. *Gama* zračenje je primijenjeno s ciljem umrežavanja nanosenih prevlaka, čime se očekuje poboljšanje njihovih zaštitnih svojstava. Uzorci su ozračeni u tri različita medija: vodi, etanolu i na zraku. Utjecaj *gama* zračenja na svojstva prevlaka proučavan je elektrokemijskim metodama (metoda Tafelove ekstrapolacije i elektrokemijska impedancijska spektroskopija), metodom mjerenja kontaktnog kuta i FTIR analizom. U vodi kao mediju za ozračivanje, uspoređen je utjecaj propuhivanja otopine plinovima dušikom i dušikovim(I)oksidom, koji oba služe za uklanjanje kisika iz sustava, dok N<sub>2</sub>O dodatno formira radikale čime pospješuje umrežavanje prevlake.

Uzorci su u vodi, prethodno propuhanoj sa dušikom, ozračeni u rasponu apsorbiranih doza od 5-60 kGy. Prema dobivenim rezultatima, u rasponu od 20-60 kGy umreženi SAM elaidinske kiseline pruža određeno poboljšanje učinkovitosti zaštite, no najveću učinkovitost zaštite pokazuje uzorak ozračen sa 40 kGy (41,6%). Uzorak ozračen sa 40 kGy u vodi prethodno propuhanoj sa N<sub>2</sub>O pokazuje još veću učinkovitost, zbog većeg utjecaja na umrežavanje nanesenog SAM-a (58,7%). Najveću učinkovitost zaštite i stupanj umrežavanja pokazuje uzorak ozračen sa 110 kGy na zraku (63,5%). Uzorci u etanolu su ozračeni u rasponu od 0,5-110 kGy no niti jedna doza nije pokazala povećanje učinkovitosti zaštitnih svojstava u odnosu na neozračeni uzorak sa nanesenim samoorganizirajućim monoslojem elaidinske kiseline.

**Ključne riječi:** korozija, korozijski inhibitori, bakar, samoorganizirajući monoslojevi, elaidinska kiselina, *gama* zračenje, metoda Tafelove ekstrapolacije, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, metoda mjerenja kontaktnog kuta, FTIR analiza.

## SUMMARY

The aim of this study was to examine the application of ionizing radiation in order to improve the protective properties of a self-organizing monolayer of elaidic acid as a corrosion inhibitor on copper samples. SAMs are often used as corrosion inhibitors, due to their simple adsorption on the metal surface. In this work, the coating was applied by immersion in a solution of elaidic acid. *Gamma* radiation was applied to achieve crosslinking of the coatings and to improve their protective properties. The samples were irradiated in three different media: water, ethanol and air. The influence of *gamma* radiation was studied by electrochemical methods (Tafel extrapolation and electrochemical impedance spectroscopy), contact angle measurements and FTIR analysis. In water as an irradiation medium the effect of purging the solution with nitrogen and nitric(I)oxide gases, both of which serve to remove oxygen from the system, was compared, while N<sub>2</sub>O additionally formed radicals which promote crosslinking of the coating.

In water previously purged with nitrogen, the samples were irradiated in a absorbed dose range of 5-60 kGy. According to the obtained results, in the range of 20-60 kGy the crosslinked SAM of elaidic acid provides a certain improvement of efficiency compared to the nonirradiated SAM, but the highest improvement is shown on the samples irradiated with 40 kGy (41.6%). The samples irradiated with 40 kGy in water previously purged with N<sub>2</sub>O show even greater improvement of efficiency, due to the greater effect on the crosslinking of the applied SAM (58.7%). The highest improvement of protection efficiency and degree of crosslinking is shown by the sample irradiated with 110 kGy in air (63.5%). Samples in ethanol were irradiated in the range of 0.5–110 kGy, but an increase in the effectiveness of the protective properties was not achieved in comparison with the non-irradiated samples.

**Keywords:** corrosion, corrosion inhibitors, copper, self-organizing monolayers, elaidic acid, *gamma* radiation, Tafel extrapolation method, electrochemical impedance spectroscopy, contact angle measurements, FTIR analysis.

# Sadržaj

|          |  |    |
|----------|--|----|
| 1.       | UVOD.....  | 1  |
| 2.       | OPĆI DIO   |    |
| 2.1.     | Svojstva i primjena bakra .....  | 2  |
| 2.2.     | Teorijske osnove elektrokemijske korozije metala .....                   | 4  |
| 2.2.1.   | Termodinamika elektrokemijske korozije .....                             | 4  |
| 2.2.2.   | Elektrokemijska polarizacija.....  | 5  |
| 2.2.3.   | Butler-Volmerova jednačba .....  | 6  |
| 2.3.     | Korozijski inhibitori .....  | 8  |
| 2.3.1.   | Samoorganizirajući monoslojevi .....                                     | 9  |
| 2.3.1.1. | Samoorganizirajući monoslojevi masnih kiselina .....                     | 10 |
| 2.4.     | Elektrokemijske metode ispitivanja korozije .....                        | 12 |
| 2.4.1.   | Metoda Tafelove ekstrapolacije.....                                      | 12 |
| 2.4.2.   | Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) .....                 | 13 |
| 2.5.     | Metode površinske karakterizacije .....                                  | 18 |
| 2.5.1.   | Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom – FTIR.....     | 18 |
| 2.5.2.   | Metoda mjerenja kontaktnog kuta .....                                    | 19 |
| 2.6.     | Vrste i svojstva zračenja .....  | 20 |
| 2.6.1.   | Izvor <i>gama</i> zračenja.....  | 23 |
| 2.6.2.   | Dozimetrija .....  | 25 |
| 2.7.     | Polimerizacija inducirana ionizirajućim zračenjem .....                  | 26 |
| 2.7.1.   | Radioliza vode .....   | 27 |
| 2.7.2.   | Polimerizacija elaidinske kiseline inducirana <i>gama</i> zračenjem..... | 28 |
| 3.       | EKSPERIMENTALNI DIO  |    |
| 3.1.     | Priprema uzoraka bakra .....   | 27 |
| 3.2.     | Nanošenje masne kiseline na površinu bakra .....                         | 27 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 3.3. | Zračenje uzoraka.....  | 27 |
| 3.4. | Provedba elektrokemijskih mjerenja .....                           | 28 |
| 3.5. | Mjerenja kontaktnih kutova.....                                    | 29 |
| 3.6. | FTIR mjerenja.....   | 29 |
| 4.   | <b>REZULTATI I RASPRAVA</b>  |    |
| 4.1. | Polarizacijska mjerenja i metoda Tafelove ekstrapolacije .....     | 30 |
| 4.2. | Mjerenja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije..... | 33 |
| 4.3. | Ispitivanje površinskih svojstava – mjerenje kontaktnog kuta.....  | 41 |
| 4.4. | FTIR analiza .....   | 43 |
| 5.   | <b>ZAKLJUČAK</b> .....   | 44 |
| 6.   | <b>LITERATURA</b> .....  | 44 |



# **1.UVOD**

Korozija metala je opasan i izazovan problem koji dovodi do propadanja funkcije metala, odnosno tehničkog sustava čiji je on dio. Jedna od učinkovitih metoda zaštite jesu korozijski inhibitori. U ovom području postoji težnja razvoja učinkovitih, netoksičnih, biorazgradivih i ekonomski isplativih inhibitora s manjim utroškom kemikalija, kako bi se smanjio negativan utjecaj na okoliš.

Samoorganizirajući monoslojevi (SAM) su zaštitne prevlake debljine reda veličine nekoliko nanometara, koje se formiraju spontano kemisorpcijom, uranjanjem metala u otopinu ili izlaganjem plinu koji sadrži organske molekule sposobne za samoorganizaciju. Sastoje se od tri skupine: adhezijska funkcionalna skupina je odgovorna za snažnu interakciju sa površinom supstrata; alifatski lanac, koji omogućuje organiziranje na površini; završna skupina odgovorna za fizikalna i kemijska svojstva modificirane površine.

Masne kiseline pripadaju skupini spojeva koji formiraju SAM-ove, a njihova spontana adsorpcija na metal se može smatrati kiselinsko-baznom reakcijom, čija je pokretačka sila stvaranje površinske soli između karboksilatnog aniona i površinskog kationskog metala. Netoksične su i biorazgradive pa se stoga sve više proučava učinkovitost njihove korozijske zaštite.

U radu je korištena elaidinska kiselina, mononezasićena *trans*-masna kiselina s 18 atoma ugljika (*trans*-9-oktadecenska kiselina). Proučavano je umrežavanje formiranog SAM-a na bakru, odnosno bakrovom(I)oksidu, koji se formira korakom sušenja na povišenoj temperaturi, prije izlaganja otopini elaidinske kiseline. Bakar je važan metal koji primjenu nalazi u raznim granama industrije, zahvaljujući izvrsnoj električnoj i toplinskoj vodljivosti te mehaničkoj obradivosti. Međutim, korozija predstavlja trajni izazov, narušavajući performanse i funkcionalni vijek trajanja metala, legura i njihovih sustava.

Uzorci su ozračeni na panoramskom izvoru s  $^{60}\text{Co}$  izvorom *gama* zračenja. U ovom radu je primijenjeno *gama* zračenje različitih apsorbiranih doza, s ciljem induciranja polimerizacije SAM-a elaidinske kiseline na bakrenim uzorcima u različitim medijima. Dobivene prevlake karakterizirane su elektrokemijskim (metoda Tafelove ekstrapolacije i EIS) te metodama površinske karakterizacije (ATR-FTIR i metoda mjerenja kontaktnog kuta).

## **2.OPĆI DIO**

## 2.1. Svojstva i primjena bakra

Bakar je kemijski element sa simbolom Cu (lat. *cuprum*). Pripada 11. skupini periodnog sustava elemenata sa atomskim brojem 29, gustoćom  $8,92 \text{ gcm}^{-3}$  i talištem na  $1083 \text{ }^\circ\text{C}$ . Karakteristične je narančasto-crvene boje (slika 1).<sup>1</sup>



**Slika 1.** Uzorak bakra.

U reakciji sa atmosferskim kisikom stvara sloj smeđe-crnog bakrenog oksida koji dovodi do pasivacije i štiti temeljni metal od daljnje korozije (slika 2). U atmosferskim uvjetima dolazi i do stvaranja sloja patine, koja pruža zaštitu bakru od vanjskih utjecaja.<sup>1</sup>



**Slika 2.** Brončana glava bez i sa prirodno nastalim oksidom, sa izložbe Bunte Götter, Gliptoteka u Münchenu.<sup>1</sup>

Bakar je mekan, podatan i žilav metal s vrlo visokom toplinskom i električnom vodljivošću pa se iz tog razloga najviše primjenjuje u električnoj industriji. Preferirani je električni vodič u gotovo svim kategorijama električnih ožičenja. Bakrene žice se koriste u

proizvodnji, prijenosu i distribuciji energije, elektroničkim sklopovima i raznim vrstama elektroničke opreme, telekomunikacijama itd. Visoka električna vodljivost, vlačna čvrstoća, duktilnost, otpornost na puzanje (deformaciju), otpornost na koroziju, nisko toplinsko širenje, visoka toplinska vodljivost, lakoća lemljenja, podatnost i jednostavnost instalacije čine bakar poželjnim materijalom u ovom području.<sup>2</sup> U električnim motorima osigurava smanjenje potrebne električne energije i povećanje učinkovitosti.<sup>3</sup>

Koristi se u sustavima za grijanje, izmjenjivačima topline i hladnjacima (TV uređaji, diskovni pogoni, računala, itd.) jer osigurava visoku toplinsku vodljivost i otpornost na koroziju, uz visoku temperaturu tališta. Jedini materijal slične otpornosti na koroziju je nehrđajući čelik, ali mu je toplinska vodljivost trideset puta manja.<sup>4</sup>

Zbog atraktivnog izgleda pogodan je za dekorativnu upotrebu. Od davnina se primjenjuje u arhitekturi i kiparstvu za izradu kupola, tornjeva, svodova, vrata, unutarnjih i vanjskih zidnih obloga itd. Prednost korištenja bakra kao građevinskog materijala, jest što u atmosferskim uvjetima dolazi do stvaranja patine. Patina je izdržljivi sloj, zaštitnih svojstava, sastavljen od smjese spojeva, poput karbonata, sulfata i oksida u različitim omjerima. Bakar se koristi i u izradi nakita te kovanica.<sup>5</sup>

Posjeduje biostatska svojstva i otpornost na koroziju u morskoj atmosferi bakar pronalazi primjenu u i u brodogradnji i akvakulturi. Bakrene legure se koriste za oblaganje dijelova brodova i izradu ribarskih mreža, s ciljem zaštite od rasta bakterija i drugih oblika života poput školjki i algi. U osnovi, za ovu primjenu nisu potrebni posebni tretmani, što osigurava čišću vodu.<sup>6,7</sup>

Njegovo vrlo poželjno svojstvo jest mogućnost recikliranja iz gotovih proizvoda ili sirovog oblika, bez gubitka kvalitete. Nakon željeza i aluminijsa, bakar je metal koji se najviše reciklira.<sup>8</sup>

## 2.2. Teorijske osnove elektrokemijske korozije metala

Prema definiciji danoj u normi EN ISO 8044, korozija je fizikalno kemijsko međudjelovanje metala i njegova okoliša koje uzrokuje promjenu uporabnih svojstava metala i može dovesti do oštećenja funkcije metala, okoliša ili tehničkog sustava koji oni čine. Korozijski procesi su spontani procesi, praćeni negativnom promjenom Gibbsove energije, koji dovode do propadanja metala u korozijske produkte.<sup>9</sup>

Prema vrsti reakcije koja se odvija na površini razlikujemo kemijsku i elektrokemijsku koroziju metala. Kemijska (suha) korozija je praćena kemijskom reakcijom, izravnim dodiranjem reagirajućih ionskih ili molekulskih vrsta u odsutnosti elektrolita. Reakcija se odvija na bilo kojem dijelu sustava uz neusmjereno kretanje elektrona. Klasificira se kao visoko temperaturna, a energetske promjene se manifestiraju u obliku topline.

Kod elektrokemijske korozije ne smije postojati izravan dodir reagirajućih vrsta pa se odvija u prisutnosti tekuće faze ili elektrolita. Prijelaz elektrona je usmjeren, tako da elektroni putuju od jednog do drugog redoks sustava, odnosno elektroda uronjenih u otopinu elektrolita, putem metalnog vodiča konačnog otpora. Pritom, ioni nastali elektrolitnom disocijacijom osiguravaju tok struje kroz elektrolit, a promjena Gibbsove energije se javlja u obliku električne struje. Metali u vodenom okolišu podliježu elektrokemijskoj koroziji, koja je uzročnik više od 95% štetnih posljedica korozije.<sup>10,11</sup>

### 2.2.1. Termodinamika elektrokemijske korozije

Slobodna Gibbsova energija,  $\Delta G$  predstavlja razliku energije između stabilnog i nestabilnog stanja i pokretačka je sila korozije metala. Njezina promjena je funkcija stanja i ne ovisi o reakcijskom putu. Negativna vrijednost ukazuje na gubitak energije i spontanost korozijskog procesa. Negativnije vrijednosti ukazuju na veću tendenciju koroziji. Pozitivna promjena  $\Delta G$  ukazuje na višak energije doveden sustavu izvana, pri čemu se postiže stabilnost metala u danom okolišu. Preko predznaka promjene Gibbsove energije moguće je odrediti smjer odvijanja reakcije, ali na temelju veličine nije moguće predvidjeti brzinu reakcije.

Promjena slobodne Gibbsove energije se prema Michael Faraday-u izračunava prema izrazu:

$$\Delta G = -zFE_{MS} \quad (2.1)$$

pri čemu je  $z$  – broj izmijenjenih elektrona,  $F$  – Faraday-eva konstanta, a  $E_{MS}$  - elektromotorna sila članka, odnosno razlika potencijala katodne i anodne reakcije (pokretačka sila procesa).

Većina metala ispunjava termodinamički uvjet korozije,  $\Delta G < 0$ . Iz tog razloga je važno poznavanje kinetike i mehanizama korozijskih reakcija kako bi ih se moglo kontrolirati, usporiti ili onemogućiti.

Korozijski proces je ovisan o temperaturi, odnosno slobodna energija je funkcija temperature prema jednadžbi:

$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln \frac{a_{oks}^{v_o}}{a_{red}^{v_r}} \quad (2.2)$$

gdje je  $R$  – opća plinska konstanta,  $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $T$  – apsolutna termodinamička temperatura,  $a_{oks}$  i  $a_{red}$  - aktiviteti oksidiranog i reduciranog oblika redoks-sustava i  $v_o$  i  $v_r$  - stehiometrijski koeficijenti jednadžbe redoks sustava.

Vrijedi da je promjena slobodne Gibbsove energije u standardnim uvjetima tlaka i temperature ( $p = 101325 \text{ Pa}$ ,  $T = 273,15 \text{ K}$ ):

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ \quad (2.3)$$

pri čemu  $E^\circ$  predstavlja standardni redoks potencijal polureakcije.

Na temelju prethodnih izraza vrijedi Nernstova jednadžba za ravnotežni elektrodni potencijal<sup>10</sup>:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{oks}^{v_o}}{a_{red}^{v_r}} \quad (2.4)$$

### 2.2.2. Elektrokemijska polarizacija

Za odvijanje procesa elektrolize potreban je višak napona ( $\Delta U$ ) u odnosu na elektromotornu silu ( $E_{MS}$ ). On je posljedica utroška energije na pojedinačne procese u sustavu kojim protječe struja. Dakle, da bi se proces odvijao određenom brzinom potreban je određeni višak energije koji nazivamo polarizacija.

