

Priprema umjetne patine na bronci i njena modifikacija fosfonskim kiselinama

Miličević, Nikolina

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:149:814639>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Nikolina Miličević

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Nikolina Miličević

PRIPREMA UMJETNE PATINE NA BRONCI I NJENA
MODIFIKACIJA FOSFONSKIM KISELINAMA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Čurković

Zagreb, rujan 2017.

*Ovaj rad je izrađen na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu,
Zavod za elektrokemiju pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Helene Otmačić Ćurković akademske
godine 2016./2017.*

Posebne zahvale izv. prof. dr. sc. Heleni Otmačić Ćurković, mojoj mentorici, na nesebičnoj i stručnoj pomoći, savjetima, podršci, prenesenom znanju i usmjeravanju te brojnim korisnim diskusijama i dobronamjernim sugestijama. Hvala joj na strpljivosti, razumijevanju i podršci tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Veliko hvala želim uputiti i Ekatarini Kristan Mioč, mag. ing. cheming te Dajani Mikić, mag. appl. chem bez čije bi pomoći i beskonačnog strpljenja ovaj rad bilo teže realizirati. Također im želim zahvaliti na pomoći pri snimanju eksperimentalnih rezultata te pri izradi eksperimentalnog dijela rada kao i na svim dobronamjernim savjetima, raspravama i sugestijama koje su mi uvelike pomogle pri izradi rada.

Zahvaljujem se i svim ostalim djelatnicima Zavoda za elektrokemiju na velikom strpljenju, suradnji i ugodnom boravku na Zavodu.

Također, od srca se zahvaljujem i svim svojim prijateljima i kolegama koji su mi bili velika podrška tijekom studiranja i bez kojih ovo studiranje ne bi bilo isto. Hvala im na pruženoj pomoći i zabavnijem studiranju. Posebno se zahvaljujem svojoj kolegici Evelini na pruženoj pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela rada.

Veliko hvala i mojoj obitelji na ljubavi, nesebičnoj podršci, razumijevanju, strpljivosti i neizmjernej vjeri u moj uspjeh. Hvala Vam što ste mi bili oslonac kada mi je bilo najteže.

Hvala Vam svima!

SAŽETAK

Umjetnička djela i kulturna baština od bronce, izloženi su svakodnevnim onečišćenjima prisutnim u otvorenoj ili zatvorenoj atmosferi. S obzirom na to, oni su podložni korozijskim procesima koji mogu dovesti do promjena u njihovom izgledu i stabilnosti te do kroničnog propadanja materijala koji zatim uzrokuju materijalne troškove popravka ili zamjene. Takvi objekti su stoga često prekriveni patinom, koja ima estetsku i/ili povijesnu vrijednost. Patina na brončanim skulpturama štiti osnovni metal te poboljšava estetiku samog umjetničkog predmeta.

Jedna od mogućnosti zaštite brončanih površina je modifikacija površine tankim filmom organskih molekula.

Cilj ovog rada bio je ispitati mogućnost zaštite patinirane bronce od korozije uzrokovane kiselim kišama, primjenom samoorganizirajućih monoslojeva dugolančanih fosfonskih kiselina. Ispitivanja su provedena u otopini koja simulira kiselu kišu pri pH 5. Uspoređivana su svojstva netretiranih i tretiranih površina pri različitim uvjetima koji utječu na formiranje samoorganizirajućeg monosloja i različitim metodama nanošenja zaštite.

Zaštitno djelovanje dobivenih tankih filmova potvrđeno je elektrokemijskim ispitivanjima, metodama linearne polarizacije te elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Kako bi se dobile kvalitativne i kvantitativne informacije o dobivenom zaštitnom sloju, također se provela analiza Fourier transformacijskom infracrvenom spektroskopijom. S obzirom na dobivene rezultate, potvrđeno je postojanje i djelotvornost zaštitnog filma 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline na patiniranoj bronci stupanj i trajnost dobivene zaštite značajno ovise o uvjetima i načinu pripreme zaštitnog filma.

KLJUČNE RIJEČI: Brončani spomenici, patina, kisela kiša, samoorganizirajući monoslojevi, fosfonska kiselina

ABSTRACT

Bronze art works and cultural heritage are exposed to everyday pollution present in outdoor or indoor atmosphere. Because of that, they are subjected to corrosion processes that can lead to changes in their appearance and stability and chronic decay of material, which then cause material repair or replacement costs. Such objects are therefore often covered with patina, which has aesthetic and / or historical value. Patina on bronze sculptures protects the base metal and enhances the aesthetics of the artwork itself.

One of the possibilities of protecting bronze surfaces is the modification of the surface with a thin film of organic molecules.

The aim of this study was to examine the possibility of protecting patinated bronze from corrosion caused by acid rain, using self-assembled monolayers long-chain phosphonic acids. Tests were conducted in a solution that simulates acid rain at pH 5. The properties of untreated and treated surfaces under different conditions affecting the formation of self-assembled monolayers and various protection methods have been compared.

The protective effect of the obtained thin films was confirmed by electrochemical assays, linear polarization method and electrochemical impedance spectroscopy. In order to obtain qualitative and quantitative information on the obtained protective layer, a Fourier transformation infrared spectroscopy was also performed. Given the results obtained, the existence and effectiveness of the protective film of 16-phosphonohexadecanoic acid on patinated bronze has been confirmed. The durability of the obtained protection significantly depends on the conditions and method of preparation of the protective film.

Key words: Bronze monuments, patina, acid rain, self – assembled monolayers, phosphonic acid

SADRŽAJ RADA:

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO I CILJEVI RADA	2
2.1. Ciljevi rada	2
2.2. Bakar i bronca.....	2
2.3. Općenito o patini	4
2.3.1. Patine koje nastaju u dodiru sa zrakom.....	6
2.3.2. Dobivanje patine	6
2.3.2.1. Recepture za dobivanje umjetne patine.....	7
2.3.2.2. Formiranje patine na bakru u vremenu.....	8
2.3.2.3. Rak bronce.....	9
2.3.3. Zaštita patine	9
2.4. Korozija	11
2.4.1. Klasifikacija korozije	12
2.4.2. Atmosferska korozija	14
2.5. Samoorganizirajući monoslojevi	16
2.6. Fosfonske kiseline	18
3. MATERIJALI I METODE RADA	20
3.1. Provedba eksperimenta.....	20
3.1.1. Postupak pripreme radnih elektroda	20
3.1.2. Postupak dobivanja patine	20
3.1.3. Postupak pripreme otopine	21
3.1.4. Postupak formiranja samoorganizirajućih monoslojeva.....	21
3.2. Elektrokemijske tehnike za ispitivanje korozijskih procesa.....	22
3.2.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom, DC – tehnike.....	23
3.2.1.1. Metoda linearne polarizacije	23
3.2.2. Elektrokemijska korozijska ispitivanja izmjeničnom strujom, AC – tehnike.....	24
3.3. Karakterizacija površine	25
3.3.1. Fourier transformacijska infracrvena spektroskopija.....	25
4. REZULTATI	27
4.1. Elektrokemijska ispitivanja DC i AC tehnikama	28
4.1.1. Rezultati metode linearne polarizacije.....	28
4.1.2. Rezultati ispitivanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.....	32