Prenapon ( $\eta$ ) predstavlja odstupanje stvarnog potencijala katodne ili anodne reakcije pri određenoj gustoći struje ( $E_j$ ) od ravnotežnog potencijala ( $E_r$ ) prema izrazu:

$$\eta = E_j - E_r \quad (2.5)$$

Ovisno o ukupnoj reakciji na elektrodi, razlikujemo anodni ( $\eta_a$ ) i katodni ( $\eta_k$ ) prenapon. Osim prenapona na elektrodama, dolazi i do pada napona kroz elektrolit ( $IR$ ). Dakle, kako bi se osigurao tok struje kroz sustav nužno je savladati prenapon na elektrodama te otpor elektrolita. Pritom, ukupni pad napona iznosi:

$$\Delta U = |\eta_k| + |\eta_a| + IR \quad (2.6)$$

Važno je razlikovati pojam prenapona i polarizacije. Polarizacija predstavlja odstupanje potencijala pri određenoj gustoći struje ( $E_j$ ) od stacionarnog potencijala elektrode pri otvorenom strujnom krugu ( $E_{ok}$ ):

$$\eta = E_j - E_{ok} \quad (2.7)$$

Potencijal pri otvorenom strujnom krugu se još naziva i korozijski ili mirujući potencijal. Javlja se kao posljedica nemogućnosti uspostave ravnotežnog potencijala na pojedinim elektrodama tijekom elektrolize, u prisutnosti drugih ionskih vrsta. Vrijednost korozijskog potencijala se nalazi između ravnotežnih potencijala katodne i anodne reakcije i uspostavlja se spontano. Pritom anodna struja koja odgovara tom potencijalu dovodi do otapanja metala i pojave korozije pa se još naziva korozijskom strujom.<sup>10,12</sup>

### 2.2.3. Butler-Volmerova jednadžba

Pri ravnotežnom potencijalu ( $E_r$ ) se apsolutne vrijednosti anodne i katodne struje izjednačavaju, odnosno odgovaraju gustoći struje izmjene ( $j_0$ ).

$$j_a = |j_k| = j_0 \quad (2.8)$$

Pri čemu su vrijednosti parcijalne anodne ( $j_a$ ) i parcijalne katodne ( $j_k$ ) struje jednake:

$$j_a = j_0 e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta_a}{RT}}, j_k = j_0 e^{-\frac{\alpha zF\eta_k}{RT}} \quad (2.9)$$

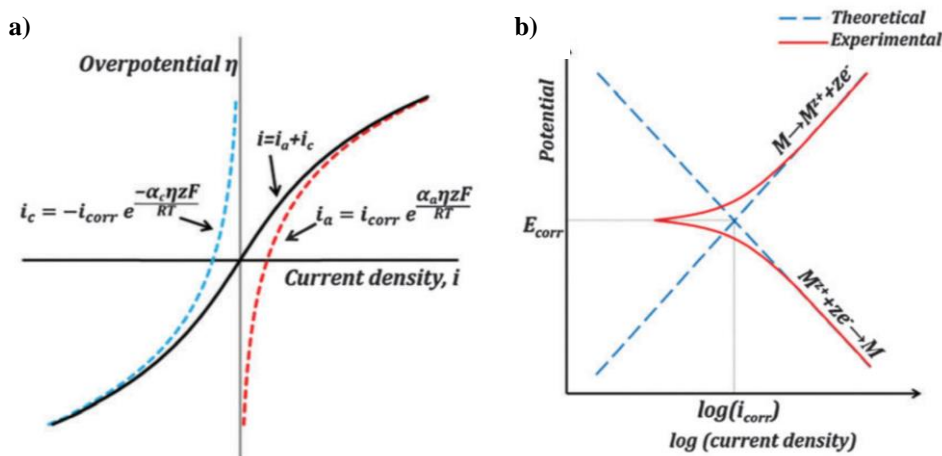
gdje  $\alpha$  predstavlja koeficijent prijenosa naboja.

Pritom je ukupna gustoća struje jednaka razlici gustoća struje katodne i anodne reakcije, odnosno vrijedi temeljna jednadžba elektrokemijske kinetike - Butler-Volmerova jednadžba:

$$j = j_0 \left( e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta_a}{RT}} - e^{-\frac{\alpha zF\eta_k}{RT}} \right) \quad (2.10)$$



Struja – potencijal krivulje prikazane su na slici 3. Izraz (2.10) povezuje ukupnu struju koja teče kroz vanjski krug i elektrokemijski prenapon. Prikazana je crnom krivuljom na slici 3a i opisuje ponašanje struje u širokom području potencijala. Crvena krivulja na slici 3b prikazuje Tafelovu krivulja neto (anodne i katodne) struje. Struja korozije ( $i_{\text{corr}}$ ), kao i potencijal ( $E_{\text{corr}}$ ) se mogu dobiti ekstrapolacijom duž tangencijalnih linija koje odgovaraju krivuljama eksponencijalne polarizacije.



**Slika 3.** Struja – potencijal krivulje temeljene na Butler-Volmerovoj jednadžbi.

U blizini ravnotežnog potencijala, u području prenapona 1-10 mV, postoji linearna ovisnost katodne i anodne parcijalne struje i prenapona. Izraz (2.10) se može aproksimirati kao:

$$j = j_0 \frac{zF\eta}{RT} \quad (2.11)$$

Aproksimacijom Butler-Volmerove jednadžbe moguće je odrediti vrijednost gustoće struje izmjene koja odgovara nagibu krivulje u području ravnotežnog potencijala. Odnosno, moguće je odrediti otpor prijelazu naboja ( $R_{ct}$ ) prema izrazu:

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial j}\right)_{n \rightarrow 0} = \frac{RT}{zF} \frac{1}{j_0} = R_{ct} \quad (2.12)$$

Izrazi (2.11) i (2.12) se koriste ukoliko je vrijednost gustoće struje izmjene visoka.

Pri većim vrijednostima prenapona (slika 3) postoji mogućnost zanemarivanja jedne od parcijalnih gustoća struje, ovisno je li u pitanju anodna ili katodna polarizacija. Primjenom Butler-Volmerove jednadžbe za parcijalne gustoće struje vrijedi:<sup>10</sup>

$$\ln j_a = \ln j_0 + \frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \quad , \quad \ln j_k = \ln j_0 - \frac{\alpha zF\eta}{RT} \quad (2.13)$$

### 2.3. Korozijski inhibitori

Korozijski inhibitori su kemijski spojevi ili njihova kombinacija, koji prisutni u odgovarajućoj koncentraciji i obliku smanjuju brzinu korozije do prihvatljivih vrijednosti (0,1 mm/god) ili ju sprječavaju. Pritom ne utječu na koncentraciju drugih korozivnih čimbenika.<sup>13</sup> Smanjuju brzinu korozije katodnog ili anodnog procesa, promjenom stanja granice faza metal/elektrolit kemijskim odnosno fizikalnim putem.<sup>10</sup> Djelotvorni su već pri malim koncentracijama, od nekoliko ppm pa sve do nekoliko tisuća ppm. U pojedinim slučajevima, inhibitori dodani u premaloj koncentraciji mogu uzrokovati veće korozijske brzine od sustava bez inhibitora. Taj problem prisutan je kod anodnih inhibitora, uzrokujući lokaliziranu koroziju.<sup>14</sup>

Dvije glavne vrste međudjelovanja inhibitora i metalne površine su fizikalna adsorpcija (Van der Waalsova) i kemisorpcija. Fizikalna adsorpcija rezultat je elektrostatskih privlačnih sila između organskih iona ili dipola i električki nabijene površine metala. Elektrostatski proces ovisi o svojstvima inhibitora te vrijednosti korozijskog potencijala, a relativno je neovisan o temperaturi. Energija aktivacije je niža, a proces se odvija brže u odnosu na kemisorpciju. Kemisorpcija uključuje stvaranje koordinacijskih veza između inhibitora i metalne površine, prijenosom naboja. Ovisi o temperaturi, odnosno kod viših temperatura se očekuju bolja inhibicijska svojstva.

Stupanj djelotvornosti inhibitora definira se kao odnos gustoće korozijske struje, u elektrolitnoj otopini bez i s inhibitorom:

$$\eta = \frac{j_{corr,0} - j_{corr,i}}{j_{corr,0}} \quad (2.14)$$

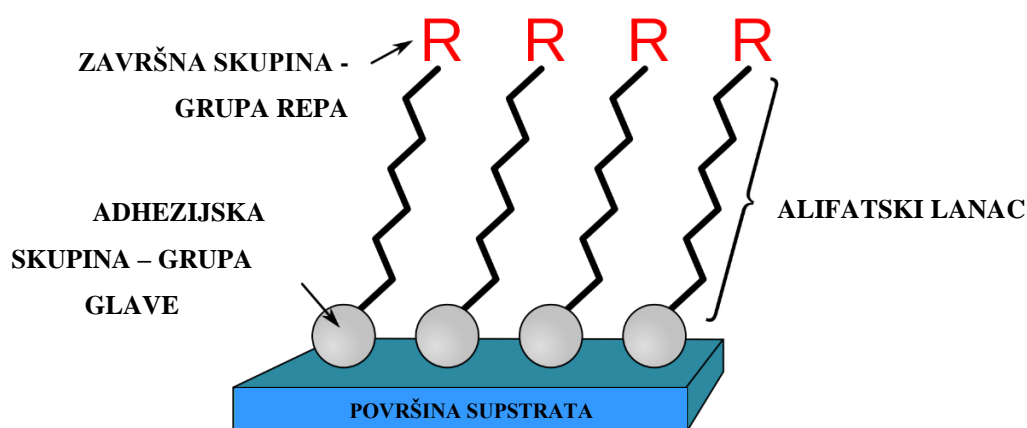
gdje je  $j_{corr,0}$  - brzina korozije bez inhibitora, a  $j_{corr,i}$  - brzina korozije sa inhibitorom i izražava se u postocima.

### 2.3.1. Samoorganizirajući monoslojevi

Važan korak u korozijskom inženjerstvu predstavlja razvoj netoksičnih, jeftinih te učinkovitih inhibitora. Samoorganizirajući monoslojevi (engl. *Self-Assembled Monolayers* – *SAM-ovi*) su molekulske strukture nastale adsorpcijom površinski aktivne tvari na površinu metala.<sup>15</sup> Samoorganizacija je spontani proces koji se odvija uranjanjem supstrata u otopinu surfaktanta, pri čemu nastaje gusto pakirana i stabilna struktura molekularnog monosloja.<sup>16</sup> Idealne sustave za samoorganizaciju monoslojeva predstavljaju metali bez površinskog sloja i/ili prekriveni slojem stabilnog oksida. Debljina monosloja manja je od 10 nanometara.

Za primjenu u inhibiciji korozije, SAM-ovi nude niz prednosti u odnosu na druge metode zaštite: (1) film nastaje jednostavnim postupkom kemisorpcije, omogućavajući snažno prijanjanje na metalnu površinu; (2) omogućena je zaštita predmeta raznih oblika; (3) debljina filma može se kontrolirati na razini angstrema, izborom adsorbata; (4) slojevi su gusto nabijeni i kristalni; (5) kemijski sastav filma može se prilagoditi dizajnom i sintezom adsorbata; (6) molekularna debljina filmova omogućuje upotrebu rentgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS) i drugih površinskih analitičkih tehnika za određivanje kemijskog sastava na površini metala. Formiranje SAM-ova je moguće na zaobljenim, hrapavim, nepravilnim ili manje pristupačnim površinama.<sup>17</sup>

SAM-ovi imaju tri glavne skupine kao što je prikazano na slici 4: 1) adhezijsku skupinu - grupu glave; 2) alifatski lanac, koji djeluje na proces samoorganizacije; 3) završnu skupinu, odnosno funkcionalnu grupu na vrhu sloja - grupa repa.



Slika 4. Ilustracija strukture SAM-a.

Adhezijska skupina je odgovorna za jaku interakciju između metala i molekula. Obično dolazi do kemisorpcije na površinu metala iz parne ili kapljevite faze. Depozicijom iz kapljevite faze moguće je otežano dopremanje molekula inhibitora do površine, nepotpuno i nejednoliko prekrivanje. Metilenski lanci se povezuju intermolekulskim Van der Waalsovima interakcijama i odgovorni su za stvaranje uređene, tijesno zbijene i kompaktne strukture monosloja. Završna funkcionalna skupina na vrhu određuje fizikalna i kemijska svojstva modificirane površine. Njen odabir ovisi o primjeni i daljnjem tretmanu modificiranih metala. Sposobnost prilagođavanja skupina glave i repa omogućuje željenu kontrolu nad strukturnim i kemijskim svojstvima površine na molekularnoj razini.<sup>18</sup>

Prednost metode leži u širokom spektru funkcionalnih skupina molekula koje se samoorganiziraju. Najčešće se koriste alkanski derivati sa jednom ili dvije funkcionalne skupine. Stvorene zaštitne prevlake onemogućavaju pristup uzročnika korozije na površinu metala stvarajući fizičku barijeru, koja ovisi o prirodi funkcionalne skupine i duljini alifatskog lanca.<sup>19</sup> Prema istraživanju, veća duljina lanca osigurava bolju zaštitu i svojstva premaza.<sup>20</sup> Funkcionalne skupine koje sadrže polarnu grupu kao npr. atom kisika, sumpora, dušika ili fosfora su vrlo učinkoviti i snažno se adsorbiraju na površinu metala.

### **2.3.1.1. Samoorganizirajući monoslojevi masnih kiselina**

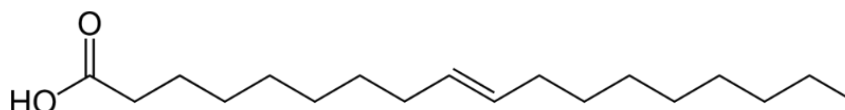
SAM-ovi dugolančanih karboksilnih kiselina vrlo se često koriste kao organski inhibitori i predstavljaju dobru zamjenu većini drugih toksičnih organskih spojeva. Zahtijevaju manji utrošak kemikalija, biorazgradivi su te pritom djeluju manje štetno na okoliš, uz zadržavanje zaštitne učinkovitosti.<sup>21</sup>

Karboksilna grupa je glavna funkcionalna skupina koja osigurava kemisorpciju i može se vezati na površinu metala preko oba kisikova atoma. Spontana adsorpcija na površini metala se može smatrati kiselinsko-baznom reakcijom, čija je pokretačka sila stvaranje površinske soli između karboksilatnog aniona i površinskog kationa metala.<sup>22</sup> Učinkovitost inhibicije raste porastom molekulske mase, kao posljedica bolje fizikalne adsorpcije.<sup>23</sup> Prema kinetičkim istraživanjima, SAM-ovi nezasićenih masnih kiselina poput elaidinske, oleinske i linolne se razgrađuju brže nego SAM-ovi zasićenih, poput palmitinske ili stearinske kiseline, bez obzira jesu li uvjeti aerobni ili anaerobni.<sup>24</sup>

Postupak pripreme SAM-a utječe na svojstva dobivene prevlake. Prema istraživanju, adsorpcija masnih kiselina na bakru i legurama je poboljšana nakon prekrivanja oksidnim

filmom. Trajanje uronjenosti metala u otopinu masne kiseline također ima utjecaj na svojstva. Poboljšanju zaštitnih svojstava doprinosi korak sušenja uz blago zagrijavanje uzorka, nakon izlaganja otopini masne kiseline. Ukoliko se primjeni prevelika temperatura može doći do degradacije SAM-a.<sup>25</sup>

**Elaidinska kiselina** (trans-9-oktadekanska ili trans-oleinska kiselina, EA) je nezasićena masna kiselina strukturne formule  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$  s dvostrukom vezom između devetog i desetog atoma ugljika u trans konfiguraciji (slika 5).



**Slika 5.** Struktura elaidinske kiseline.

Bezbojna je uljasta krutina. Njezine soli i esteri nazivaju se elaidatima. Prisutna je u hidrogeniranim biljnim uljima<sup>26</sup>, mlijeku<sup>27</sup> i nekim vrstama mesa<sup>28</sup>. Uranjanjem metala u otopinu elaidinske kiseline na površini nastaje samoorganizirajući monosloj. Izlaganjem ionizirajućem zračenju određene doze dolazi do umrežavanja nastalih prevlaka, što će biti naknadno prikazano u radu.