4.2. Površinske karakteristike formiranih samoorganizirajućih monoslojeva.....	43
5. RASPRAVA.....	45
5.1. Utjecaj koncentracije 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline na formiranje samoorganizirajućeg monosloja na patiniranoj bronci	45
5.2. Utjecaj temperature sušenja na formiranje samoorganizirajućeg monosloja na patiniranoj bronci.....	46
5.3. Utjecaj temperature adsorpcije 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline na formiranje samoorganizirajućeg monosloja na patiniranu broncu	47
5.4. Utjecaj metode nanošenja 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline na formiranje samoorganizirajućeg monosloja na oksidiranoj leguri	48
6. ZAKLJUČAK.....	50
7. LITERATURA:.....	51
8. POPIS SIMBOLA	54
9. ŽIVOTOPIS.....	55

1. UVOD

Umjetnička djela i kulturna baština od bronce, izloženi onečišćenjima koji su prisutni u otvorenoj ili zatvorenoj atmosferi, podložni su korozijskim procesima koji mogu dovesti do promjena u njihovom izgledu i stabilnosti. Takvi objekti su često prekriveni patinom, koja ima estetsku i/ili povijesnu vrijednost, ali se također mogu pogoršati u zagađenoj sredini. Iz tog razloga oba metala i patina trebaju biti odgovarajuće zaštićeni. Konzervatori pokušavaju zadržati osnovni izgled umjetničkih djela najmanje moguće nametljivim metodama. Zbog gotovo zanemarivog utjecaja na modifikaciju površinskog izgleda, lakovi, voskovi i inhibitori korozije su najčešće korišteni zaštitni sustavi u zaštiti artefakata. Inhibitori koji se koriste u praksi su često toksični te se javlja potreba za razvijanjem novih netoksičnih inhibitora. Patina na brončanim skulpturama osim što štiti osnovni metal poboljšava i estetiku samog umjetničkog predmeta. [1]

Prirodni proces stvaranja patine može potrajati nekoliko godina, te su zbog toga razvijene mnoge metode za dobivanje umjetne patine ubrzavanjem korozijskih procesa. Umjetna patina stvara se kako bi se dobio određeni spoj radi estetskog ili praktičnog razloga, kao što je poboljšanje korozijske otpornosti. [2]

Zbog sve značajnijeg onečišćenje atmosfere, povećava se brzina korozije kulturnih i povijesnih spomenika što zahtijeva dodatnu zaštitu patine. Korozija bronce vodi do promjene boje izvorne površine te do pojave lokalizirane korozije. Pod djelovanjem kisele kiše ili drugih oblika padalina, korozijski produkti mogu biti lako isprani ostavljajući za sobom oštećenja u bronci. To dovodi do gubitka izvorne patine i kiparskih detalja odnosno do gubitka estetske kvalitete umjetnine. [3]

Jedan od potencijalnih inhibitora, koji se koristi za zaštitu umjetničkih predmeta, a korišten u ovom radu je fosfonska kiselina. Fosfonske kiseline pokazuju dobru učinkovitost inhibicije korozije u kiselom mediju, alkalnom mediju i neutralnom mediju. Mogu se koristiti zajedno s drugim inhibitorima kao što su kalcijev glukonat, natrijev molibdat i trinatrijev citrat te mogu pokazivati sinergističke učinke s tim inhibitorima. [4]

Zaštitno djelovanje dugolančane fosfonske kiseline ispitano je na kloridnom tipu umjetne patine koji se često susreću u praksi. Ispitivanja su provedena u simuliranoj kiseloj kiši primjenom metode elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Površina patinirane bronce analizirana je pretražnim elektronskim mikroskopom.

2. TEORIJSKI DIO I CILJEVI RADA

2.1. Ciljevi rada

Cilj ovog rada je prvenstveno formirati patinu na bronci te nakon toga utvrditi je li izabrana dugolančana fosfonska kiselina pogodan inhibitor za zaštitu od korozivnog utjecaja kiselih kiša patiniranih brončanih artefakata. Fosfonske kiseline su učinkoviti kelatni agensi koji se snažno vežu na metalne ione. Poznate su po dobroj učinkovitosti inhibicije korozije u kiselom, alkalnom i neutralnom mediju. Modifikacija materijala je provedena s ciljem poboljšanja zaštite od korozije.

Svojstva modificiranih metalnih površina analizirana su elektrokemijskim metodama kako bi se utvrdio utjecaj fosfonskih kiselina na korozijsku stabilnost metala. Osim primjenom elektrokemijskih tehnika, utjecaj kiselina se nastojao detektirati i analizom površine metala, uključujući pregled pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) te Fourier transformacijskom infracrvenom spektroskopijom (FTIR) te kako bi se dobile kvalitativne i kvantitativne informacije o zaštitnom filmu na površini ispitivanog materijala. Krajnji cilj bio je na temelju rezultata primijenjenih tehnika, metoda i analiza detektirati nastanak i trajnost zaštitnih filmova fosfonskih kiselina na površini metala te utvrditi da li poboljšavaju korozijsku otpornost patinirane bronce u otopini koja simulira kiselu kišu.

2.2. Bakar i bronca

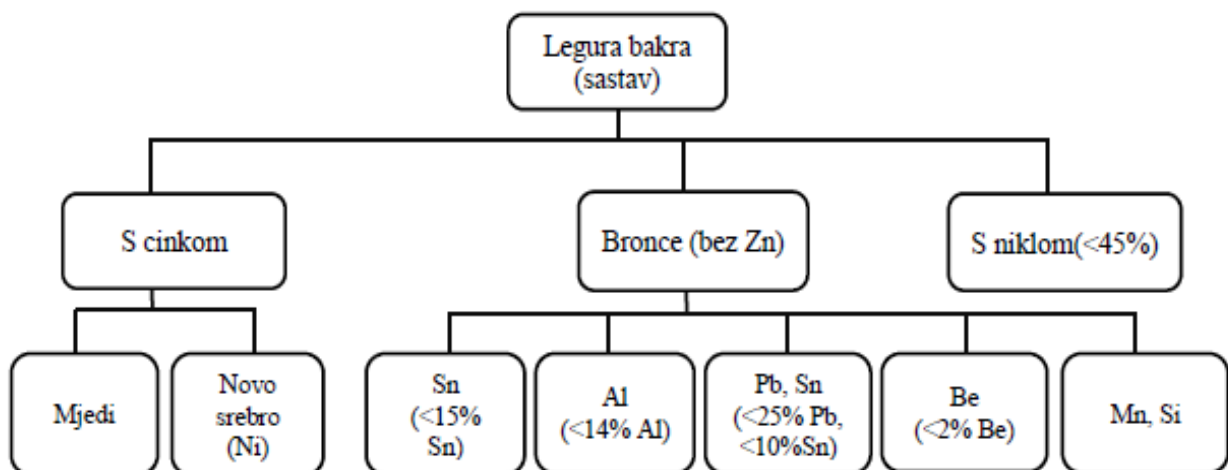
Bakar ima dugu tradiciju kao arhitektonski materijal. Zbog velike električne vodljivosti koristi se za električne vodiče raznih vrsta. Tako se velike količine bakrenih materijala koriste pod atmosferskim izlaganjem u različitim vrstama klima diljem svijeta. [5]

Proizvodi napravljeni od bakra i bakrenih legura, posebno od bronce i mjedi, korišteni su nekoliko tisuća godina. Prirodni bakar je korišten u početku, a zatim kako se znanje o metalurgiji povećavalo, počeo se taliti iz ruda. Bronca je bila jedna od prvih legura razvijenih od antičkih metalurga te prvi put dolazi u uporabu oko trećeg tisućljeća prije Krista. Brončano doba u Europi trajalo je od 2200. do 700. g.pr.Kr. Bronca se upotrebljavala za izradu oružja kao i za izradu umjetničkih predmeta. Dodavanje kositra u bakar za proizvodnju bronce, možda je izvorno bilo slučajno zbog taljenja bakrene rude koja je sadržavala kositar kao nečistoću, ali je ubrzo pronađeno da je koristan i potom namjerno dodavan. [6]

Bronca je legura bakra i kositra u kojoj se sadržaj kositra kreće od 4 do 25%. Kako bi bronca imala bolja fizikalna i kemijska svojstva dodaju se aluminij, silicij, olovo, fosfor, cink i drugi metali. Ime dobiva prema glavnom dodanom elementu te su tako poznate: kositrena,

niklena, aluminijska, olovno-kositrena, manganska, te silicijska bronca. Kositrena bronca je najstarija bakrena slitina.