## 2.4. Elektrokemijske metode ispitivanja korozije

Praćenje korozijske problematike moguće je elektrokemijskim i ne-elektrokemijskim metodama. Prve karakterizira pouzdanost, točnost te omogućavaju kontinuirani korozijski monitoring. Ne-elektrokemijske metode su jednostavne i robusne, no ne daju uvid u korozijske mehanizme. Korozijska ispitivanja u radu su provedena metodom Tafelove ekstrapolacije i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Usporedbom dobivenih rezultata moguće je odrediti učinak različitih vrsta površinske zaštite, djelotvornost inhibitora, rangirati metale prema korozijskoj otpornosti u odabranom mediju, provoditi korozijski monitoring i sl.<sup>11,29</sup>

### 2.4.1. Metoda Tafelove ekstrapolacije

Metoda Tafelove ekstrapolacije pripada skupini elektrokemijskih mjerenja s istosmjernom strujom. Ispitivanje korozijske stabilnosti se temelji na određivanju korozijskih parametara kojima se karakteriziraju svojstva ispitivanog materijala. Navedeni parametri su korozijski potencijal, anodni i katodni Tafelovi nagibi, polarizacijski otpor i korozijska struja. Pritom se prati odnos struja-potencijal karakteristike tj. promjena struje polarizacijom na elektrodama, za anodnu i katodnu reakciju u širokom području potencijala. Pri visokoj anodnoj polarizaciji katodna gustoća struje je vrlo niska pa ukupna struja postaje jednaka anodnoj. Za visoku katodnu polarizaciju vrijedi obrnuto. Ekstrapolacijom linearnog anodnog i katodnog dijela polarizacijske krivulje se odredi sjecište koje odgovara logaritmu gustoće korozijske struje ( $\log j_{corr}$ ) pri korozijskom potencijalu ( $E_{corr}$ ). Računski se iz tih vrijednosti određuje brzina korozije.<sup>30</sup>

Ovisnost prenapona i gustoće struje dana je Tafelovim empirijskim izrazom:

$$\eta = a \pm b \ln j \quad (2.15)$$

pri čemu su konstante  $a$  i  $b$  definirane izrazima:

$$a_a = \frac{2,3RT}{(1-\alpha)zF} \log j_0 ; a_k = \frac{2,3RT}{\alpha zF} \log j_0 \quad (2.16)$$

$$b_a = \frac{2,3RT}{(1-\alpha)zF} ; b_k = - \frac{2,3RT}{\alpha zF} \quad (2.17)$$

Uvrštavanjem tih konstanti u izraz (2.15) dobiju se Tafelove jednadžbe za anodnu i katodnu reakciju:

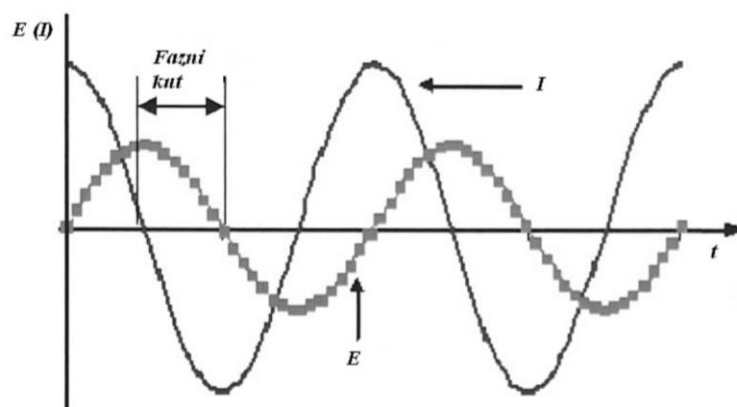
$$\eta_a = \frac{2,3RT}{(1-\alpha)zF} \log j_0 + \frac{2,3RT}{(1-\alpha)zF} \log j_a \quad (2.18)$$

$$\eta_k = \frac{2,3RT}{\alpha zF} \log j_0 - \frac{2,3RT}{\alpha zF} \log j_k \quad (2.19)$$

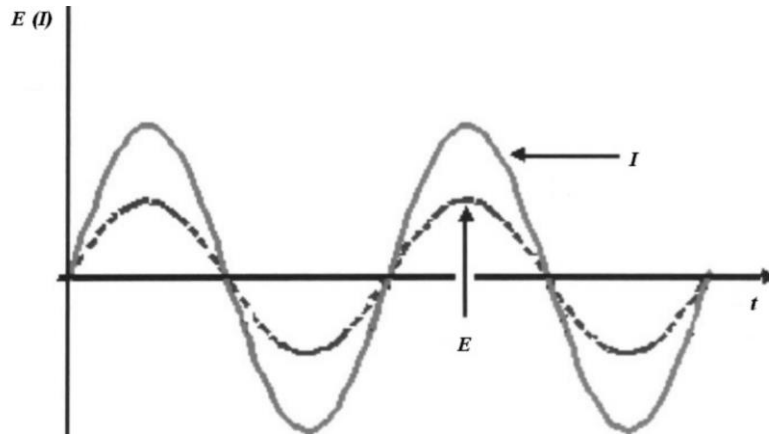
Korozijska struja se određuje kao sjecište ekstrapoliranih Tafelovih pravaca u polulogaritamskom grafičkom prikazu ovisnosti struje o potencijalu, kao što je prikazano na slici 3. Pritom se brzina korozije određuje računski iz dobivenih korozijskih parametara, prema Faradayevom zakonu. Metoda je destruktivnog karaktera te se iz tog razloga može provesti samo jednom. Metoda Tafelove ekstrapolacije ne daje uvid u korozijski mehanizam, ali je vrlo prikladna metoda za ispitivanje svojstava korozijskih inhibitora i praćenje brzine korozije.<sup>31</sup>

#### 2.4.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

EIS je elektroanalitička metoda koja koristi izmjeničnu struju (AC) umjesto istosmjernje (DC) za indukciju elektrokemijske reakcije na radnoj elektrodi. Temeljni pristup EIS-a je primjena spektra sinusoidnih pobuda izmjeničnog napona male amplitude na elektrokemijski sustav i praćenje odgovora sustava na ove poremećaje mjerenjem amplitude i faze resultantne struje. Frekvencija izmjeničnog signala varira, najčešće od 100 kHz do 10 mHz, a ukupna impedancija ćelije se bilježi kao funkcija frekvencije. Tijekom mjerenja elektroda može biti na korozijskom potencijalu ili polarizirana. Izgled izmjenične naponske pobude i strujnog odziva prikazan je na slikama 6 i 7.



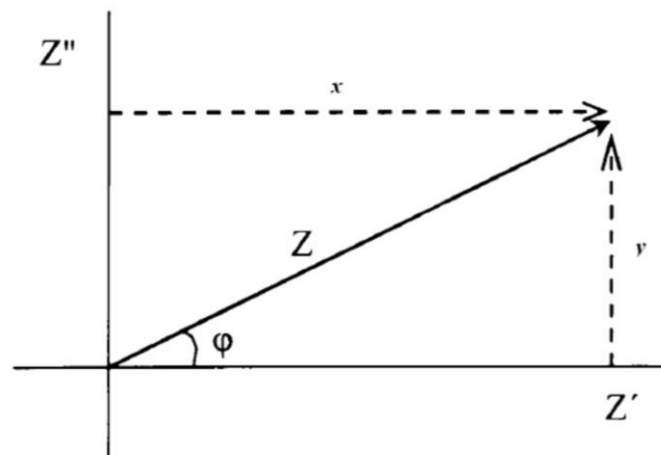
**Slika 6.** Shematski prikaz izmjeničnog napon-struja faznog kuta u krugu s kondenzatorom ili induktorom.



**Slika 7.** Shematski prikaz ovisnosti napona i strujnog odziva u čistom otpornom krugu.

Kod kondenzatora ili induktora nastaje pomak između amplituda napona i struje, jer zahtijevaju vrijeme za nabijanje tj. relaksaciju. Nastali pomak se naziva fazni kut. Na slici 7 je vidljivo da omski otpor nema vremenske ovisnosti tijekom polarizacije, odnosno fazni kut jednak je nuli.

Sinusoidalni napon i struja se prikazuju kao rotirajući vektori sa konstantnom kutnom frekvencijom,  $\omega$ , dok su  $x$  i  $y$  realne i imaginarne komponente vektora. Prema Ohmovom zakonu, impedancija je omjer izmjeničnog napona i struje. Ona predstavlja vektor  $Z$  koji se sastoji od realne ( $Z'$ ) i imaginarne vektorske komponente ( $Z''$ ), prikazanih u kompleksnoj ravnini na slici 8.



**Slika 8.** Vektorski prikaz impedancije.

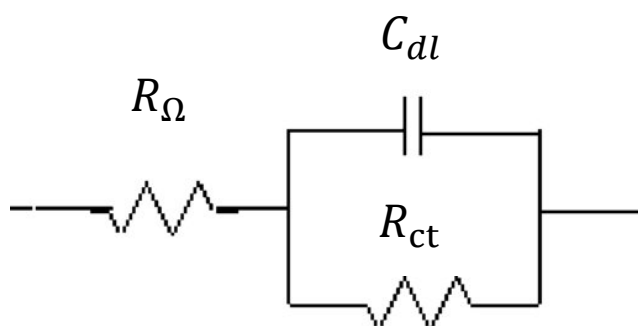
Vrijedi Ohmov zakon za izmjeničnu struju:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = Z' + jZ'' \quad (2.20)$$



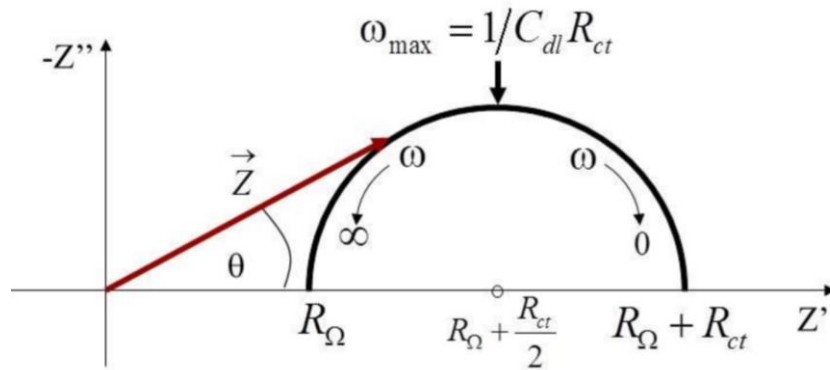
EIS pretpostavlja da elektrokemijsko ponašanje na elektrodi, odnosno prijenos naboja ovisi o faradejskim i ne-faradejskim komponentama. Faradejska komponenta proizlazi iz otpora prijenosu naboja ili polarizacijskog otpora anodne i katodne elektrokemijske reakcije ( $R_{ct}$ ) te omskog ili nekompenziranog otpora elektrolita ( $R_{\Omega}$ ).  $R_{\Omega}$  je otpor elektrolita u ćeliji između elektroda, konstantan je i ne ovisi o jakosti struje.  $R_{ct}$  nastaje kao posljedica polarizacije na elektrodama i funkcija je jakosti struje. Ne-faradejska komponenta jest kapacitet dvosloja ( $C_{dl}$ ). Dovođenjem dvije vodljive faze u kontakt dolazi do međusobnog prijelaza elektrona, zbog tendencije sustava za uspostavljanjem dinamičke ravnoteže, odnosno izjednačavanjem elektrokemijskih potencijala. Prilikom izmjene elektrona dolazi do formiranja viška naboja na obje strane, što rezultira uspostavom područja dvosloja te ravnotežnog potencijala. Prema teoriji Gouy-Chapmana i Sterna, elektrokemijski dvosloj se sastoji iz dva dijela: krutog dijela (sa linearnim padom potencijala) i difuznog (sa približno eksponencijalnom promjenom potencijala).<sup>10</sup>

Cjelokupno elektrokemijsko ponašanje sustava pod kontrolom izmjene naboja može se pojednostavljeno prikazati Randlesovim ekvivalentnim krugom koji se sastoji od otpora elektrolita ( $R_{\Omega}$ ) u seriji sa paralelnom kombinacijom kapaciteta dvosloja ( $C_{dl}$ ) i otpora prijenosu naboja ( $R_{ct}$ ) (slika 9). Ova vrsta prikaza je jedan od najjednostavnijih mogućih modela koji opisuju procese na elektrokemijskom sučelju. U stvarnim sustavima su impedancijski spektri obično složeniji i opisuju ih složeniji ekvivalentni krugovi.



**Slika 9.** Ilustracija ekvivalentnog električnog kruga.

Razlikuju se dva načina prikazivanja rezultata, Nyquistov i Bodeov prikaz. Prvi daje ovisnost imaginarne o realnoj komponenti impedancije na različitim frekvencijama i prikazan je na slici 10.



**Slika 10.** Nyquistov grafički prikaz.

Za impedanciju izraženu kao funkciju frekvencije vrijedi:

$$Z(j\omega) = R_{\Omega} + \frac{R_{ct}}{1+j\omega C_{dl}R_{ct}}, f = \frac{\omega}{2\pi} \quad (2.21)$$

Otpor elektrolita,  $R_{\Omega}$  grafički se određuje pri graničnoj frekvenciji,  $\omega$ :

$$R_{\Omega} = \lim_{f \rightarrow \infty} |Z| \quad (2.22)$$

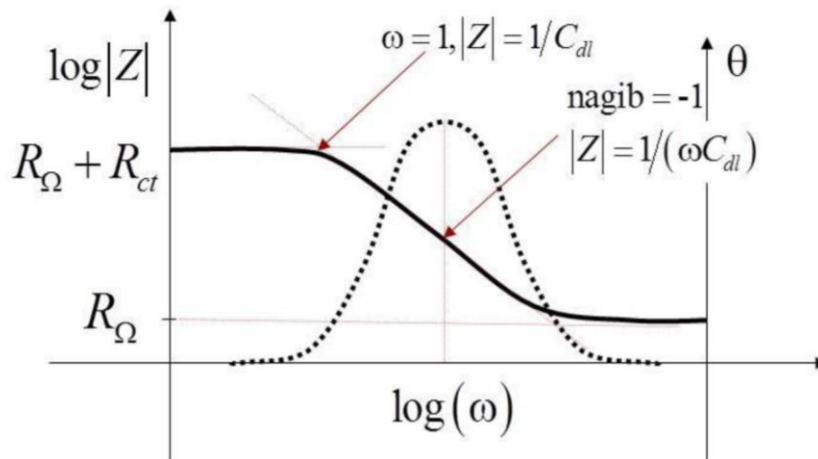
Otpor prijelazu naboja,  $R_{ct}$  određuje se prema izrazu:

$$R_{\Omega} + R_{ct} = \lim_{f \rightarrow 0} |Z| \quad (2.23)$$

Kapacitet dvosloja,  $C_{dl}$  se određuje iz frekvencije u maksimalnoj vrijednosti imaginarne komponente impedancije, prema izrazu:

$$C_{dl} = \frac{1}{\omega R_{ct}} \quad (2.24)$$

Bodeov dijagram daje ovisnost apsolutne impedancije o frekvenciji, kao što je prikazano na slici 11.



**Slika 11.** Bodeov grafički prikaz.

Iz Bodeovog prikaza je vidljivo da impedancija otpornika nije ovisna o frekvenciji, dok je impedancija kondenzatora proporcionalna  $\frac{1}{\omega C_{dl}}$ .

EIS je vrlo korisna metoda u proučavanju elektrokemijske kinetike i mehanizama u korozivnim sustavima, baterijama i gorivnim ćelijama, biomedicinskim i biološkim sustavima itd. Prednost metode izmjenične u odnosu na metode istosmjerne struje jest pružanje informacija o kinetici izmjene naboja i elektrodnom kapacitetu. Glavni nedostatak je nemogućnost određivanja Tafelovih konstanti, potrebnih za određivanje korozivskih parametara. Iz tog razloga se uglavnom primjenjuje u kombinaciji sa metodama poput metode Tafelove ekstrapolacije.<sup>32,29</sup>

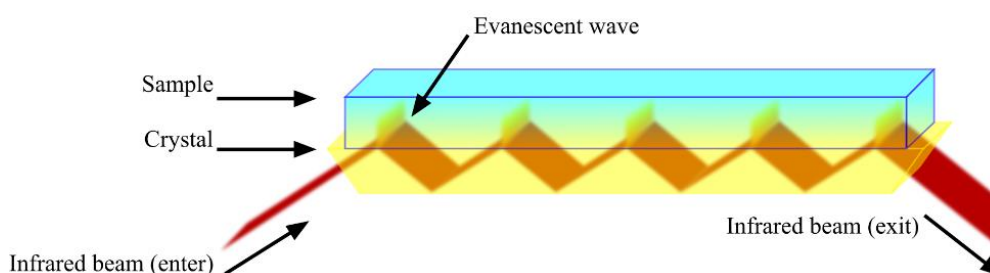
## 2.5. Metode površinske karakterizacije

U radu su za karakterizaciju površine korištene infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom i metoda mjerenja kontaktnog kuta.

### 2.5.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom – FTIR

FTIR je tehnika koja se koristi za dobivanje transmisijskog ili refleksijskog infracrvenog spektra uzorka u krutom ili kapljevitom stanju. Omogućava određivanje sastava i strukture uzorka ili pojedinih funkcionalnih skupina. Najčešće se koristi srednje područje infracrvenog spektra između 2,5  $\mu\text{m}$  i 25  $\mu\text{m}$ . Pojam Fourierova transformirana infracrvena spektroskopija potječe od činjenice da je za pretvorbu instrumentalnih podataka u stvarni spektar potrebna Fourierova transformacija. FTIR spektrometar istovremeno prikuplja spektralne podatke visoke rezolucije u širokom spektralnom rasponu. Tehnika umjesto monokromatske zrake svjetlosti (snop sastavljen od samo jedne valne duljine), koristi snop više frekvencija odjednom i mjeri koliki dio snopa apsorbira uzorak. Postupak se ponavlja brzo u kratkom vremenskom intervalu, uz različite kombinacije frekvencija. Nakon toga računalo uzima sve podatke i unatrag zaključuje kolika je apsorpcija na svakoj valnoj duljini.

Za mjerenje FTIR spektra na metalima se primjenjuje refleksijski način mjerenja (engl. *Attenuated Total Reflectance FTIR* ili ATR-FTIR). Uzorak je tijekom mjerenja u direktnom kontaktu sa ATR kristalom. Kroz ATR kristal prolazi snop infracrvene svjetlosti tako da barem jednom dolazi do odbijanja od unutarnje površine, u dodiru s uzorkom. Ova refleksija tvori neprolazni val koji se proteže u uzorak. Dubina prodiranja je određena valnom duljinom svjetlosti, upadnim kutom i indeksima loma za ATR kristal i medij koji se istražuje.<sup>33</sup>

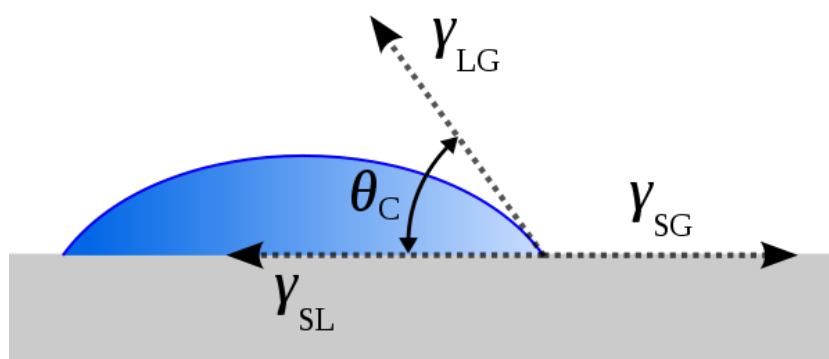


**Slika 12.** Svjetlost prolazi kroz više unutarnjih refleksijskih ravnina u kristalu (žuta boja) s visokim indeksom loma.

FTIR se u korozijskom području najčešće primjenjuje kod utvrđivanja uzroka korozije, sastava korozijskih produkata, mehanizama degradacije, prisutnosti nečistoća unutar ili na površini prevlake te utvrđivanje prisutnosti adsorbiranih molekula inhibitora na površini metala, odnosno prisutnosti organskih i anorganskih spojeva.<sup>29</sup>

### 2.5.2. Metoda mjerenja kontaktnog kuta

Kontaktni kut mjeri se na dodirnoj površini pare, tekućine i krutine te odražava jakost međufaznih molekulskih interakcija, odnosno adhezije. Ovisi o svojstvima tekućine i krutine te mediju iznad slobodne površine tekućine. Mjeri se kroz tekućinu, tako da se kapljica razlije po krutoj površini do uspostave ravnotežnog stanja, kao što je prikazano na slici 13. Kontaktni kut je kut koji nastaje između sučelja tekućina-krutina i tekućina-para.