Ona najčešće dolazi u omjeru: 90,0% Cu, 6,0% Sn i 4,0% Zn. Tvrda je i lako se lijeva pa se upotrebljava za izradu ležaja, ventila i drugih dijelova stroja. Bronca obično oksidira samo na površini; jednom kada se stvori oksidni sloj unutrašnji sloj je zaštićen od daljnje korozije. Međutim ako se formiraju bakrovi kloridi, korozija zvana *rak bronce* će je na kraju potpuno uništiti. Legure bakra imaju niže tališta od čelika, ali su mekše i slabije od njega. Upotreba bronce osniva se na njenoj izvanrednoj električnoj i toplinskoj vodljivosti, otpornosti prema koroziji i dobrim mehaničkim svojstvima. Bronca je otpornija prema koroziji (pogotovo onoj u morskoj vodi) nego čelik, te je bolji vodič topline i električne energije od većine čelika. [3,7]



Slika 1. Klasifikacija bakrenih legura [3]

Zbog male brzine korozije i nastanka patine, bakar je već dugo korišten za građevinske konstrukcije kao što su krovovi, fasade i kanali. Mnogi bakreni krovovi na dvorcima i drugim monumentalnim građevinama trajali su nekoliko stoljeća. Ako su uvjeti povoljni, bakar može nakon nekoliko godina razviti karakterističnu plavo-zelenu patinu u vanjskoj atmosferi. U početku novo postavljeni bakreni krov pokazuje ružan, mutan izgled. Međutim, nakon 6 do 12 mjeseci površina obično dobiva jednoliku tamnosmeđu boju. Općenito, površina se ne razvija dalje od ove faze nekoliko godina. Nakon 5 do 10 godina zelena patina može se početi pojavljivati na nagnutim površinama pod urbanim ili morskim uvjetima. Okomite površine

općenito ostaju crne mnogo duže, jer je vrijeme vlažnosti kraće. U morskoj atmosferi površine okrenute prema moru stječu zelenu patinu prije nego ostale površine. To je, naravno, zbog veće količine klorida iz morskih vjetrova. Ako je atmosfera malo onečišćena, patina može trajati jako dugo vremena (stotinama godina) zbog slabe opskrbe aniona za stvaranje osnovne bakrene soli. Možda se čak i ne može formirati uopće ako je temperatura niska ili su uvjeti izloženosti vrlo suhi. Zelena patina se također neće stvoriti pod kiselim uvjetima, npr. u blizini dimnjaka, gdje dim kiseline udara u krov. U takvim uvjetima, korozijski produkti su topljivi. Kišnica, koja istječe iz bakrenog ležaja općenito je pokupila tragove otopljenog bakra. Udio korozijskih produkata koji napuštaju površinu, otopljeni u kišnici, najveći je u urbanim i industrijskim atmosferama koje su visoko onečišćene SO_x-om. Takva voda može prouzročiti plavo bojanje na zidovima, kamenu, itd. Zbog toga se kišnica s bakrenih površina mora pravilno skupljati i izvlačiti kroz žlijebove i čepove. [5]

2.3. Općenito o patini

Produkte korozije bakra i njegovih slitina nazivamo patinom. Ovaj pojam eventualno se može suziti isključivo na estetski prihvatljive korozijske slojeve. Patina se za pojedine predmete može i modificirati, što se ponajprije odnosi na skulpture postavljene na javnim mjestima. Ta pojava bila je lako uočljiva na primjeru Zdenca života Ivana Meštrovića. Skulptura je bila postavljena na prostoru ispred Hrvatskog narodnog kazališta i bila je izložena praktično stalnom dodirivanju od strane pojedinih promatrača - mjestimično je patina potpuno uklonjena, te je bila vidljiva i sama kovina, mjestimično pak samo stanjena, a na pojedinim, dodiru manje dostupnim mjestima, bila je potpuno očuvana. Željeni se izgled patine može održati samo neprekidnom njegovom, a to je bilo poznato već u antičko doba. Skulpture su periodički bile premazivane uljeno-smolnim lakovima ili preparatima na bazi raznih ulja. Računi za ulje i bitumenom tonirani lak, te isplate za osoblje potrebno za obavljanje ovog posla činili su značajnu stavku u dokumentaciji grčkih svetišta. Danas se smatra da je za tretman uljem bila preferirana smeđa do crvenosmeđa boja. Za tretman lakom je na cijeni pak bio zlatan izgled. Rimljani su se posve pridržavali grčke tradicije ili su skulpture pozlaćivali postupkom živine pozlate. U doba Bizanta je na cijeni i nadalje bio zlatan izgled, no stručnjaci se ne slažu da li je riječ o pozlati ili o slitini zlatne boje. U renesansi je obnovljen grčki ukus. Crvenkastosmeđi lakovi opet su bili upotrebljavani. Tamnije varijante ovih lakova služile su i za prikrivanje grešaka pri lijevanju i popravcima. Devetnaesto stoljeće označava pojavu pravih umjetnih patina - razvijene su i korištene patine

od kestenjaste, potom tamnosmeđe do crne, te sve nijanse zelene i plave boje. To je ujedno i vrijeme kada se javljaju i prve knjige receptura koje su se bavile isključivo patiniranjem. [8]

Bronca je jedan od najpopularnijih materijala koji se koristi za skulpture u otvorenom okruženju. Zahvaljujući patini očuvani su predmeti od bakra i njegovih legura stari i tri tisuće godina. Duljina vremena potrebnog za formiranje patine na nezaštićenoj bronci ili bakru ovisi o atmosferi. Traje otprilike 20 do 100 godina u ruralnom području, do 10 godina u urbanom području, te nekoliko godina u primorskim uvjetima. Dugogodišnja iskustva pokazuju da je brzina korozije bakra u umjereno onečišćenoj urbanoj atmosferi 0,1-1,0 $\mu\text{m}/\text{god}$ i 1,0-3,0 $\mu\text{m}/\text{god}$ u teško onečišćenoj urbanoj atmosferi. [9]

Patina je obično smjesa bakrova hidroksida i neke soli čiji sastav ovisi o mediju u kojem se bakar nalazi. U čistoj atmosferi, u slatkoj vodi i u mnogim vrstama tla nastaje *karbonatna patina* čiji sastava odgovara mineralu malahitu $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ili mineralu azuritu $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. Malahit je zelene boje, dok je azurit azurno plavi mineral. U morskoj vodi i u slanom tlu nastaje *kloridna patina* čiji sastav odgovara mineralu atakamitu $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$. Smaragdno zelene je boje, ponekad i crno-zelene boje. U industrijskoj atmosferi i u tlu koje sadrži sulfate pojavljuje se *sulfatna patina* koja najčešće ima sastav $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ kao mineral brohantit ili s molekulom vode $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kao mineral posnjakit. [10]