**Slika 13.** Shematski prikaz pojedinačnih međufaznih energija i ravnotežnog kontaktnog kuta.

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

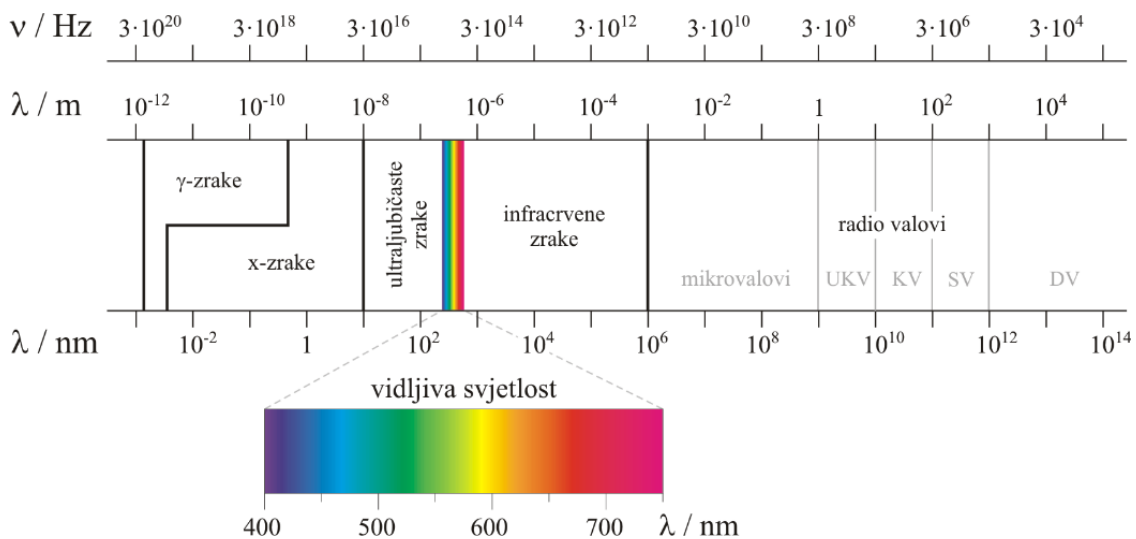
$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \cos \theta_c = 0 \quad (2.25)$$

gdje je  $\gamma_{SG}$  - slobodna međupovršinska energija krutina-para,  $\gamma_{SL}$  - slobodna međupovršinska energija krutina-tekućina,  $\gamma_{LG}$  - slobodna međupovršinska energija tekućina-para (površinska napetost) i  $\theta_c$  - ravnotežni kontaktni kut.<sup>34</sup>

## 2.6. Vrste i svojstva zračenja

Zračenje predstavlja emisiju ili prijenos energije, u obliku elektromagnetskih valova ili čestica kroz prostor i materiju. Razlikujemo nekoliko vrsta zračenja (slika 14):

- i. elektromagnetsko zračenje, kao što su radio valovi, infracrveno, vidljivo, ultraljubičasto, *gama* zračenje ( $\gamma$ ) i rendgenske zrake (x-zrake).
- ii. zračenje čestica, poput *alfa* ( $\alpha$ ), *beta* ( $\beta$ ), protonskog i neutronskog zračenja.
- iii. akustično zračenje, poput seizmičkih, ultrazvučnih i zvučnih valova.



**Slika 14.** Elektromagnetski spektar.

Također, zračenje se dijeli na ionizirajuće i neionizirajuće, ovisno o energiji.

Neionizirajuće zračenje nema dovoljno kinetičke energije za ionizaciju, odnosno za potpuno uklanjanje elektrona iz atoma ili molekule. Energija čestica odnosno fotona dovoljna je jedino za izazivanje vibracijskih i rotacijskih promjena molekula i atoma te pobudu i kretanje elektrona u više energetske stanje. Ova vrsta zračenja ima malu energiju i frekvenciju, odnosno veliku valnu duljinu. Za ionizirajuće zračenje vrijedi obrnuto. Elektromagnetski spektar između radio valova i ultraljubičastog zračenja niže energije spada u neionizirajuće zračenje. Dakle, ne mogu ionizirati atome, ali mogu poremetiti međuatomske veze koje tvore molekule, kidajući tako molekule umjesto atoma.<sup>35</sup>

Ionizirajuće zračenje se sastoji od subatomske čestice ili elektromagnetskih valova i ima dovoljno visoku energiju ( $> 10$  eV) za ionizaciju atoma i molekula, odnosno izbijanje

jednog ili više elektrona iz atoma i stvaranje iona. Taj proces dovodi do pucanja kemijskih veza, oštećenja DNA i vrlo je opasan za žive organizme. Ionizirajući dio elektromagnetskog spektra čine *gama* i rendgenske zrake te ultraljubičasto zračenje visoke energije. Ionizirajuće subatomske čestice uključuju *alfa* čestice, *beta* čestice i neutrone. Još jednu skupinu ionizirajućeg zračenja čine sekundarne kozmičke čestice: mioni, mezoni i pozitroni, nastale nakon interakcije kozmičkih zraka sa Zemljinom atmosferom.<sup>36</sup>

Ionizirajuće zračenje se može podijeliti na izravno i neizravno. U prvu skupinu između ostalog spadaju *alfa* i *beta* čestična zračenja.

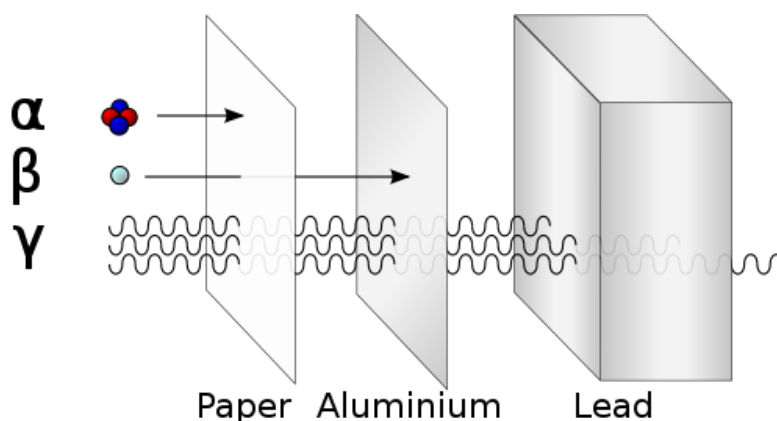
*Alfa* ( $\alpha$ ) zračenje se sastoji od snopa  $\alpha$ -čestica visoke brzine ( $1,6 \cdot 10^6$  m/s), nastalih radioaktivnim  $\alpha$ -raspadom jezgara teških atoma. *Alfa* čestice su nabijene čestice sastavljene od dva protona i dva neutrona, što čini jezgru helija. Zbog naboja i relativno velike mase ostvaruju snažnu interakciju s materijom i brzo gube energiju. Dakle, *alfa* zračenje emitirano radioaktivnim raspadom ima sporu brzinu i probojnu snagu, stoga ga može apsorbirati nekoliko centimetara zraka, nekoliko milimetara materijala male gustoće ili gornji sloj ljudske kože. To znači da *alfa* čestice iz običnog alfa raspada ne prodiru u vanjske slojeve mrtvih stanica kože i ne uzrokuju dublja oštećenja živih tkiva. Može biti opasno ukoliko se radioaktivni izotopi udišu ili unose u organizam na druge načine. Primjeri izotopa koji emitiraju *alfa* zračenje su izotopi radija, polonija i radona.<sup>37,38</sup>

*Beta* ( $\beta$ ) zračenje se sastoji od snopa  $\beta$ -čestica, odnosno visokoenergetskih elektrona velike brzine ili pozitrona, emitiranih iz radioaktivnih jezgri, poput kalija-40. *Beta* čestice su lakše i emitiraju se većom brzinom ( $1,5 \cdot 10^8$  m/s –  $2,7 \cdot 10^8$  m/s). Zračenje je prodornije od alfa, ali manje prodorno od *gama* zračenja. Može ga zaustaviti nekoliko centimetara plastike ili nekoliko milimetara metala.<sup>39</sup>

Neizravno ionizirajuće zračenje je električki neutralno pa ne djeluje snažno s materijom, stoga je većina učinaka posljedica sekundarne ionizacije. U ovu skupinu spada fotonsko (*gama* i x-zrake) i neutronske zračenje. Interakcija fotona s materijom uključuje nekoliko različitih procesa. Relativna važnost i učinkovitost svakog postupka ovisi o energiji fotona te gustoći i atomskom broju apsorpcijskog medija. Prilikom interakcije s atomom, foton može i ne mora predati svoju energiju. Fotoni vrlo niske energije se najčešće raspršuju bez predaje, a pojava se naziva Rayleighovo raspršivanje. Fotoni srednje energije (0,3 do 3 MeV) pokazuju Comptonov efekt, odnosno dolazi do izbacivanja elektrona iz orbite atoma. Pritom foton zadržava dio svoje izvorne energije i nastavlja kretanje u novom smjeru. Nastali slobodni elektron može biti

prilično energičan i ponašati se poput beta čestice, proizvodeći sekundarnu ionizaciju i pobudu prije zaustavljanja. Ukoliko je energija fotona malo veća od energije ionizacije, događa se fotoelektrična apsorpcija prilikom koje foton prenosi svu svoju energiju elektronu. Kao i u prethodnom slučaju, dolazi do sekundarne ionizacije, a popunjavanje slobodnog mjesta koje je ostavio emitirani elektron rezultira karakterističnim X-zrakama.<sup>35</sup>

*Gama* ( $\gamma$ ) zračenje sastoji se od fotona s valnom duljinom manjom od  $3 \cdot 10^{11}$  metara (većom od 1019 Hz i 41,4 keV). Ima raspon energije od nekoliko kiloelektronvolta (keV) do približno 8 megaelektronvolta ( $\sim 8$  MeV).<sup>40</sup> Fotoni nemaju masu i električni naboj, poput *alfa* i *beta* čestica, stoga nesmetano prodiru puno dublje kroz materiju. Mogu se zaustaviti dovoljno debelim ili gustim slojem materijala, poput olova ili betona, kao što je prikazano na slici 15.

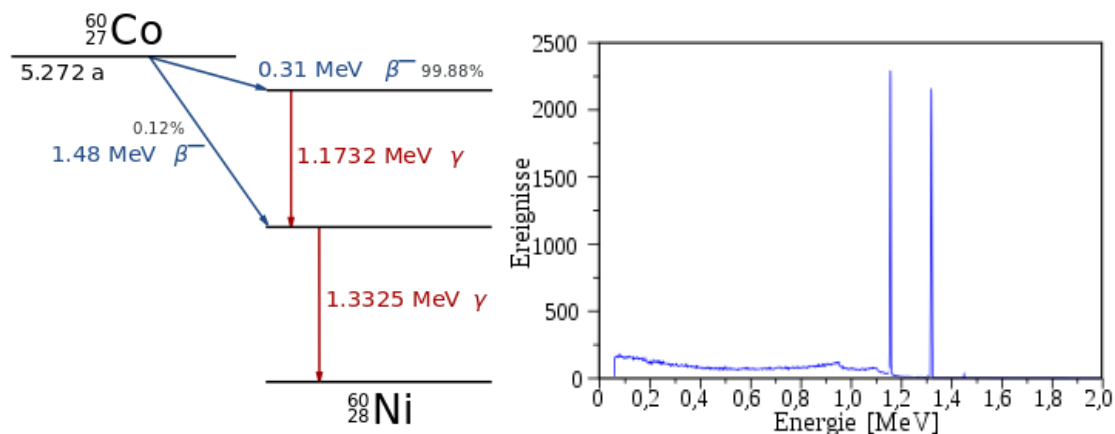


**Slika 15.**  $\alpha$ -zračenje zaustavlja list papira.  $\beta$  zračenje zaustavlja aluminijska ploča, ali gama zračenje zahtijeva zaštitu gustim materijalom poput olova ili betona.

Emisija *gama* zračenja obično se događa nakon drugih oblika radioaktivnog raspada, poput alfa i *beta* raspada. Jezgra koja nastaje u tom raspadu ostaje u pobuđenom stanju i može emisijom *gama* zračenja, odnosno fotona, prijeći u niže energetske stanje. Emisija *gama* zraka iz pobuđene jezgre traje 10-12 sekundi. *Gama* raspad također može slijediti nakon nuklearnih reakcija poput nuklearne fisije ili nuklearne fuzije.

Primjer emisije *gama* zračenja radioaktivnim raspadom jezgre  $^{60}\text{Co}$  prikazan je na slici 16. Najprije *beta* raspadom  $^{60}\text{Co}$  uz emisiju elektrona nastaje  $^{60}\text{Ni}$  pobuđeno stanje, pritom se oslobađa 0,31 MeV. Zatim se  $^{60}\text{Ni}$  iz pobuđenog stanja raspada u osnovno emitirajući gama zrake u uzastopnom slijedu od 1,17 MeV i 1,33 MeV. Raspad se 99,88% vremena odvija na prikazani način:





**Slika 16.** Radioaktivni raspad jezgre  $^{60}\text{Co}$  i pripadajući emisijski spektar.

*Gama* zračenje se često koristi za sterilizaciju medicinske opreme (kao alternativa autoklavima ili kemijskim sredstvima), uklanjanje bakterija koje uzrokuju propadanje u namirnicama i sprječavanje truljenja voća i povrća, radi održavanja svježine i okusa te radijacijsku konzervaciju kulturne baštine. Iako je *gama* zračenje samo po sebi kancerogeno, ako se koristi ciljano može se koristiti za liječenje nekih vrsta raka jer ubija stanice raka. Primjenjuje se i u dijagnostičke svrhe u nuklearnoj medicini. Ionizirajuće *gama* zračenje koristi se u kemiji materijala jer inducira kemijske reakcije poput polimerizacije, dimerizacije, oligomerizacije, stvrdnjavanja i sl.<sup>40</sup> S tom svrhom je u radu upotrijebljeno za umrežavanje prevlaka elaidinske kiseline.

### 2.6.1. Izvor *gama* zračenja

U Republici Hrvatskoj se jedina komora za višenamjensko ionizirajuće *gama* zračenje  $^{60}\text{Co}$  nalazi u Laboratoriju za radijacijsku kemiju i dozimetriju (LRKD) na Institutu Ruđer Bošković. Izvor se sastoji od 90 kapsula radioaktivnog izotopa  $^{60}\text{Co}$ , veličine kemijske olovke, smještenih u 24 nosača (slika 17). Unutar 18 nosača nalaze se po 4 kapsule, a u ostalih 6 je raspoređeno po 3 kapsule  $^{60}\text{Co}$ . Nosači u obliku šipki su raspoređeni poput cilindričnog kaveza sa promjerom i visinom 32 cm. Šipke su ovješene na kablovima i smještene unutar cijevi koja omogućava pomicanje između sigurnosnog i radnog položaja. Kada su u sigurnosnom položaju izvor zračenja se nalazi duboko u podu komore unutar olovne posude tj. suhog spremnika obloženog pijeskom. Elektromotornim pogonom se izvor iz sigurnosnog dovodi u radni položaj, odnosno podiže 0,7 metara iznad poda komore za ozračivanje. Pritom iz sigurnosnih razloga svaki nosač ostaje unutar vodiljne cijevi. Komora za ozračivanje je pravokutnog oblika, dimenzija 4,9 m × 3,9 m × 3,5 m, u kojoj je moguće smjestiti 4–6 m<sup>3</sup> materijala. S obzirom da

su nosači izvora smješteni cilindrično, postiže se cilindrična simetrija polja zračenja. Iz tog razloga brzina doze u svim točkama na određenoj visini ovisi isključivo o udaljenosti od osi izvora. U okomitim ravninama se brzina doza mijenja s udaljenosti odnosno visinom od poda komore. Najveća doza se postiže na 0,7 m iznad poda, tj. u ravnini sa središtem cilindra. U vodoravnoj ravnini, na visini 0,7 m od poda komore, se brzina doze smanjuje obrnuto proporcionalno s udaljenosti,  $r^{-1,96}$ . Ukoliko bi sva radioaktivnost bila koncentrirana u središtu cilindra izvora, brzina doze bi se smanjila obrnuto proporcionalno s kvadratom udaljenosti,  $r^{-2}$ . Prilikom provedbe ozračivanja se navedene karakteristike polja zračenja moraju uzeti u obzir, kako bi se osigurala što ravnomjernija raspodjela doze. Topografija polja tijekom rutinskih kontrola provjerava se etanol-klorbenzen dozimetrijskim sustavom.<sup>41</sup>



**Slika 17.** Radijacijsko postrojenje u laboratoriju za radijacijsku kemiju i dozimetriju, na Institutu Ruđer Bošković.

### 2.6.2. Dozimetrija

Dozimetrija zračenja je mjerenje, proračun i procjena doze ionizirajućeg zračenja, odnosno energije koju objekt apsorbira. Ovisno o izloženosti i učinku zračenja razlikujemo apsorbiranu, efektivnu i ekvivalentnu dozu zračenja. Apsorbirana doza ( $D$ ) je količina energije ionizirajućeg zračenja koju apsorbira tvar po jedinici mase. Apsorbirana doza se mjeri u grejima ( $\text{Gy} = \text{J/kg}$ ). Jedan grej predstavlja 1 J energije koju je ionizirajuće zračenje predalo 1 kilogramu tvari. Efektivna doza određuje učinak zračenja na cjelokupno ljudsko tijelo, ekvivalentna doza opisuje biološki učinak na tkiva, a apsorbirana doza povećanje energije unutar tvari izložene zračenju. U ovome radu je proučavana optimalna atmosfera zračenja za umrežavanje prevlaka masnih kiselina. Pošto nisu ispitivani efekti zračenja na biološka tkiva, već samo na materijale u radu se navodi apsorbirana doza.<sup>42,43</sup>

Brzina apsorbirane doze,  $\dot{D}$  predstavlja količinu apsorbiranog ionizirajućeg zračenja ( $\text{Gy}$ ) u jedinici vremena ( $\text{s}$ ), prema izrazu  $\dot{D}=D/t$ . Mjerna jedinica je  $\text{Gys}^{-1}$ . Brzina apsorbirane doze ovisi o broju radioaktivnih raspada u vremenu, odnosno aktivnosti izvora. Aktivnost izvora je proporcionalna jačini polja zračenja te se smanjuje s kvadratom udaljenosti od izvora zračenja. Učinak zračenja uvelike ovisi o brzini doze. Ukoliko dvije tvari apsorbiraju jednaku količinu zračenja različitim brzinama doze, posljedice su različite.<sup>44</sup>

## 2.7. Polimerizacija inducirana ionizirajućim zračenjem

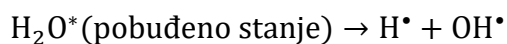
Tehnologija polimerizacije primjenom ionizirajućeg zračenja ima velik potencijal u sintezi isplativih, učinkovitih, sigurnih i visokokvalitetnih polimera. Ionizirajuća zračenja iniciraju reakcije polimerizacije stvaranjem vrlo reaktivnih međuprodukata, odnosno energetskih radikala. Nastali radikali uzrokuju izbacivanje elektrona iz određene orbite te nastaju ionizirani atomi. Ovaj proces se dešava ukoliko je energija zračenja veća od energije ionizacije. Nadalje, energični radikali s ioniziranim elektronom pobuđuju drugu molekulu, procesom prijenosa energije te započinju proces polimerizacije. Polimeri nastali ionizirajućim zračenjem su kovalentno umreženi, obično na sobnoj temperaturi. Stupanj umrežavanja ovisi o dozi zračenja, temperaturi i atmosferi.

Razlikuju se tri mehanizma polimerizacije inducirane ionizirajućim zračenjem: kationska, anionska i radikalska. Prva dva mehanizma složenija su od radikalskog i zahtijevaju prisutnost Lewisove kiseline, odnosno baze, koji se formiraju radiolizom otapala, pod utjecajem *gama* zračenja. Navedeni mehanizmi ovise o strukturi monomera, s obzirom da zahtijevaju stvaranje stabilnog karbokationa ( $C^+$ ) za kationsku, odnosno karbaniona ( $C^-$ ) za anionsku polimerizaciju. Npr. kationskim mehanizmom polimeriziraju se vinilni eteri, izobutilen i ciklopentadien, a anionskim izopren, butadien, akrilonitril i dr. Za kationsku polimerizaciju se koriste halogena otapala (npr. diklormetan, kloroetan, tetrafluormetan itd.) koja se podvrgavaju radiolizi, kako bi se dobila Lewisova kiselina (akceptor elektrona). Formirana kiselina uzima elektrone monomeru/polimeru i time se inducira stvaranje karbokationa. Nastali karbokation djeluje kao Lewisova kiselina te napada drugu molekulu monomera/polimera. Pritom nastaje novi karbokation i započinje propagacija polimerizacije. Otapala za anionsku polimerizaciju (npr. trietilamin, dimetilformamid, tetrahidrofuran, izopropilamin, aceton, piridin, itd.) se podvrgavaju radiolizi kako bi se dobila Lewisova baza (donor elektrona) prikladna za anionski mehanizam, koji se odvija na suprotan način, stvaranjem karbaniona.<sup>45</sup>

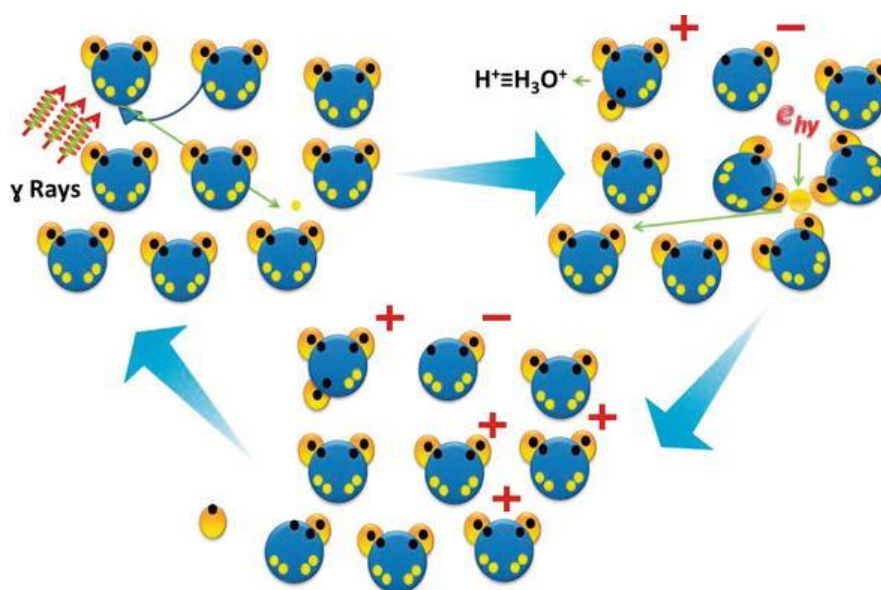
U radu je proučavana radikalska polimerizacija elaidinske kiseline. Mehanizam ove reakcije je pojašnjen u nastavku rada.

### 2.7.1. Radioliza vode

Radioliza vode je reakcija ionizacije molekula vode apsorpcijom ionizirajućeg zračenja. Ukratko se reakcija radiolize može prikazati kao:

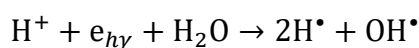
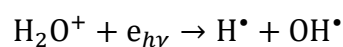
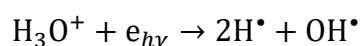
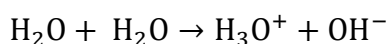


Na slici 15 je prikazan proces radiolize vode. Pod utjecajem ionizirajućeg zračenja, dolazi do izbacivanja elektrona ( $e_{hy}$ ) iz molekule vode. Zatim, reakcijom dvije molekule vode nastaju hidronijevi ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) i hidroksidni ( $\text{OH}^-$ ) ioni. Izbačeni elektron se okružuje molekulama vode, odnosno hidratizira. U sljedećem koraku, elektron pogađa jednu od molekula vode, pritom stvarajući radikale  $\text{H}^\bullet$  i  $\text{OH}^\bullet$ . Napuštanjem molekula vode koje su ga okruživale ostavlja ih u obliku pozitivno nabijenih molekula  $\text{H}_2\text{O}^+$ . Nakon završetka izlaganja ionizirajućem zračenju molekula vode se vraća se početno stanje.<sup>45</sup>



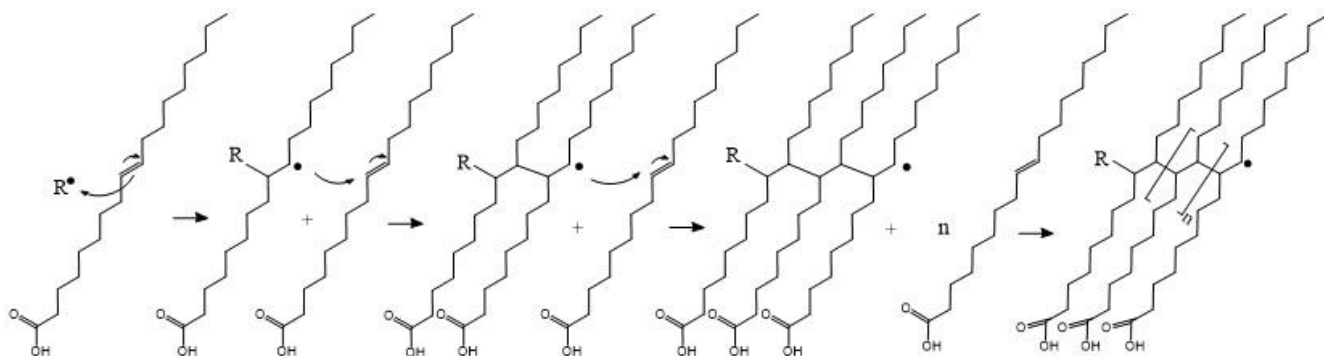
**Slika 15.** Ilustracija radiolize vode inducirane *gama* zračenjem.

Opisani postupak moguće je prikazati pomoću jednadžbi:



### 2.7.2. Polimerizacija elaidinske kiseline inducirana gama zračenjem

Provođenje polimerizacije ionizirajućim zračenjem može rezultirati umrežavanjem ili degradacijom početnih monomera/polimera. Na slici 16 predložen je radikalski mehanizam polimerizacije elaidinske kiseline u odsutnosti kisika.

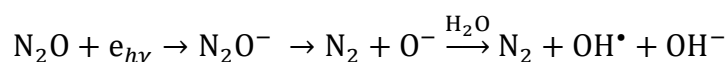


**Slika 16.** Radikalska polimerizacija - umrežavanje elaidinske kiseline.

Radikali nastali radiolizom vodenog medija ( $H^\bullet$  i  $OH^\bullet$ ) započinju inicijalnu reakciju. Nakon inicijacije, dolazi do brze rekombinacije između dva monomera, u reakciji koja se naziva reakcijom propagacije. Reakcija napreduje stvaranjem reaktivnih radikala na ugljikovom atomu,  $C^\bullet$ . Radikal  $OH^\bullet$  je glavna reaktivna vrsta, s obzirom da se  $H^\bullet$  radikali vrlo brzo rekombiniraju, stvarajući plinoviti vodik,  $H_2$ .

Prisutnost kisika i/ili zraka tijekom zračenja stvara slobodne radikale koji se često brzo pretvaraju u peroksidne radikale. Sudbina ovih radikala ovisi o prirodni ozračenog materijala te parametrima poput temperature, ukupne doze, brzine doze itd. U slučaju zračenja masnih kiselina očekuje se da će radikali sudjelovati u degradaciji masnih kiselina prije nego nastupi njihovo umrežavanje. Iz tog razloga je u radu uklanjan kisik prije zračenja. Također, prevelika energija zračenja rezultira degradacijom prevlake masne kiseline i pucanjem C-C veza.

Vodne otopine se često propuhuju dušikovim(I)oksidom, koji "hvata" hidratizirane elektrone i dovodi do formiranja hidroksilnog radikala. Na ovaj način dodatno je potaknut proces umrežavanja prevlake. Početni produkt reakcije,  $N_2O^-$ , ima prekratko vrijeme života te se brzo raspada na navedene produkte.<sup>45,46</sup>



### **3.EKSPERIMENTALNI DIO**

### 3.1. Priprema uzoraka bakra

U istraživanju su korišteni uzorci bakra visoke čistoće (99,9%), valjkastog oblika promjera 1,2 cm i visine oko 0,5 cm. Prije nanošenja zaštitne prevlake, uzorci su izbrušeni brusnim papirom gradacije 400, 800, 1500, 2500 i polirani s  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, veličine čestica 0,1  $\mu$ m. Nakon brušenja i poliranja, isprani su tekućom vodom iz slavine, zatim redestiliranom vodom i odmašćeni etanolom u ultrazvučnoj kupelji. Obrađivana je samo jedna strana uzoraka.

### 3.2. Nanošenje masne kiseline na površinu bakra

Korištena je elaidinska kiselina (EA) proizvođača Sigma-Aldrich Chemie GmbH. U radu nije zasebno istraživana utjecaj postupka nanošenja SAM-a na svojstva ozračene prevlake elaidinske kiseline. Na temelju prethodnih istraživanja je primijenjen sljedeći postupak:

- Uzorci bakra zagrijavani su 24 sati u peći na 80 ° C;
- Uzorci su uronjeni u EA koncentracije 10<sup>-2</sup> mol / L u etanolu, na 40 ° C tijekom 24 sata;
- Uzorci su obilno isprani etanolom da bi se uklonio višak molekula EA koje nisu u interakciji sa površinom, a zatim su sušeni 24 h u peći na 50 ° C.

Prema istraživanju, kratkotrajno zagrijavanje (do 24 sata) bakra na zraku pri temperaturama nižim od 100°C, dovodi do stvaranja sloja kuprita (Cu<sub>2</sub>O). Naknadno, izlaganjem otopini EA nastaje kompaktniji površinski sloj, jer SAM nastaje na sloju kuprita, a ne čistoj površini bakra.<sup>47</sup>

### 3.3. Zračenje uzoraka

Zračenje je provedeno u Laboratoriju za radijacijsku kemiju i dozimetriju, Zavoda za kemiju materijala, na Institutu Ruđer Bošković. Izvor zračenja je radioaktivni izotop <sup>60</sup>Co. Nakon površinske modifikacije, uzorci su izloženi ionizirajućem *gamma* zračenju pri različitim apsorbiranim dozama, s brzinom doze zračenja od 22 kGy<sup>-1</sup>. Zračenje je provedeno na sobnoj temperaturi, u tri različita medija: etanolu, vodi i na zraku. Korišten je 96 %-tni etanol i redestilirana voda. Uzorci su zračeni u zatvorenim bočicama od 50 mL. Prije ozračivanja, svi uzorci su propuhivani dušikom. Postupak koji je pokazao najbolja svojstva u vodi, odnosno koji je ozračen na 40 kGy u vodi je propuhan i dušikovim(I)oksidom, kako bi se proučio njegov utjecaj na umrežavanje elaidinske kiseline.



Temperaturna promjena nastala tijekom ozračivanja se može zanemariti (dozom od 25 kGy, s brzinom doze od 8,2 Gy/s dobivena je promjena temperature od  $2,4 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C/Gy}$ ). Za utvrđivanje apsorbirane doze koristili smo etanol-klorbenzen (ECB, 10% vol. klorobenzena u 96% etanolu) dozimetrijski sustav, prema normi ISO/ASTM 51538: 2017.20. U navedenom dozimetru kao posljedica ionizirajućeg zračenja dolazi do oslobađanja radiolitički formiranog klorovodika, izraženog kao omjer prinosa HCl i srednje energije isporučene u sustav ( $\text{mol (HCl) J}^{-1}$ ). Ova energija ionizirajućeg zračenja  $^{60}\text{Co}$  izmjerena u ECB-u, isporučuje se jednako i bakru i EA, ali budući da je apsorpcija energije bakra zanemariva, *gama* zračenje utječe samo na sloj masnih kiselina.

Uzorci ozračeni različitim dozama uspoređivani su s neozračenim uzorcima bakra, pripremljenim na jednak način, kako bi se usporedio utjecaj ionizirajućeg zračenja na umrežavanje/degradaciju samoorganizirajućih slojeva EA.

### 3.4. Provedba elektrokemijskih mjerenja

Elektrokemijska ispitivanja su provedena uz troelektrodni sustav u 150 ml korozijske otopine. Korozijska otopina u ovome radu je vodena otopina  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  koncentracije svakoga  $0,2 \text{ gL}^{-1}$ . Bakreni uzorci su postavljeni u držače za korozijska ispitivanja dizajnirane za prihvatanje cilindričnih uzoraka, tako da je obrađena strana uzorka izložena elektrolitu. Površina elektrode u kontaktu sa elektrolitom iznosila je  $0,5 \text{ cm}^2$ . Kao protuelektroda korištena je platina, a kao referentna zasićena kalomel elektroda (SCE). Svi potencijali navedeni u radu odnose se prema SCE potencijalu.

Elektrode su prije provedbe mjerenja uronjene u otopinu elektrolita u trajanju od 45 minuta, kako bi se postigla stabilizacija potencijala otvorenog kruga. Svako mjerenje provedeno je na najmanje četiri pripremljena uzorka bakra. Provedene su dvije elektrokemijske metode ispitivanja, metoda Tafelove ekstrapolacije i elektrokemijska impedancijska spektroskopija. Mjerenja su izvedena na *PalmSens4* potenciostatu/galvanostatu. Metoda Tafelove ekstrapolacije provedena je u rasponu potencijala  $\pm 150\text{mV}$  u odnosu na otvoreni strujni krug (OCP), brzinom polarizacije od  $0,166 \text{ mV/s}$ . EIS je provedena na korozijskom potencijalu,  $E_{\text{corr}}$  s rasponom frekvencija  $100 \text{ kHz} - 10 \text{ mHz}$  i amplitudom  $10 \text{ mV}$ . Elektrokemijska mjerenja provedena su na svim pripremljenim uzorcima.

### 3.5. Mjerenja kontaktnih kutova

Kontaktne kutovi su izmjereni pomoću goniometra *DataPhysics Contact Angle System OCA25*, na čistom bakru, neozračenim i ozračenim uzorcima, pripremljenim prema odabranim postupcima. Mjerenje se provodi pri atmosferskim uvjetima, kapljicom vode (volumen doziranja 0,2  $\mu\text{L}$ ). Za svaku vrstu uzorka je provedeno 9 mjerenja.

### 3.6. FTIR mjerenja

Snimanje FTIR spektra izvedeno je pomoću uređaja *Bruker Tensor II*, opremljenog ATR modulom za identifikaciju funkcionalnih skupina na površini uzorka. Snimanja su provedena na sobnoj temperaturi, u rasponu frekvencija 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ . Za svaku vrstu uzorka je snimljeno 5-10 spektara.

## **4.REZULTATI I RASPRAVA**

#### 4.1. Polarizacijska mjerenja i metoda Tafelove ekstrapolacije

Korozijski parametri dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije u korozivskoj otopini prikazani su u tablicama 1, 2 i 3. Poboljšanje učinkovitosti zaštite ( $\eta$ ) izračunato je na temelju jednadžbe (2.14). U tablici 1 prikazani su rezultati mjerenja uzoraka ozračenih u vodi propuhanoj s  $N_2$  i  $N_2O$ .