Debljina i sastav patine ovisi o kemijskom sastavu legure i o uvjetima okoliša. Debljina zelene patine formirana u otvorenoj atmosferi tijekom dužeg perioda je između 40-50 i 75 μm . Debljina crne, crvene ili tamne patine je otprilike 10 μm . Geografska lokacija, klima, kemijska i fizikalna svojstva tla, imaju značajan utjecaj na propadanje arheološke građe i brzinu korozije. U slučaju bronce ili legura baziranih na bakru najvažniji parametri koji se trebaju uzeti u obzir su sadržaj vlage, temperatura, kiselost i sadržaj soli. [11]

Različiti prisutni anioni, kloridi i fosfati, imaju suprotan učinak na brzinu korozije. Povećavanjem njihove koncentracije dolazi do uništavanja pasivnog sloja. [11]

Kod bronce i drugih bakrovih legura poznat je i fenomen degradacije, koji se pojavljuje tijekom ukopa ili izlaganja atmosferi, i obično započinje stvaranjem sloja kuprita. Potom ovisno o okolišnim uvjetima različiti korozijski produkti Cu(II) se mogu pojaviti, dajući ili smeđe-crnu boju ili zelenu na površini. Taj proces može oštetiti leguru, budući da bakar potreban da se stvore korozijski produkti dolaze iz unutrašnjosti metala, koji potom može znatno smanjiti i u nekim slučajevima čak i nestati, prateći brzinu korozije. Stoga je presudno pronaći metodu zaštite i konzervacije brončanih artefakata koji će spriječiti njihovo propadanje. [3]

2.3.1. Patine koje nastaju u dodiru sa zrakom

BAKAR(I)OKSID - Cu_2O - KUPRIT: spoj crvenosmeđe boje, uvijek leži direktno na metalu;

BAKAR(II)OKSID - CuO - TENORIT: crni bakreni oksid;

BAKAR SULFID - Cu_2S - CuS : crne boje, nestabilan spoj, ne nalazimo ga kao permanentnu patinu, već tek kao prijelaz k stabilnijim oblicima patine;

BAKAR HIDROKSID - $\text{Cu}(\text{OH})_2$: plave boje;

BAZIČNI BAKAR KARBONAT - $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$: zelenoplave boje, nastaje samo na veoma čistom zraku (selo, planine);

BAZIČNI BAKAR SULFAT - $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$: zelenoplave boje, nastaje u zagađenoj atmosferi industrijskih i većih gradova;

BAZIČNI BAKAR KLORID - $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$: zelene boje, nalazimo ga većinom u blizini mora.

Od već spomenutih patina kuprit i tenorit javljaju se i na arheološkim predmetima. Kuprit se na arheološkim predmetima može javiti i u vidu sitnih kristala crvene boje. Smatra se da njihovu pojavu možemo smatrati znakom autentičnosti predmeta (za stvaranje istih potreban je dug vremenski period). Tenorit se javlja kao tanak crni međusloj između kuprita i slojeva zelene patine. [8]

Postoje dvije vrste patine: prirodna i umjetna. Prirodna patina je posljedica prirodnog trošenja ili starenja metalnog artefakta u kontaktu s određenim okolišem. Prema sastavu legure, stanju površine, jačini utjecaja okoliša (koncentracija agresivnih elemenata, pH, temperatura, relativna vlažnost) i vremenu izloženosti, patina se formira kao posljedica na reaktivnost metala i okoliša. Prirodna patina je spontana, te stvara specifične strukture u različitim uvjetima okoliša. Kod umjetne patine dolazi do namjernog djelovanja kako bi se dobio određeni spoj radi estetskog ili praktičnog razloga, kao što je poboljšanje pasivnosti. Umjetna patina pripada u grupu obrade površine gdje ona nastaje kao rezultat aplikacije kemikalija, odnosno kemijske reakcije sa specifičnim spojevima ili otopinama pri sobnoj temperaturi ili zagrijavanjem u skladu s receptima. [13]

2.3.2. Dobivanje patine

Postoje mnoga istraživanja na vanjskim brončanim skulpturama sa zaštitnim slojem patine kao što su npr. ona u Buenos Airesu. Javni prostor Buenos Airesa sadrži brojna dijela europskih i argentinskih kipara. Tamošnje groblje La Recoleta prepoznato je po svojoj estetskoj i povijesnoj vrijednosti. Suvremeni estetski kriterij bio je usredotočen na vizualni efekt koji je stvorio izvorne transformacije boje patina. Cilj istraživanja bio je razraditi kriterij

intervencije na temelju sadašnjeg stanja patine pomoću nerazornih in situ analiza. Na različitim obojenim površinama utvrđeno je elektrokemijsko ponašanje i kemijski sastav patine. Razmatrana je estetska nakana kipara i preobrazba originalne patine od instalacije skulptura do danas. Zaključeno je da zbog atmosferskih zagađivača koji uzrokuju promjene (atmosferske korozije) i zbog neravne kakvoće taljenja (što se tiče heterogenosti legura i zakrpa izrađenih s različitim legurama drukčijim od originalnog lijevanja) patina se mijenja od njihovih pozitivnih kromatskih i zaštitnih svojstava prema smanjenju zaštitne sposobnosti. [14]

2.3.2.1. Recepture za dobivanje umjetne patine

Postoje brojni ubrzani postupci dobivanja umjetne patine[2]:

a) *Kemijski postupci*- najčešće za ukrašavanje i zaštitu, te pri restauriranju

Kemijska sinteza u CuSO_4 vodenoj otopini (sulfatna patina) [2]:

Brončana ploča je očišćena te je zatim uzorak bio djelomično (otprilike polovica) uronjen u otopinu 15mM CuSO_4 tijekom 336 h (2 tjedna) na sobnoj temperaturi. Otopina nije miješana niti aerirana. Nakon 2 tjedna uzorci su izvađeni, isprani redestiliranom vodom te ostavljeni da se osuše.

Kemijska sinteza u NH_4Cl (kloridna patina) [2] :

Brončana ploča je pripremljena nakon 5 koraka postupka:

1. Posuda od bronce je odmašćena u nafti
2. Isprana u otopini deterdženta
3. Zakiseljena sa 5% H_2SO_4
4. Neutralizirana sa 7% NaOH
5. Isprana vodovodnom te redestiliranom vodom

Nakon toga je razvijena umjetna patina na brončanoj ploči prema sljedećem postupku. Brončana ploča je zagrijana na vrućem zraku pri temperaturi od 200-300 °C. 33% vodena otopina NH_4Cl je nanosena četiri puta četkom na vruću brončanu ploču. Između primjena, uzorak je ostavljen da se osuši na zraku približno 20 min te zatim ispere redestiliranom vodom.

b) *Elektrokemijski postupci*- za istraživanje, dobivanje patine sličnih svojstava kao prirodna patina.

Elektrokemijska sinteza u $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaHCO}_3$ (Elektrokemijska patina) [2] :

Brončane elektrode za elektrokemijsku patinaciju su polirane i kemijski odmašćene etanolom. Nakon toga, šest elektroda su paralelno povezane. Umočene su u aeriranoj otopini koja se

sastoji od $0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ pri $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Kao protuelektroda je upotrijebljena nikal-žica, a kao referentna elektroda zasićena kalomel elektroda. Nakon postizanja stabilnog potencijala otvorenog kruga (OCP) - koji je obično bio oko -0.05V , patina je sintetizirana pod kontrolom potencijala:

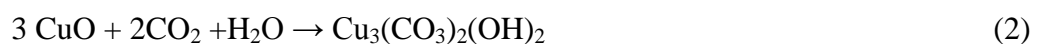
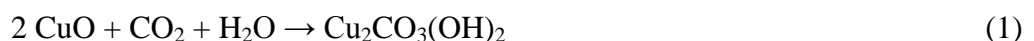
1. Pri -0.20V prema OCP tijekom 60 s,
2. Pri $+0.14\text{V}$ prema OCP tijekom slijedećih 48 h,
3. Pri $+0.12\text{V}$ prema OCP tijekom slijedećih 48 h.

2.3.2.2. Formiranje patine na bakru u vremenu

Patiniranje najčešće započinje formiranjem sloja kuprita, koji potamnjuje površinu, zatim ovisno o uvjetima okoliša pojavljuju se korozijski produkti različitih boja koji ovise o leguri i okolišu. Bakar ili bronca izloženi urbanoj atmosferi kroz niz desetljeća pokazuju zelenkastu boju, poput one na Kipu slobode, zbog bakrovih karbonatnih ili sulfatnih kristala. Ton zelene potamnjen je uz prisutnost bakrovog sulfida ili olova, a posvijetljen uz prisutnost kositrovog oksida. Patina može pocrveniti zbog unutrašnjeg sloja bakrova(I) oksida, kuprita. [2,3]

Bakar izložen zraku pri visokim temperaturama prelazi u crni bakrov(II)oksid, CuO , zvan tenorit. Crveni bakrov(I)oksid (Cu_2O) ili kuprit je prirodni oksidacijski produkt formiran reakcijom bakra sa zrakom na sobnoj temperaturi. Mnoge korodirane skulpture, bile od bakra ili od bronce, se sastoje uglavnom od ove komponente. Pretvorba metalnog bakra u kuprit uključuje povećanje volumena od oko 70%, ali je izvorni oblik artefakata zadržan, jer neki od bakrovih iona migriraju van i talože se kao soli niske gustoće na vanjskoj površini. Ovi navedeni oksidi, tenorit i kuprit, su intermedijarni produkti korozije i mogu se pretvoriti u osnovne soli. Prisutni su u svim skulpturama između postojećeg nekorodiranog metala i vanjskih osnovnih soli.

Ugljični dioksid u zraku se otapa u kiši dajući ugljičnu kiselinu koja napada bakar, pri čemu nastaju osnovne ili mješovite soli. Zeleni malahit, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ je najzastupljenija formacija, ali plavi azurit, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ se također pojavljuje. Jednadžbama je prikazano formiranje malahita i azurita:

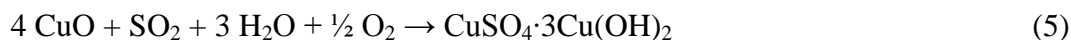


U zagađenim atmosferama koje sadrže sumporovodik, H_2S , bakar može formirati kovelin, CuS i halkozit, Cu_2S . Sulfat reducirajuće bakterije (*Desulphovibrio*) koje se često mogu naći u

raspadajućem drvu (kao dio skulpture) mogu reducirati sulfate u vodi do sulfida prema jednadžbi:



Prisutnost sumporovih oksida u zraku rezultira prijelazom bakrova oksida u mješovitu sol, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, koja se postepeno mijenja u brohantit, $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$. Reakcija je dana jednadžbom:



2.3.2.3. Rak bronce

Rak bronce opisuje ubrzano propadanje arheoloških legura bakra izloženih vlažnoj zagađenoj atmosferi. Potaknut je sklonošću kloridnih iona da se koncentriraju na anodnim mjestima tijekom korozije. Kloridni ioni migriraju kroz zaštitni sloj, simuliraju koroziju i formiraju sloj bijelog, kristalnog nantokita (bakrov (I) klorid, CuCl) na površini korodiranog metala. Nantokit je stabilan sve dok su i kisik i voda odsutni i tako može postojati zatvoren ispod kompaktnih korozijskih produkata bez nanošenja bilo kakve štete. Ako je voda prisutna i ako ima dovoljno kisika reagira iznimno brzo dajući, među ostalim produktima, atakamit ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, kloridna patina). Budući da je nantokit najdublji od svih slojeva korozije, kada se stvara atakamit na ovaj način, sloj iznad je fizički ometan budući da pritisak rasta kristala prisiljava razdvajanje od površine, te konačno biva odvojen od površine. Upravo to rezultira da umjetnine propadaju ili u nekim slučajevima nestaju. [15]

Relativna vlažnost (RH) između 42-46% je idealna jer pri toj vlažnosti neće doći do kemijske reakcije bakrova klorida. Brončani predmeti na kojima se pojavi *rak bronce* (bakrov klorid) treba odmah staviti u suho okruženje (35-40% RH) da se zaustavi korozija. [12]

2.3.3. Zaštita patine

Očuvanje vanjskih brončanih spomenika široko se proučava. Postoji nekoliko istraživanja složene interakcije između svojstava skulptura i parametara okoliša. Šest zaštitnih sustava premaza je testirano na poliranim brončanim kuponima i na odabranim područjima brončanih kipova koji su izloženi sličnim uvjetima. Patina je karakterizirana na vanjskom spomeniku te na laboratorijskim brončanim kuponima. Mjerenja su provedena elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Razmatrana je izvedba premaza na

poliranim kuponima i na korodiranim brončanim spomenicima. Tih šest zaštitnih sustava premaza opisano je u tablici 1. [16]

Tablica 1. Ispitivanja zaštitnih sustava premaza [16]

	Komercijalno ime	Opis	Primjena metode
[A]	Soter 201 LC	Komercijalni proizvod koji se sastoji od 20-24% kristalnog voska, BTA i sintetički organskog polimera raspršenog u terpentin i eter	Tri sloja su primijenjena hladna četkicom s bojom u intervalu 24/48 h. Nakon što je svaka aplikacija osušena površina je polirana mekom četkom.
[B]	R21	22% mikrokristalnog voska raspršenog u bijelom dimu	Tri sloja primijenjena kao gore, ali na površinu koja se zagrijavala sušilom za kosu.
[C]	Tromm TeCe 3534F	33% mikrokristalnog voska raspršenog u bijelom dimu	Jedan sloj je primijenjen kao gore na zagrijanu površinu (100 C na brončanim pločama i 50 C na spomeniku). Ovaj sloj je korišten u višim koncentracijama da se dobije deblji sloj jer samo jedan sloj može biti primjenjiv kao vruć.
[D]	Incralac	Komercijalni proizvod koji se sastoji od akrilnog laka s BTA	Četiri sloja su nanešena četkom u intervalu od 24h
[E]	Incralac + Soter LC	Dvoslojni sustav	2 laka + 3 voska primijenjena kao gore
[F]	Incralac + R21	Dvoslojni sustav	2 laka + 3 voska primijenjena kao gore

Zbog sve veće zagađenosti atmosfere polutantima kao što su SO_x, NO_x, CO₂ potrebna je dodatna zaštita patine izložene urbanoj atmosferi, koja je glavni razlog propadanja umjetničkih djela i kulturne baštine. U mnogim slučajevima, proces propadanja se ne može zaustaviti, ali se može usporiti brzina propadanja te osigurati duži opstanak artefakata. [17]

Kako bi se izbjeglo daljnje propadanje i općenito stvaranje korozijskih produkata, mora biti stvorena izolacijska barijera na metalnoj površini između objekta i atmosfere. S obzirom na minimalnu ili gotovo nikakvu promjenu estetskog dijela površine materijala, lakovi, voskovi i inhibitori korozije su najčešće korišteni sustavi zaštite koji se koriste prilikom restauracije umjetničkih djela i kulturne baštine. [17]