**Tablica 1.** Korozijski parametri dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije u korozivskoj otopini za neozračene i uzorke ozračene u vodi.

| $D$ , kGy             | $b_a$ , mVdec <sup>-1</sup> | $-b_c$ , mVdec <sup>-1</sup> | $E_{corr}$ , mV <sub>SCE</sub> | $j_{corr}$ , $\mu Acm^{-2}$ | $R$ , k $\Omega$ | $\eta$ , % |
|-----------------------|-----------------------------|------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|------------------|------------|
| 0                     | 41                          | 256                          | -6                             | $0,373 \pm 0,063$           | 87,79            | -          |
| <b>N<sub>2</sub></b>  |                             |                              |                                |                             |                  |            |
| 5                     | 46                          | 221                          | -9                             | $0,400 \pm 0,158$           | 88,51            | -          |
| 20                    | 47                          | 213                          | -5                             | $0,286 \pm 0,136$           | 92,36            | 23,3       |
| 30                    | 44                          | 183                          | 4                              | $0,264 \pm 0,188$           | 135,41           | 29,2       |
| 40                    | 43                          | 178                          | -1                             | $0,218 \pm 0,084$           | 154,22           | 41,6       |
| 50                    | 37                          | 170                          | 1                              | $0,248 \pm 0,088$           | 117,40           | 33,5       |
| 60                    | 30                          | 210                          | -4                             | $0,292 \pm 0,114$           | 82,00            | 21,7       |
| <b>N<sub>2</sub>O</b> |                             |                              |                                |                             |                  |            |
| 40                    | 41                          | 153                          | -1                             | $0,154 \pm 0,022$           | 189,90           | 58,7       |

Usporedbom dobivenih rezultata uzoraka ozračenih u vodi propuhanoj s  $N_2$  prikazanih u tablici 1, vidljivo je da doze 20-60 kGy pokazuju određeno povećanje učinkovitosti zaštite, odnosno smanjenje korozivske gustoće struje u odnosu na neozračeni uzorak sa nanesenim SAM-om elaidinske kiseline. Zračenjem dozom od 5 kGy zadržana su ista svojstva prevlake kao i kod neozračenog uzorka, čime zaključujemo da je primijenjena energija nedovoljna da potakne umrežavanje masnih kiselina na površini. Pritom, najmanju vrijednost korozivske struje te najveće vrijednosti otpora i poboljšanja zaštitnih svojstava pokazuju uzorci ozračeni sa 40 kGy. Dakle, pri 40 kGy dolazi do djelomičnog umrežavanja prevlake tj. nastaje kompaktniji sloj s boljim zaštitnim svojstvima. Daljnjim povećanjem doze do 60 kGy raste energija zračenja te dolazi do prezračivanja prevlake, odnosno počinje njezina degradacija, što uzrokuje povećanje korozivske struje, tj. smanjenje otpora i djelotvornosti inhibicije. Također, ispitan je utjecaj propuhivanja otopine s  $N_2O$ . Prema dobivenim rezultatima, propuhivanje dušikovim(I)oksidom dodatno pogoduje umrežavanju SAM-a elaidinske kiseline zbog efekta

"hvatanja" hidratiziranih elektrona te formiranja hidroksilnih radikala, koji dodatno potiču umrežavanje prevlake. Rezultati mjerenja ovih uzoraka pokazuju povećanje učinkovitosti i otpora te smanjenje vrijednosti korozijske struje u odnosu na otopinu propuhanu s N<sub>2</sub>.

U tablici 2 prikazani su rezultati mjerenja uzoraka ozračenih u etanolu propuhanom s N<sub>2</sub>.

**Tablica 2.** Korozijski parametri dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije u korozijskoj otopini za neozračene i uzorke ozračene u etanolu.

| <i>D</i> , kGy | <i>b<sub>a</sub></i> , mVdec <sup>-1</sup> | <i>-b<sub>c</sub></i> , mVdec <sup>-1</sup> | <i>E<sub>corr</sub></i> , mV <sub>SCE</sub> | <i>j<sub>corr</sub></i> , μAcm <sup>-2</sup> | <i>R</i> , kΩ |
|----------------|--|---|---|--|---------------|
| 0              | 41   | 256   | -6  | 0,373 ± 0,063                                | 87,79         |
| 0,5            | 44   | 232   | -12   | 0,400 ± 0,148                                | 86,44         |
| 1              | 42   | 227   | -7  | 0,398 ± 0,022                                | 76,94         |
| 1,5            | 45   | 230   | -13   | 0,422 ± 0,072                                | 78,23         |
| 2              | 39   | 240   | 9   | 0,460 ± 0,132                                | 74,76         |
| 3              | 42   | 216   | -11   | 0,428 ± 0,134                                | 76,90         |
| 5              | 42   | 207   | -9  | 0,574 ± 0,194                                | 55,52         |
| 20             | 91   | 171   | -36   | 0,885 ± 0,270                                | 65,93         |
| 40             | 43   | 181   | -12   | 0,414 ± 0,062                                | 92,37         |
| 60             | 50   | 207   | -15   | 0,442 ± 0,046                                | 81,98         |
| 110            | 39   | 215   | 16  | 0,602 ± 0,090                                | 50,76         |

Mjerenja u etanolu provedena su dozama zračenja između 0,5-110 kGy. Prema rezultatima prikazanim u tablici 2 vidljivo je da rezultati ne pokazuju pravilan pad niti rast vrijednosti korozijskih parametara. Najmanju vrijednost korozijske struje pokazuju neozračeni uzorci. Pri dozama manjim od 5 kGy se vrijednosti ne razlikuju značajno u usporedbi s neozračenim uzorkom pa pritom dolazi do blage degradacije SAM-a na površini bakra. Daljnjim povećanjem do 20 kGy korozijska struja značajno raste, što ukazuje na veći stupanj degradacije prevlake. Pri 40 i 60 kGy su vrijednosti korozijskih parametara slični kao za uzorke ozračene ispod 5 kGy, što ukazuje da ne dolazi u potpunosti do degradacije, dok se vjerojatno u isto vrijeme dio očuvanih molekula masne kiseline barem djelomično umrežava. Daljnjim povećanjem doze dolazi do rasta korozijske struje i pada otpora pa tako pri dozi od 110 kGy dolazi do potpune degradacije SAM-a.

U tablici 3 prikazana je usporedba korozijskih parametara dobivenih metodom Tafelove ekstrapolacije polarizacijskih mjerenja za neozračene uzorke i uzorke ozračene sa 110 kGy u zraku propuhanom s N<sub>2</sub>, kako bi se uklonio kisik.

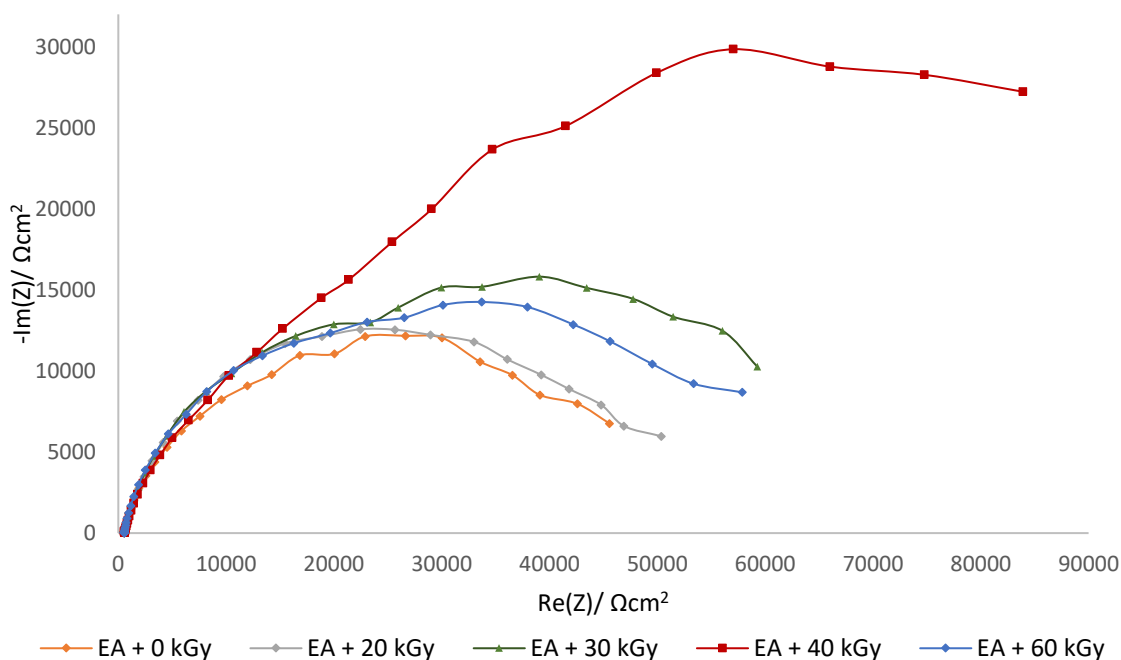
**Tablica 3.** Korozijski parametri dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije u korozijskoj otopini za neozračene i uzorke ozračene u zraku.

| <i>D</i> , kGy | <i>b<sub>a</sub></i> , mVdec <sup>-1</sup> | <i>-b<sub>c</sub></i> , mVdec <sup>-1</sup> | <i>E<sub>corr</sub></i> , mV <sub>SCE</sub> | <i>j<sub>corr</sub></i> , μAcm <sup>-2</sup> | <i>R</i> , kΩ | <i>η</i> , % |
|----------------|--|---|---|--|---------------|--------------|
| 0              | 41   | 256   | -6  | 0,373 ± 0,063                                | 87,79         | -            |
| 110 kGy, zrak  | 45   | 200   | -7  | 0,136 ± 0,014                                | 263,65        | 63,5         |

Prema dobivenim rezultatima prikazanim u tablici 3 zračenjem sa 110 kGy na zraku postižu se najoptimalnije vrijednosti korozijskih parametara i najveće poboljšanje učinkovitosti zaštite među svim ispitanim uzorcima. Možemo zaključiti da dolazi do najvećeg stupnja umrežavanja elaidinske kiseline te da nastala prevlaka pritom uzrokuje najveće smanjenje korozijske struje pružajući najveći otpor.

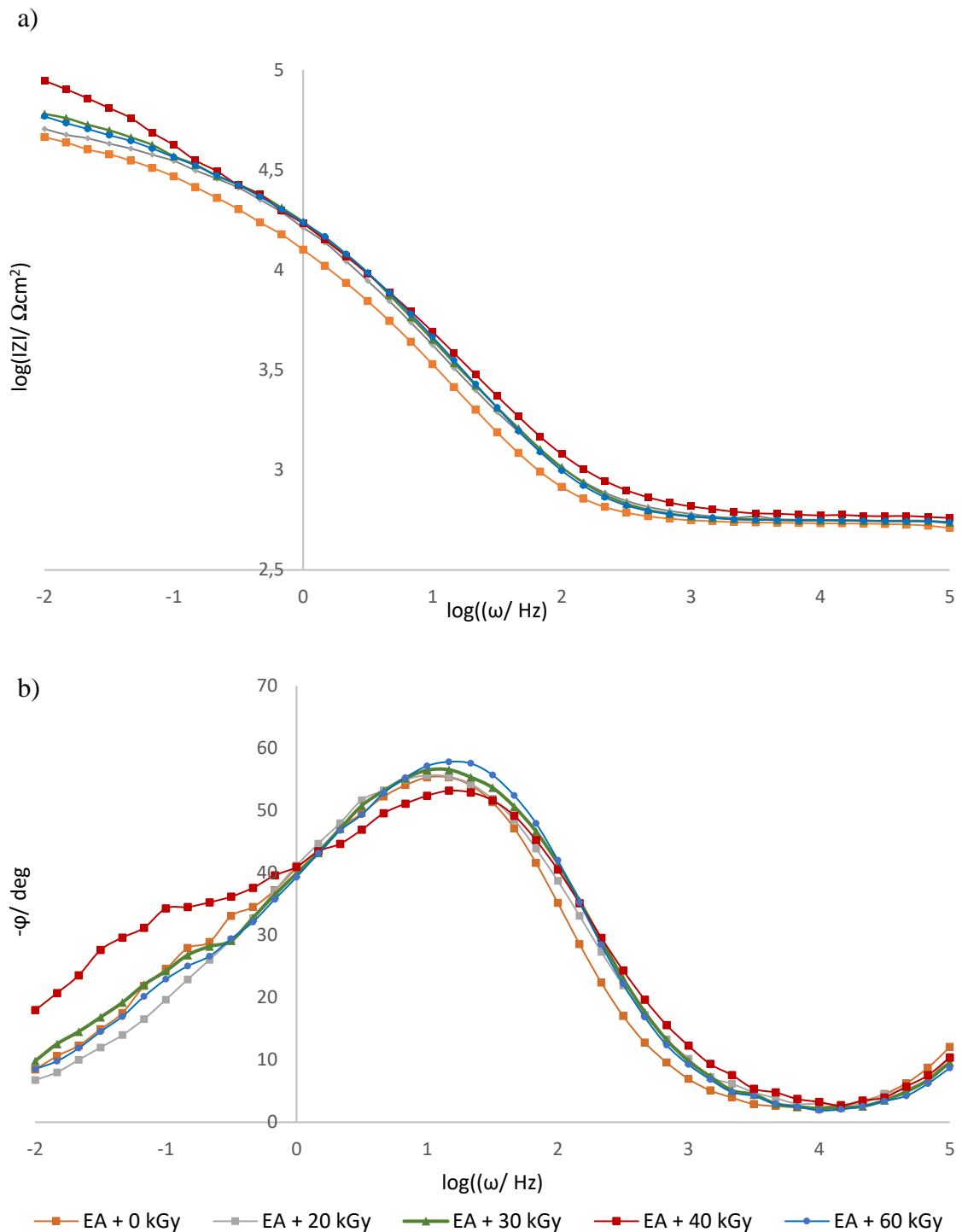
## 4.2. Mjerenja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije

Na slikama 17 i 18 prikazani su rezultati Nyquistovog i Bodeovih dijagrama za neozračene i uzorke ozračene sa 20, 30, 40 i 60 kGy u vodi propuhanoj s N<sub>2</sub>.



**Slika 17.** Nyquistov dijagram - usporedba rezultata dobivenih EIS-om za neozračene i uzorke ozračene u vodi propuhanoj s N<sub>2</sub>.

Prema Nyquistovom dijagramu prikazanom na slici 17, maksimalna vrijednost realne komponente otpora za neozračene uzorke sa nanesenim SAM-om elaidinske kiseline iznosi oko 46 kΩcm<sup>2</sup>, a imaginarne oko 12 kΩcm<sup>2</sup>. Za uzorke ozračene sa 20 kGy, maksimalna vrijednost realne komponente otpora iznosi oko 50 kΩcm<sup>2</sup>, a imaginarne oko 13 kΩcm<sup>2</sup>. Maksimalna vrijednost realne komponente otpora za uzorke ozračene sa 30 kGy iznosi oko 59 kΩcm<sup>2</sup>, a imaginarne oko 16 kΩcm<sup>2</sup>, dok za uzorke ozračene sa 60 kGy maksimalna vrijednost realne komponente otpora iznosi oko 58 kΩcm<sup>2</sup>, a imaginarne oko 14 kΩcm<sup>2</sup>. Najveće vrijednosti realne i imaginarne komponente otpora pokazuju uzorci ozračeni sa 40 kGy. Maksimalna vrijednost realne komponente otpora iznosi oko 84 kΩcm<sup>2</sup>, a imaginarne oko 30 kΩcm<sup>2</sup>.



**Slika 18.** Bodeovi dijagrami - usporedba rezultata dobivenih EIS-om za neozračene i uzorke ozračene u vodi propuhanoj s  $N_2$ .

Prema Bodeovom dijagramu na slici 18a, svi uzorci pokazuju smanjenje apsolutne impedancije s povećanjem frekvencije, što ukazuje na prisutnost kapacitivnog otpora u sustavu, obrnuto proporcionalnog frekvenciji. Maksimalna vrijednost apsolutne impedancije predstavlja zbroj svih otpora u sustavu, uključujući otpor elektrolita ( $R_\Omega$ ) i otpor prijelazu naboja ( $R_{ct}$ ).

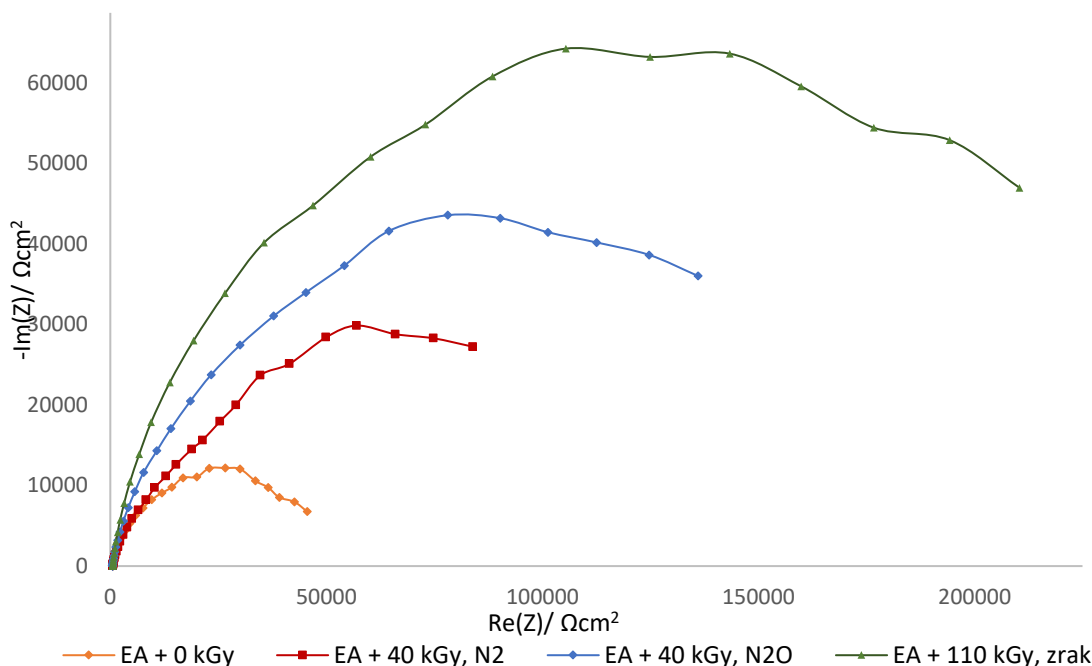


Otpor elektrolita se određuje aproksimacijom pravca s nagibom  $0^\circ$ , za najmanju vrijednost apsolutne impedancije i iznosi oko  $0,6 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  za neozračeni i ozračene uzorke prikazane na slici 18a. Maksimalna vrijednost apsolutne impedancije, očitana na Bodeovom dijagramu na slici 18a, za neozračene uzorke iznosi oko  $46 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ , za uzorke ozračene sa  $20 \text{ kGy}$  iznosi oko  $50 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ , za uzorke ozračene sa  $30 \text{ kGy}$  oko  $60 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ , dok za uzorke ozračene sa  $60 \text{ kGy}$  iznosi oko  $58 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ . Najveću vrijednost apsolutne impedancije od oko  $88 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  pokazuju uzorci ozračeni sa  $40 \text{ kGy}$ .