Voskovi i premazi na bazi voska ispunjavaju glavni zahtjev za očuvanje umjetnina zbog reverzibilnosti i transparentnosti, te su zbog toga široko korišteni za zaštitu brončanih skulptura i ukrasa. U prošlosti su korišteni prirodni i sintetski voskovi, ali danas se preporuča korištenje sintetskih, kao što su mikrokristalinični i polietilenski voskovi. [17]

Lakovi se općenito primjenjuju kao konačni sustav zaštite. Tri materijala na bazi polimera su trenutno najviše korištena u restauraciji: celulozni nitrat, akrilni i vinilni polimeri. Incralac je akrilni lak koji stvara dobru barijeru za brončane skulpture u vremenu od 2 godine, ali nakon dužeg vremenskog perioda može doći do pucanja i stvaranja korozije ispod laka te se radi toga preporučava korištenje dvostrukog sustava Incralac/vosak koji produžuje vremenski period uporabe. [18,19]

Danas se sve veći interes pridaje upotrebi inhibitora korozije kao jednog od načina zaštite patine. Korozijski inhibitori tvore netopljive komponente na metalnoj površini što za rezultat daje i veću korozijsku otpornost. Aplikacijom inhibitora stvara se tanki pasivni sloj koji može usporiti anodnu i/ili katodnu reakciju odgovornu za koroziju. U slučaju bakra i bakrenih legura, najšire upotrebljavani inhibitor je benzotriazol (BTA). Obično se nanosi uranjanjem predmeta u razrijeđenu otopinu BTA u vodi ili organskom otapalu. Budući da se BTA pokazao opasnim za ljudsko zdravlje, zbog svoje toksičnosti, potrebno je naći ekološki prihvatljive inhibitore koji se mogu jednostavno aplicirati bez skupih restauratorskih radova. Ispitivanja su pokazala da derivati imidazola spadaju u grupu spojeva neškodljivih za okoliš, što ih čini važnim i pogodnim inhibitorima korozije. [19]

2.4. Korozija

Korozija se definira kao nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala, uzrokovano fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima. To je spontani i ireverzibilan proces koji je posljedica težnje povratka metala u stanje niže energije, odnosno u spojeve u kojima se nalazi u prirodi (rude i minerali). [20]

To je ireverzibilan proces suprotan proizvodnji metala iz ruda. Da bi se rude ili prirodni spojevi preradili u metal, moraju se podvrgnuti metalurškim procesima koji zahtijevaju unos energije, prilikom čega je metalno stanje ono koje sadržava visoku energiju.

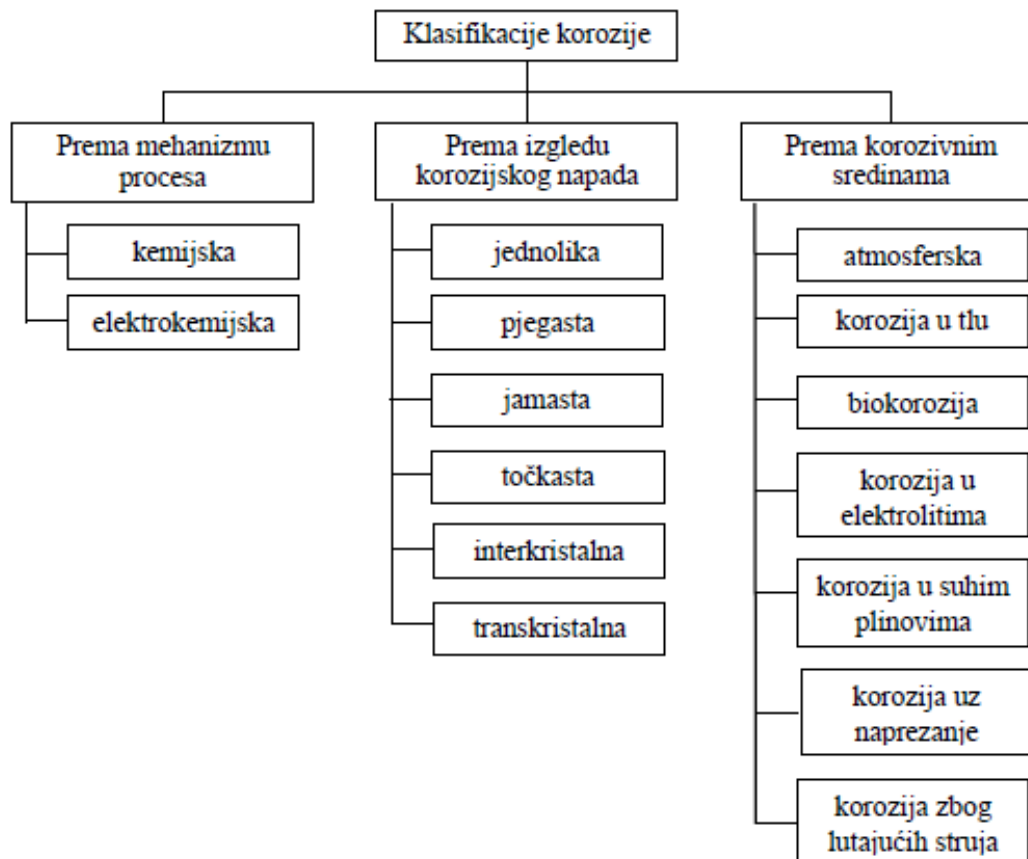
Metali egzotermno reagiraju s okolinom i prelaze u stabilnije spojeve (okside i dr.) iz kojih su dobiveni. Prirodna težnja metala je da reagiraju s drugim tvarima i odgovarajućim oslobađanjem energije prelaze u stanja niže energije. Smanjivanje slobodne energije je pokretačka sila procesa korozije. [20]

Određeni metalni materijali poput zlata i platine imaju nisku tendenciju prema koroziji, no to se odražava na njihovu cijenu pa se u praksi koriste druge vrste metalnih konstrukcijskih materijala koji su jeftiniji. Iz tog razloga je potrebno u što većoj mjeri smanjiti brzinu korozijskog procesa kako bi konstrukcije bile dugotrajnije i da se troši manje ruda te energije potrebne za njihovu preradu. [20]

Korozijski procesi klasificiraju se prema mehanizmu djelovanja, izgledu korozijskog napada te korozivnim sredinama.

2.4.1. Klasifikacija korozije

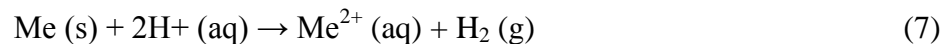
Svako znanstveno područje zahtijeva određenu klasifikaciju. Budući da je područje korozije vrlo široko i raznovrsno, postoji više različitih podjela, prikazanih na slici 2.



Slika 2. Klasifikacija korozije [3]

Prema mehanizmu djelovanja korozija može biti kemijska i elektrokemijska. Kemijska korozija je posljedica kemijskih reakcija između metala i okoline pa podliježe zakonitostima kemijske kinetike heterogenih procesa. To je korozija u neelektrolitima i suhim plinovima. Otpori odvijanju kemijske korozije su najčešće niska energijska razina reaktanata i zaštitna svojstva čvrstih korozivskih produkata. Elektrokemijska korozija je najrašireniji oblik korozije metala. Više od 95 % korozije metala nastaje zbog elektrokemijskih reakcija između metala i okoline. Ova vrsta korozije metala je kemijski redukcijsko - oksidacijski proces u sustavu metal/elektrolit. [20]

Otapanje metala u otopini kiseline može se prikazati sljedećom reakcijom:



Rastavi li se ova reakcija na parcijalne elektrokemijske procese dobiva se:

1. anodni proces:



2. katodni proces:

- u kiselom mediju: katodna reakcija odvija se uz razvijanje plinovitog vodika:



- u neutralnom mediju: katodna reakcija se odvija uz redukciju kisika:



Prema izgledu korozivskog napada korozija može biti: jednolika, pjegasta, jamasta, točkasta ili igličasta (engl. *pitting*), interkristalna i transkristalna. Jednolika korozija je najčešći i najmanje štetan oblik korozivskog napada koji ravnomjerno zahvaća cijelu površinu metala. Pjegasta korozija plitko zahvaća samo anodna mjesta na metalnoj površini i ostavlja karakteristične pjege na površini metala što rezultira neestetskim izgledom metala. Jamasta korozija je po vanjskom izgledu vrlo slična pjegastoj koroziji, ali prodire dublje u metal pa je prema tome štetnija. Točkasta ili igličasta korozija je jedan od najopasnijih oblika korozije. Djeluje destruktivno prodiranjem duboko u masu metala, a perforacija samo jednog „pita“ može dovesti do pucanja konstrukcije. Interkristalna korozija nastaje na granicama kristalita i vrlo je opasan oblik korozije jer može dugo ostati neprimijećena, a naglo smanjuje čvrstoću i žilavost materijala. Konačna posljedica interkristalne korozije je lom. Transkristalna korozija je opasna vrsta korozije. [20]

Prema korozivnim sredinama razlikuju se: atmosferska korozija, korozija u tlu, korozija u suhim plinovima, korozija u neelektrolitičkim tekućinama te korozija u elektrolitima. Atmosferska korozija je najrašireniji oblik korozije, a posljedica je djelovanja dvaju čimbenika, vlage i kisika. Ova vrsta korozije izrazito je jaka u industrijskim zonama te primorskim predjelima. [20]

Morska voda je jedan od najagresivnijih medija u prirodi, a pokriva preko dvije trećine zemljine površine. Osim što se u moru ili uz more nalaze brojne konstrukcije u sklopu različitih industrijskih postrojenja, morska voda ima veliku ulogu u procesima, kao što je primjerice desalinizacija, pri čemu u oba slučaja direktno utječe na ponašanje materijala koji su joj izloženi. Nehrđajući čelik je jedna od rijetkih legura koje pokazuju djelomično dobru otpornost na proces korozije u morskoj vodi, no kako bi se navedenom materijalu produžio životni vijek, potrebno je provesti adekvatnu zaštitu od korozije. [20]

2.4.2. Atmosferska korozija

Atmosferska korozija je najrašireniji oblik korozije. Rezultat je djelovanja dvaju čimbenika, kisika i vlage. Nedostatkom jednoga od njih ne dolazi do korozije, te je korozija zanemariva u polarnim predjelima i u vrućim pustinjским krajevima. Atmosferska korozija je posebno jaka u industrijskim zonama i u primorskim predjelima. Sve zagađenija atmosfera utječe na pojačanu koroziju konstrukcijskih materijala što je osobito primjetno kod kulturnih i povijesnih spomenika. Radi tih čimbenika Ekonomska komisija Ujedinjenih naroda za Europu (UNECE) je pokrenula projekt o utjecaju zagađenja zraka na materijale. Svrha projekta je bila kvantitativno utvrđivanje utjecaja sumpornih i dušikovih spojeva, koji su uzrok kiselih kiša, u sprezi s klimatskim parametrima na atmosfersku koroziju značajnih konstrukcijskih materijala. Različiti materijali izlagani su u razdoblju od 1987.-1995. godine na 39 lokacija u 12 europskih zemalja, SAD-u i Kanadi. Kao posljedica primjene protokola za smanjenje zagađanja (za SO₂ i NO_x) u periodu kad je trajalo istraživanje, primjetan je trend smanjenja zagađivala u zraku što je utjecalo i na smanjenu korozivnost atmosfere. Stoga je nužno razviti ekološku svijest u zemljama u razvoju kako bi se sačuvao okoliš i brojne povijesne znamenitosti. [20]

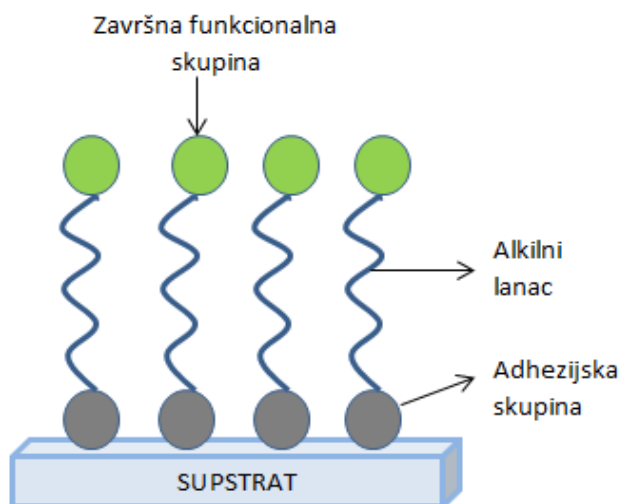
Atmosferska korozija se nastavlja u relativno kompliciranom sustavu koji se sastoji od metala, korozivskih proizvoda, površinskog elektrolita i atmosfere. To je elektrokemijski proces, a elektrolit je tanak sloj vlage na metalnoj površini. Sastav elektrolita ovisi prije svega o stopama taloženja onečišćujućih tvari u zraku i varira od uvjeta vlaženja. Zbog fluktuacija se ne mogu izračunati precizni dijagrami potencijala-pH za korodiranje sustava. Ipak,

približni dijagrami potencijala-pH općenito su u skladu sa sastavom korozivnih proizvoda i formiraju termodinamičku osnovu za razumijevanje atmosferskih korozivnih procesa. Na nekim metalima mogu se stvoriti zaštitni slojevi korozivnih produkata pod povoljnim uvjetima. Prisutnost sloja elektrolita, sastav elektrolita i svojstva korozivnih produkata na površini određuju kinetiku postupka. U praksi vrijeme vlažnosti i stupanj taloženja onečišćujućih tvari, uglavnom SO₂ i klorida u obalnim područjima, određuju brzinu atmosferske korozije uobičajenih strukturnih metala. Ovi parametri se mogu također koristiti za klasifikaciju korozivnosti atmosfere za različite metale. Mehanizam korozije općenito je dobro poznat. Zaštitna svojstva hrđe na ugljičnom čeliku, koja se sastoji uglavnom od FeOOH, su loša. Stoga je stopa korozije u zagađenoj atmosferi vrlo visoka. Međutim, legiranjem čelika s malim količinama, npr., Cu, Cr i Ni mogu se poboljšati zaštitna svojstva hrđe. Gusti sloj hrđe s ravnomjernom raspodjelom sulfata daje dobru otpornost na koroziju i lijep izgled za čelike. Cink obično podliježe općoj koroziji u atmosferi. Detaljan mehanizam anodnih i katodnih procesa nije dobro poznat. Unatoč činjenici da je cink osnovni metal, njegova brzina korozije obično je reda veličine niža od ugljičnog čelika. To je zbog stvaranja zaštitnog sloja cinka karbonata ili bazičnih cinkovih soli. U SO₂ zagađenim atmosferama pH površinske vlage može se smanjiti na tako niske vrijednosti da baze cinkove soli nisu stabilne. Prethodno formirana zaštitna patina cinka transformirana je u topljivi ZnSO₄, koji se može isprati kišom. Kod izlaganja aluminijskog zraku on se pokriva tankim oksidnim ili hidroksidnim slojem koji je stabilan do pH 2,5. Anioni kao što su SO₄²⁻ ili Cl⁻ mogu lokalno reagirati s oksidom formiranjem topivih soli. Korozija se zatim nastavlja kao lokalizirani napad jamičastog tipa. Korozivni produkti konačno blokiraju rast jamica, pa se tijekom dugotrajne izloženosti korozivnom mediju dubina jamica približava gotovo konstantnoj vrijednosti. Tako i aluminij ima vrlo dobru otpornost na koroziju u zagađenoj atmosferi. Bakar, poput cinka, podložan je općoj koroziji u atmosferi. U ovom slučaju također detaljan mehanizam anodnih i katodnih reakcija nije dobro poznat. Bakar je plemeniti metal. U atmosferi ona postaje pokrivena bakrenim oksidima, koji u konačnici mogu biti transformirani u baze bakrene soli, obično sulfat ili, u morskim atmosferama, klorid. Osnovne bakrene soli su glavne komponente zelene patine. Pod kiselim uvjetima, u atmosferama zagađenim SO₂ mogu se formirati topljivi produkti korozije i povećati brzina korozije. Usprkos velikom broju istraživanja posvećenih mehanizmu atmosferske korozije, on još uvijek nije u potpunosti istražen. Ipak, sadašnje znanje o mehanizmu atmosferske korozije omogućuje razvoj novih kratkotrajnih metoda ispitivanja, što je reprezentativnije za uvjete u praksi od ubrzanih