Ovisnost faznog kuta o frekvenciji, prikazana na Bodeovom dijagramu na slici 18b, za sve izmjerene uzorke sadrži po jedan maksimum pri nižim frekvencijama i minimum pri višim frekvencijama. Za neozračene uzorke se maksimum nalazi na faznom kutu oko  $55^\circ$ , a minimum pri oko  $2^\circ$ . Za uzorke ozračene sa  $20 \text{ kGy}$  se maksimum javlja pri faznom kutu oko  $56^\circ$ , a minimum pri oko  $3^\circ$ . Maksimum za uzorke ozračene sa  $30 \text{ kGy}$  se nalazi na faznom kutu oko  $57^\circ$ , a za uzorke ozračene sa  $60 \text{ kGy}$  na oko  $58^\circ$ , dok se minimum za obje doze nalazi pri faznom kutu oko  $2^\circ$ . Za uzorke ozračene sa  $40 \text{ kGy}$  se maksimum pojavljuje pri vrijednosti faznog kuta oko  $53^\circ$ , a minimum pri faznom kutu oko  $3^\circ$ .

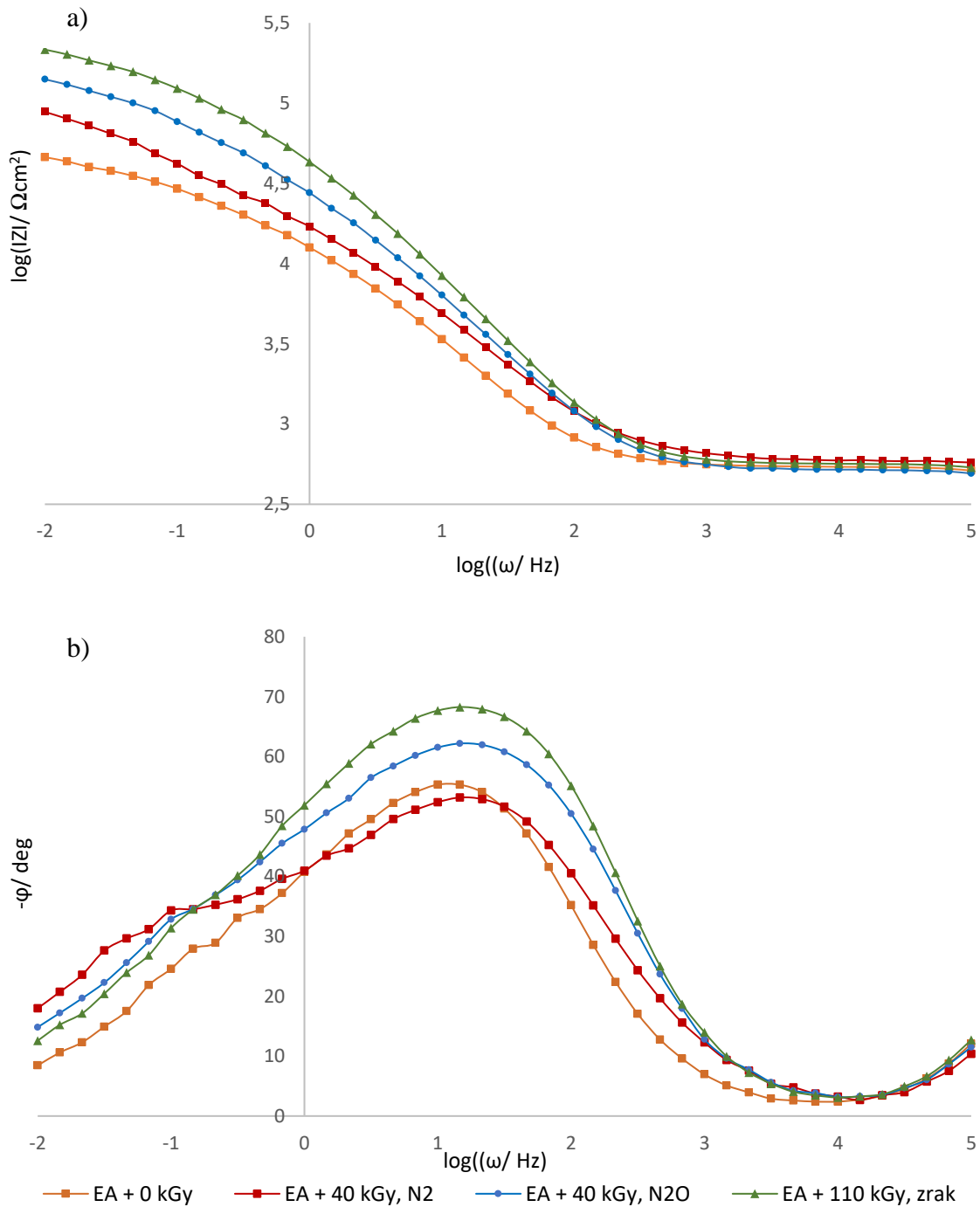
Usporedbom EIS rezultata mjerenja uzoraka ozračenih sa  $20, 30, 40$  i  $60 \text{ kGy}$  u vodi propuhanoj sa  $\text{N}_2$ , vidljivo je da dolazi do povećanja realne i imaginarne komponente (Nyquistov dijagram na slici 17) i apsolutne impedancije (Bodeov dijagram na slici 18a) u odnosu na neozračene uzorke. S obzirom da uzorci ozračeni sa  $40 \text{ kGy}$  imaju najveće vrijednosti otpora te najmanje vrijednosti struje prema metodi Tafelove ekstrapolacije, zaključuje se da je došlo do umrežavanja SAM-a elaidinske kiseline.

Na slikama 19 i 20 prikazani su Nyquistov i Bodeovi dijagrami za neozračene uzorke te odabrane ozračene uzorke. Prikazani su rezultati uzoraka ozračenih u vodi propuhanoj s  $N_2$  dozom od 40 kGy koja je pokazala najbolje rezultate, rezultati uzoraka ozračenih u vodi propuhanoj s  $N_2O$ , također ozračenju sa 40 kGy te rezultati uzoraka ozračenih sa 110 kGy u zraku propuhanom s  $N_2$ .



**Slika 19.** Nyquistov dijagram - usporedba rezultata dobivenih EIS-om za neozračene i odabrane uzorke ozračene u vodi i zraku.

Na Nyquistovom dijagramu prikazanom na slici 19 se uočava značajna razlika realne i imaginarnе komponente otpora za uzorke ozračene sa 110 kGy u odnosu na druge izmjerene uzorke. Maksimalna vrijednost realne komponente otpora iznosi oko  $210\text{ k}\Omega\text{cm}^2$ , a imaginarnе oko  $64\text{ k}\Omega\text{cm}^2$ . Povećanje otpora sugerira da je došlo do umrežavanja prevlaka SAM-a elaidinske kiseline i nastanka kompaktnog sloja sa dobrim zaštitnim svojstvima. Za uzorke ozračene sa 40 kGy u vodi propuhanoj s  $N_2O$  maksimalna vrijednost realne komponente otpora iznosi oko  $136\text{ k}\Omega\text{cm}^2$ , a imaginarnе oko  $44\text{ k}\Omega\text{cm}^2$ , što je više u odnosu na uzorke ozračene istom dozom u istom mediju propuhanom s  $N_2$ . Dakle, kao što je prethodno navedeno, rezultati potvrđuju da propuhivanje otopine s  $N_2O$  dovodi do boljeg umrežavanja SAM-a elaidinske kiseline.



**Slika 20.** Bodeovi dijagrami - usporedba rezultata dobivenih EIS-om za neozračene i odabrane uzorke ozračene u vodi i zraku.

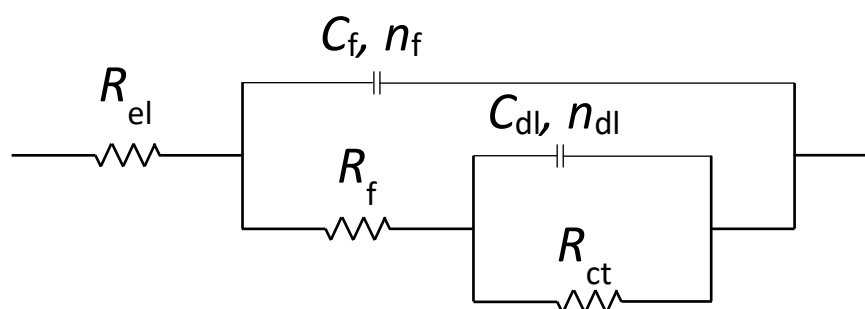
Na Bodeovom dijagramu prikazanom na slici 20a, kod svih izmjerenih uzoraka dolazi do pada apsolutne impedancije sa povećanjem frekvencije, što ukazuje na prisutnost kapacitivnog otpora u sustavu. Maksimalna vrijednost apsolutne impedancije za uzorke ozračene sa 110 kGy iznosi oko  $216 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ , što odgovara najvećoj vrijednosti apsolutne impedancije izmjerene kod svih ispitanih uzoraka. Za uzorke ozračene sa 40 kGy u vodi

propuhanoj s  $N_2O$  maksimalna vrijednost apsolutne impedancije iznosi oko  $141 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  i veća je u odnosu na uzorke ozračene istom dozom u istom mediju propuhanom s  $N_2$ . Otpor elektrolita za sve uzorke prikazane na slici 20a iznosi oko  $0,6 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ .

Ovisnost faznog kuta o frekvenciji, prikazana na Bodeovom dijagramu na slici 20b, za sve izmjerene uzorke sadrži po jedan maksimum pri nižim i minimum pri višim frekvencijama. Za uzorke ozračene sa  $110 \text{ kGy}$  se maksimum pojavljuje pri vrijednosti faznog kuta oko  $68^\circ$ , dok se za uzorke ozračene sa  $40 \text{ kGy}$  u vodi propuhanoj s  $N_2O$  nalazi pri vrijednosti faznog kuta oko  $62^\circ$ . Minimum se za obje doze nalazi pri vrijednosti oko  $3^\circ$ .

Za sve izmjerene uzorke prikazane na Nyquistovom i Bodeovim dijagramima na slikama 19 i 20, dolazi do povećanja realne i imaginarnе komponente otpora te vrijednosti apsolutne impedancije u odnosu na neozračene uzorke. Vrijednosti maksimuma faznog kuta, prikazanih na Bodeovom dijagramu 20b, sadrže značajnu vrijednost kapacitivnog otpora. Za uzorke ozračene pri  $110 \text{ kGy}$  fazni kut dostiže najveću vrijednost i iznosi  $68^\circ$ , što ukazuje na najveću vrijednost kapacitivnog otpora u sustavu. Rezultati dobiveni EIS-om potvrđeni su i metodom Tafelove ekstrapolacije.

Rezultati EIS-e odabranih uzoraka prikazanih u tablici 4, predloženi su pomoću ekvivalentnog strujnog kruga prikazanog na slici 21.



**Slika 21.** Ekvivalentni strujni krug korišten pri mjerenju neozračenih i odabranih ozračenih uzoraka (tablica 4).

$R_{el}$  predstavlja otpor elektrolita i spojen je na dva  $R$ - $C$  kruga tj. dvije kapacitivne petlje. Prvi  $R$ - $C$  krug predstavlja dielektrična svojstva filma koji prekriva površinu bakra i sadrži dva elementa: otpor filma ( $R_f$ ) i kapacitet filma ( $C_f$ ). Drugi  $R$ - $C$  krug se odnosi na elektrokemijsku reakciju na površini bakra i sastoji se od otpora prijenosu naboja ( $R_{ct}$ ) i kapaciteta dvosloja ( $C_{dl}$ ) formiranog na granici faza metal-elektrolit.

U tablici 4 su navedene izračunate vrijednosti pojedinih elemenata strujnog kruga prikazanog na slici 21, dobivene regresijskom analizom u programu *ZSimpWin*, za neozračene i uzorke ozračene u vodi propuhanoj s  $N_2$  i  $N_2O$  te u zraku propuhanoj s  $N_2$ .

**Tablica 4.** Prikaz izračunatih vrijednosti za pojedine elemente strujnog kruga prikazanog na slici 21.

| $D$ , kGy                   | $C_{dl}$ , mFcm <sup>-2</sup> | $n_{dl}$ | $R_{ct}$ , kΩcm <sup>2</sup> | $C_f$ , mFcm <sup>-2</sup> | $n_f$ | $R_f$ , kΩcm <sup>2</sup> |
|-----------------------------|-------------------------------|----------|------------------------------|----------------------------|-------|---------------------------|
| <b>Voda, N<sub>2</sub></b>  |                               |          |                              |                            |       |                           |
| 0                           | 5,979                         | 0,81     | 12,9                         | 45,59                      | 0,60  | 36,6                      |
| <b>20</b>                   | 6,476                         | 0,78     | 26,6                         | 63,34                      | 0,60  | 25,9                      |
| 30                          | 5,195                         | 0,80     | 24,1                         | 66,23                      | 0,62  | 44,3                      |
| 40                          | 5,067                         | 0,76     | 22,6                         | 60,26                      | 0,63  | 94,7                      |
| 60                          | 5,418                         | 0,80     | 24,1                         | 67,92                      | 0,69  | 34,2                      |
| <b>Voda, N<sub>2</sub>O</b> |                               |          |                              |                            |       |                           |
| 40                          | 2,904                         | 0,85     | 23,8                         | 22,51                      | 0,52  | 160,5                     |
| <b>Zrak, N<sub>2</sub></b>  |                               |          |                              |                            |       |                           |
| 110                         | 4,037                         | 0,80     | 132,2                        | 36,71                      | 0,83  | 99,6                      |

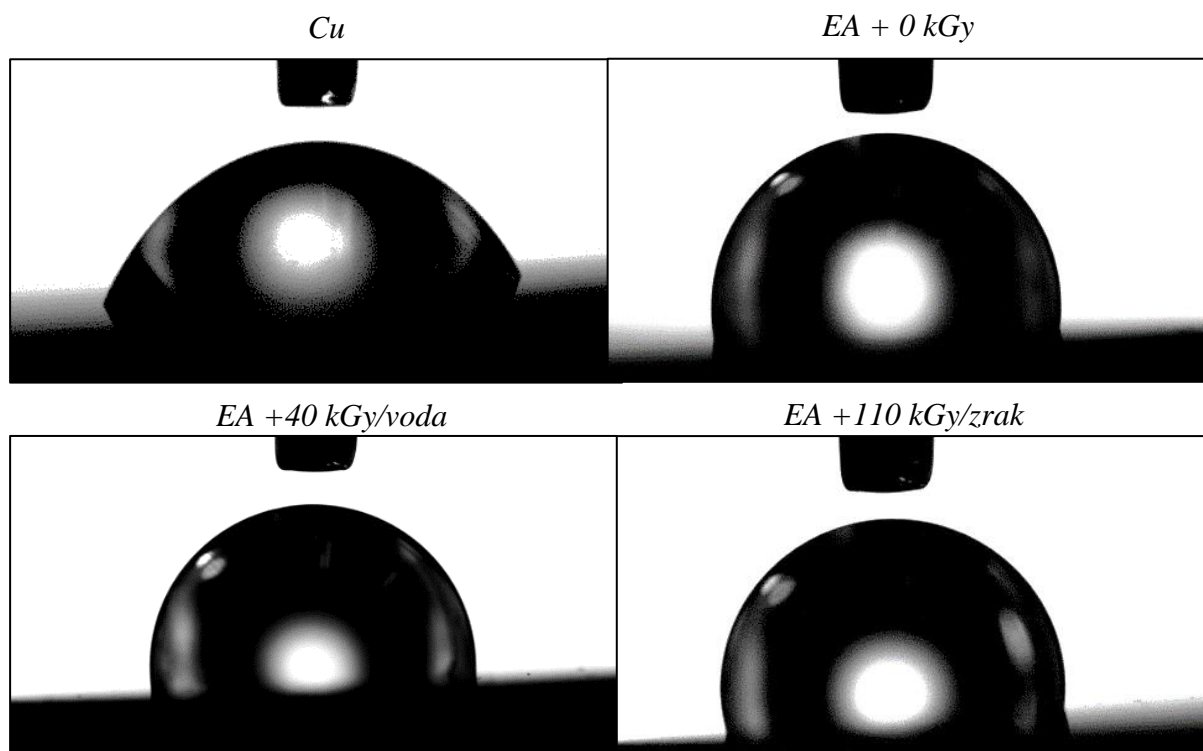
$R_{ct}$ - $C_{dl}$  krug se odnosi na elektrokemijsku reakciju na površini bakra. Neozračeni uzorak ima vrijednost otpora od  $12,9 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  što ukazuje na relativno slabu otpornost prema koroziji u usporedbi sa ozračenim uzorcima. Nakon zračenja u svim slučajevima raste otpor prijenosu naboja. Kod svih uzoraka ozračenih u vodi on je približno udvostručen u odnosu na neozračeni uzorak, dok kod uzorka koji je umrežavan u zraku njegova vrijednost raste za jedan red veličine u odnosu na neozračeni uzorak.

$R_f$ - $C_f$  krug predstavlja dielektrična svojstva filma koji prekriva površinu bakra. Neozračeni film ima otpor od  $36,6 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ . Nakon zračenja sa dozom koja se pokazala nedovoljnom za umrežavanje sloja masnih kiselina ( $20 \text{ kGy}$ ) otpor filma se prvo smanji na vrijednost od  $25,9 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  da bi ponovo počeo rasti s povećanjem doze. Inicijalni pad otpora ukazuje na to da su počele pucati dvostruke veze u molekulama elaidinske kiseline, no njihovo umrežavanje nije dovoljno da bi porastao stupanj zaštite bakra. Najveći porast otpora među uzorcima ozračenim u vodi propuhanoj s  $\text{N}_2$  se postiže zračenjem sa  $40 \text{ kGy}$ ,  $94,7 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ . Propuhivanjem vode s  $\text{N}_2\text{O}$  i zračenjem sa  $40 \text{ kGy}$  otpor filma raste čak četverostruko u odnosu na neozračene uzorke. Uzorci ozračeni na zraku pokazuju trostruko povećanje otpora u odnosu na neozračene uzorke,  $160,5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ . Kapaciteti filma za uzorke ozračene u vodi propuhanoj s  $\text{N}_2$  pokazuju porast nakon zračenja i međusobno su približni. Ovaj porast je neočekivan pošto porast kapaciteta obično ukazuje na smanjenje otpornosti filma prema koroziji. Prilikom zračenja dolazi do pucanja dvostrukih veza i degradiranja masnih kiselina prisutnih na površini čime nastaje veći broj reaktivnih čestica, a time dolazi i do rasta kapaciteta. Smanjeni kapacitet kod uzoraka ozračenih propuhivanjem s  $\text{N}_2\text{O}$  također ukazuje na to da je došlo do uspješnijeg umrežavanja u usporedbi sa uzorcima propuhanim s  $\text{N}_2$ .

Vrijednosti koeficijenata  $n_f$  su kod neozračenih uzoraka kao i kod uzoraka zračenih u vodi niže ( $0,52$ - $0,69$ ) u odnosu na uzorke zračene u zraku ( $0,83$ ). Niže vrijednosti bliže  $0,50$  ukazuju na prisutnost difuzije koja je značajno smanjena nakon zračenja u zraku.

### 4.3. Ispitivanje površinskih svojstava – mjerenje kontaktnog kuta

Mjerenja kontaktnih kutova provedena su s ciljem usporedbe hidrofobnih svojstava površine čistog bakra, neozračenog uzorka bakra s nanesenim SAM-om EA te uzoraka ozračenih sa 40 kGy (N<sub>2</sub> u vodi) i 110 kGy (N<sub>2</sub> na zraku). Dobiveni rezultati prikazani su na slici 22 i u tablici 5.



**Slika 22.** Kontaktne kutovi čistog bakra, neozračenih uzoraka (EA + 0 kGy) i uzoraka ozračenih u vodi i zraku (EA + 40 kGy/voda, EA + 110 kGy/zrak).

**Tablica 5.** Vrijednosti kontaktnih kutova.

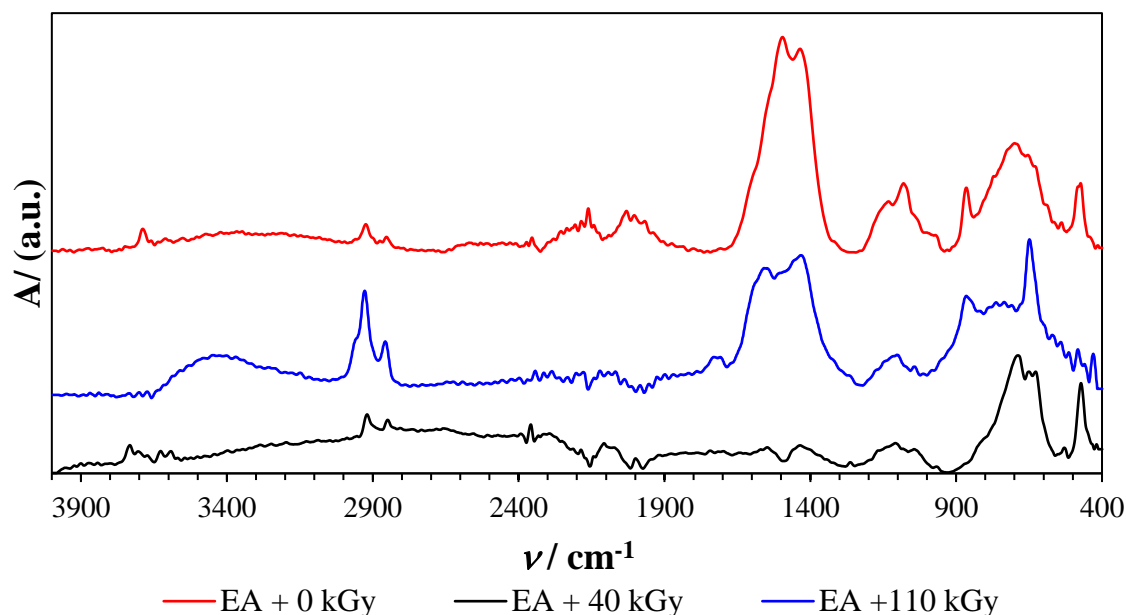
| Uzorak                               | Kontaktne kut, ° |
|--------------------------------------|------------------|
| Cu                                   | 49 ± 13          |
| EA + 0 kGy                           | 96 ± 7           |
| EA + 40 kGy (voda, N <sub>2</sub> )  | 95 ± 12          |
| EA + 110 kGy (zrak, N <sub>2</sub> ) | 97 ± 6           |

Prema dobivenim rezultatima prikazanim na slici 22 i u tablici 5, vidljivo je da se nakon nanošenja SAM-a EA na površinu bakra kontaktni kut povećava, što ukazuje na rast hidrofobnosti. Povećanje hidrofobnosti tj. kontaktnog kuta dokazuje prisutnost organskog korozijskog inhibitora tj. SAM-a elaidinske kiseline na površini bakra. Za čisti bakar on iznosi  $49^\circ$ , dok u prisutnosti SAM-a EA iznosi  $96^\circ$ , odnosno  $95^\circ$  i  $97^\circ$  nakon izlaganja *gamma* zračenju. Vrijednosti kontaktnih kutova se nisu značajno promijenile nakon zračenja, što ukazuje da su nakon zračenja očuvane strukture masnih kiselina na površini bakra i da su njihova hidrofobna svojstva i dalje postojana.



#### 4.4. FTIR analiza

FTIR spektri snimljeni su kako bi se razjasnili i/ili potvrdili rezultati dobiveni elektrokemijskim metodama. Snimanja su provedena na neozračenim uzorcima i uzorcima ozračenim sa 40 kGy (N<sub>2</sub> u vodi) i 110 kGy (N<sub>2</sub> na zraku). Na slici 23 su prikazani dobiveni spektri.



**Slika 23.** FTIR spektri snimljeni na 3 različita uzorka.

Pikovi na valnim duljinama 2927 cm<sup>-1</sup> i 2856 cm<sup>-1</sup> vidljivi na svakom od prikazanih spektara, predstavljaju istezanje simetričnih i asimetričnih metilnih C-H veza, što dokazuje postojanje uređenog alifatskog monosloja s *trans* konfiguracijom. Prisutnost alifatskih lanaca na površini bakra dokazuje da je na formiran SAM elaidinske kiseline na površini bakra. S obzirom da su navedeni pikovi prisutni na svim spektrima, sloj je prisutan na površini i nakon izlaganja gama zračenju, što potvrđuje postojanost hidrofobnosti površine utvrđene mjerenjem kontaktnih kutova. Raspon od 600–900 cm<sup>-1</sup> odgovara vibracijama istezanja veze metal-oksida (Cu-O), pritom vrh na 649 cm<sup>-1</sup> odgovara ovom istezanju.<sup>48</sup> Pikovi u regijama 1470-1390 cm<sup>-1</sup> i 1635-1550 cm<sup>-1</sup> predstavljaju asimetrično i simetrično istezanje karboksilatne skupine (COO<sup>-</sup>). Prisutnost C=C veze, koja bi trebala nestati nakon zračenja ukoliko je došlo do umrežavanja, može se očitovati pikom na oko 966 cm<sup>-1</sup>. Takav pik se ne uočava na spektrima ozračenih uzoraka, dok se na spektru neozračenog uzorka može uočiti prisutnost jako malenog pika.

## **5.ZAKLJUČAK**

U radu je proučavan utjecaj *gama* zračenja na samoorganizirajući monosloj (SAM) elaidinske kiseline na površini bakra. Za određivanje korozijskih parametara i elektrokemijske kinetike korištene su elektrokemijske metode (metoda Tafelove ekstrapolacije i elektrokemijska impedancijska spektroskopija). Površinska karakterizacija provedena je metodom mjerenja kontaktnog kuta i FTIR analizom.

Prema rezultatima dobivenim elektrokemijskim metodama utvrđeno je da *gama* zračenje u određenim medijima i dozama poboljšava svojstva SAM-a elaidinske kiseline, poticanjem umrežavanja prevlake. Na temelju rezultata dobivenih metodom Tafelove ekstrapolacije, moguće je zaključiti da zračenjem u vodi propuhanoj s N<sub>2</sub> pri dozama od 20-60 kGy se postiže povećanje zaštitne učinkovitosti. Pritom je najveće poboljšanje svojstava postignuto pri 40 kGy i iznosi 41,6 %. Propuhivanjem vode s N<sub>2</sub>O i zračenjem sa 40 kGy se SAM elaidinske kiseline dodatno umrežava i postiže se još veća učinkovitost zaštite, 58,7 %. Uzorci su zračeni i u etanolu dozama od 0,5-110 kGy, međutim ni pri jednoj dozi nije došlo do poboljšanja zaštitnih svojstava. Svi uzorci ozračeni u etanolu imali su više vrijednosti korozijske struje u usporedbi s neozračenim uzorcima, što sugerira da je došlo do potpune ili djelomične degradacije prevlake. Najučinkovitiju korozijsku zaštitu i najveći stupanj umrežavanja prevlake postiže se zračenjem sa 110 kGy u zraku propuhanom s N<sub>2</sub>. Učinkovitost zaštite pritom iznosi 63,5 %.

Navedeni rezultati potvrđeni su metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Prema EIS rezultatima otpor filma odnosno SAM-a elaidinske kiseline raste zračenjem uzoraka, dakle dolazi do poboljšanja zaštitnih svojstava i djelomične ili potpune polimerizacije. Pritom su najveći otpori postignuti za uzorke ozračene sa 40 kGy u vodi te 110 kGy u zraku.

Mjerenja kontaktnog kuta pokazala su da prisutnost EA na površini bakra dovodi do porasta kontaktnog kuta odnosno hidrofobnih svojstava površine. Vrijednosti kutova nakon izlaganja zračenju od 40 kGy (N<sub>2</sub> u vodi) i 110 kGy (N<sub>2</sub> na zraku) su približno jednake neozračenim uzorcima sa prisutnim SAM-om, što ukazuje na očuvanje strukture i svojstava prevlake.

Na temelju rezultata FTIR analize, očitavanjem karakterističnih pikova na spektru, potvrđena je prisutnost SAM-a EA na površini bakra i nakon izlaganja zračenju od 40 kGy (N<sub>2</sub> u vodi) i 110 kGy (N<sub>2</sub> na zraku).

## **6.LITERATURA**

1. Rickett, B.I., Payer, J.H., Composition of Copper Tarnish Products Formed in Moist Air with Trace Levels of Pollutant Gas: Hydrogen Sulfide and Sulfur Dioxide/Hydrogen Sulfide, *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (1995) 3723–3728.
2. Günter J., *Copper: Its Trade, Manufacture, Use, and Environmental Status*, ASM International, (1999) 141–192, 331–375.
3. Waide P., Brunner C.U., Energy-efficiency policy opportunities for electric motor-driven systems, International Energy Agency, Working Paper in the Energy Efficiency Series (2011).
4. Copper Alliance, *Copper: Properties and Applications*.  
<https://copperalliance.org.uk/knowledge-base/education/education-resources/copper-properties-applications/> (Pristupljeno: 22.05.2021).
5. Seale W., *The role of copper, brass, and bronze in architecture and design*; Metal Architecture, Copper Development Association, New York (2007).
6. Edding M., Flores H., Miranda C., *Experimental Usage of Copper-Nickel Alloy Mesh in Mariculture. Part 1: Feasibility of usage in a temperate zone; Part 2: Demonstration of usage in a cold zone; Final report to the International Copper Association Ltd.*, (1995).
7. Copper Alliance, *Copper Alloys in Aquaculture*.  
<http://copperalliance.org.uk/knowledge-base/education/education-resources/copper-alloys-aquaculture/> (Pristupljeno: 22.05.2021).
8. Copper Alliance, *Copper Recycling and sustainability*.  
<http://copperalliance.org.uk/knowledge-base/education/education-resources/copper-recycling-sustainability-1/> (Pristupljeno: 22.05.2021).
9. European Federation of Corrosion. <http://www.efcweb.org/> (Pristupljeno: 15.05.2021).
10. Metikoš-Huković M., *Elektrokemija*, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (2000).
11. Pustaj G., *Istraživanje korozije čelika u naftnoj industriji i njihova zaštita ekstraktom lista masline*, Doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (2014).
12. Brett C. M. A., Brett A. M. O.: *Electrochemistry Principles, Methods and Applications*, Oxford University Press, New York (2004).
13. Sastri V. S., *Corrosion Inhibitors – Principles and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1998).
14. Lopez D. A., Perez T., Simison S. N.: *Material and Design*, 24 (2003) 561.

15. Ulman, A., Formation and Structure of Self – Assembled Monolayers, *Chem. Rev.*, 96 (1996) 1533 – 1554.
16. Felhősi I., Telegdi J., Pálincás G., Kálmán E., Kinetics of self-assembled layer formation on iron. *Electrochimica Acta*, 47 (13-14) (2002) 2335–2340.
17. Jennings G. K., Munro J.C., Yong T.H., Laibinis P.E., Effect of chain length on the protection of copper by n-alkanethiols, *Langmuir*, Vol. 14 21 (1998) 6130–6139.
18. Ulman A., *Chem. Rev.* 96 (1996) 1533.
19. Neves R. S., Silva D. P., Motheo A. J., Corrosion protection of AA7075 Aluminium Alloy by Trimethoxy-Silanes Self-Assembled Monolayers, *ISRN Electrochemistry*, Vol. 20 13 (2013) 1-9.
20. Jennings, G. K., Munro, J. C., Yong, T. H., Laibinis, P. E., Effect of chain length on the protection of copper by n-alkanethiols, *Langmuir*, vol. 14, 21 (1998) 6130–6139.
21. Amar, H., Benzakour, J., Derja, A., Villemin, D., Moreau, B., Braisaz, T., Tounsi, A. Synergistic corrosion inhibition of Armco iron in sodium chloride by piperidin-1-ylphosphonic acid–Zn<sup>2+</sup> system, *Corrosion Science*, 50 (2008) 124-130.
22. 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.
23. Antonijević M.M., Petrović M.B., Copper Corrosion Inhibitors. A review, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3 (2008) 1-28.
24. Harp E. F., Evereth H. Pryde, The American Oil Chemists Society, Champaign, Illinois (1979) str. 616.
25. K. Marušić, Z. Hajdari, and H. Otmačić Ćurković, *Acta Chim. Slov.*, 61 (2014) 328.
26. Tardy, A., Morio, B., Chardigny, J. M., Malpuech-Brugère, C. Ruminant and industrial sources of trans-fat and cardiovascular and diabetic diseases, *Nutrition Research Reviews*. 24 (1) (2011) 111–7.
27. Alonso L, Fontecha J, Lozada L, Fraga MJ, Juárez M Fatty acid composition of caprine milk: major, branched-chain, and trans fatty acids, *J. Dairy Sci.* 82 (5) (1999) 878–84.
28. William Stillwell, *Membranes and Human Health. An Introduction to Biological Membranes*, Elsevier Science, Oxford (2016).
29. Martinez S., *Korozijnska stabilnost materijala*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (2017).
30. C. M. A. Brett, A. M. O. Brett: *Electrochemistry Principles, Methods and Applications*, Oxford University Press, New York (2004).

31. Ramachandran R., Nosonovsky M., Coupling of surface energy with electric potential makes superhydrophobic surfaces corrosion-resistant, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 24988-24997.
32. Y. Li, S.-M. Chen, M.A. Ali, F.M.A. AlHemaid, Biosynthesis and electrochemical characterization of silver nanoparticles from leaf extract of *Adenium obesum* and its application to antibacterial effect, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 2691–2701.
33. Mirabella F. M., Jr., *Practical Spectroscopy Series; Internal reflection spectroscopy: Theory and applications*, Marcel Dekker, Inc.; Marcel Dekker, Inc., 1993, 17-52.
34. Marmur, *Soft contact: Measurement and interpretation of contact angles*, *Soft Matter* 2 (2006) 12.
35. Kwan-Hoong Ng (20–22 October 2003). *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*.
36. Woodside, G., *Environmental, Safety, and Health Engineering*, US: John Wiley & Sons. (1997) str. 476.
37. Encyclopedia Britannica, Alpha Particle. <https://www.britannica.com/science/alpha-particle> (Pristupljeno: 21.05.2021).
38. M. F. L'Annunziata, *Radioactivity*, Elsevier Science B.V., Oxford (2007) str. 71-84.
39. M. F. L'Annunziata, *Radioactivity (2nd Edition)*, Elsevier Science B.V., Oxford (2016) str. 167-201.
40. L'Annunziata, Michael F., *Radioactivity: introduction and history*, Elsevier Science, Oxford (2007) str. 187.-196.
41. 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
42. Hrvatska enciklopedija, <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=16088>, (Pristupljeno: 22. Svibnja 2020).
43. Hrvatska enciklopedija, <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=3443>, (Pristupljeno: 22. Svibnja 2020).
44. Veterinarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu. [www.radiobiologija.vef.unizg.hr](http://www.radiobiologija.vef.unizg.hr) (Pristupljeno: 22. Svibnja 2020).

45. M. M. Ghobashy, Ionizing Radiation-Induced Polymerization, 2018., str. 114-125.
46. J. W. T. Spinks, R. J. Woods, Introduction to Radiation Chemistry, 1990., str. 284.
47. E. Touze, C. Cougnon, Electrochim. Acta, 262, 206 (2018).
48. P. Chand, S. Manisha, and P. Kumar, Optik, 156, 743 (2018).