korozijskih testova koji se općenito koriste danas, npr. slana komora i Kesternich-ovi testovi. [5]

2.5. Samoorganizirajući monoslojevi

Modificiranje metalne površine prevlakama je najčešća metoda zaštite metala od korozije. U novije vrijeme istražuje se mogućnost prevlačenja površine implantata tankim filmovima organskih molekula tzv. samoorganizirajućim monoslojevima. Njihov učinak zaštite se uglavnom objašnjava formiranjem kompaktnog organskog sloja dobro definirane strukture koji blokira aktivne točke na površini metala i predstavlja prepreku za prijenos elektrona i penetraciju agresivnih iona. SAM-ovi su pogodni za ovu vrstu primjene jer su jednostavni za pripremu, ne zahtijevaju nikakvu posebnu opremu za njihovu pripremu i mogu biti formirani na predmetima različitih veličina i oblika. Oni mogu služiti za zaštitu od korozije, ali i za modifikaciju drugih važnih svojstava površine kao što je primjerice hidrofobnost. Organizirani sloj amfifilnih molekula u kojoj jedan kraj molekule, "glava" pokazuje reverzibilni afinitet za supstrat dok rep sadrži funkcionalne skupine. Samoorganizirajući monoslojevi (SAM) formiraju se adsorpcijom adhezijske skupine dugolančane organske molekule na odgovarajući supstrat jednostavnim procesom uranjanja. Uređenost monosloja ovisit će o prirodi kemijske interakcije između supstrata i adhezijske skupine, kao i o jačini međumolekularnih interakcija između alkilnih lanaca adsorbiranih molekula. Završna funkcionalna skupina SAM-a određuje međufazna svojstva monosloja: hidrofobni/hidrofilni karakter površine, površinski naboj i reaktivnost. SAM-ovi od alkilklorosilana, alkilalkoksisilana i alkilaminosilana zahtijevaju hidroksilirane površine kao podlogu za njihovo oblikovanje. Pokretačka snaga za ove samoorganizirajuće monoslojeve je in situ nastajanje polisiloksana, koji je vezan za površinu silanolne skupine (-SiOH) preko Si-O-Si veza. Podloge za pripremu ovih pojedinačnih slojeva su silicijev oksid, aluminijev oksid, kvarc, staklo, tinjac, cink-selenid, germanij oksid i zlato. Samoorganizirajući monoslojevi koji se koriste su monoslojevi masnih kiselina, organosilicijevi derivati, višeslojni difosfati, organosulfatni adsorbati na metalnim i poluvodičkim površinama. [21,22]



Slika 3. Shematski prikaz samoorganizirajućeg monosloja

Površine metala i metalnih oksida imaju tendenciju da lako adsorbiraju organske molekule radi toga što adsorbati snižavaju slobodnu energiju interakcije između metala ili metalnih oksida i okoline tog istog metala. Adsorbati mogu promijeniti karakteristike metala te imaju značajan utjecaj na stabilnost nanostrukture metala ili metalnog oksida. Organske molekule mogu djelovati kao fizikalna ili elektrostatska barijera smanjujući reaktivnost površine supstrata ili se mogu ponašati kao izolacijski film. [23]

Adsorbati se organiziraju spontano u kristalične ili polukristalične strukture. Molekule ili ligandi koji tvore SAM imaju kemijsku funkcionalnost s određenim afinitetom za supstrat. Različite vrste anorganskih površina mogu se modificirati s organskim molekulama. Istraživani su monoslojevi na površinama različite geometrije, od ravnih podloga do nanočestica i poroznih mreža. Postoji nekoliko glavnih adhezijskih grupa koji se vežu za specifične metale, metalne okside i poluvodiče. Za određene studije i primjene, organski monoslojevi mogu imati prednost pred ostalima budući da mogu biti dobro definirani, organizirani, imaju minimalna utjecaj na optička svojstva povezana s materijalom i mogu se kovalentno vezati na površinu što omogućuje stabilniju i robusniju modifikaciju površine. Samoorganizirajući monoslojevi koji se najčešće koriste su monoslojevi karboksilnih kiselina, masnih kiselina, fosfonskih kiselina, organosilicijevi derivati, alkilni monoslojevi na siliciju, višeslojni difosfati, organosulfatni adsorbati na metalnim i poluvodičkim površinama. Primjerice, Halik i Marks koristili su monoslojeve fosfonskih kiselina i silana kako bi značajno poboljšali svojstva poput radnog napona i fleksibilnosti organskih tranzistora. Schwartz i suradnici pokazali su da se implantatima titana premazanih monoslojem fosfonskih

kiselina povećava biokompatibilnost te se povećava rast kostiju na njihovoj površini. [22,24,25]

2.6. Fosfonske kiseline

Fosfonske kiseline su učinkoviti kelatni agensi koji se snažno vežu na metalne ione. One su oksokiseline u kojemu su jedan kisik dvostrukom kovalentnom vezom i dvije hidroksilne skupine jednostrukim kovalentnim vezama vezani na nesupstituirani ili supstituirani fosforov atom. Sadrže R - PO(OH)₂ skupine, gdje R alkilni lanac ili aromatski prsten o kojem ovisi njihova topljivost. Fosfonske kiseline spadaju u skupinu ekološki prihvatljivih organskih kiselina. Sama fosfonska kiselina je bez mirisa, obično su topljive u polarnim otapalima, poput dimetilsulfoksida, tetrahidrofurana i etanola. [24]

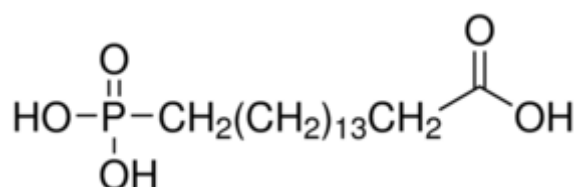
Često se koriste kao ligandi u različitim organsko – anorganskim spojevima i hibridnim materijalima, kao aditivi u gnojivima, zubni adhezivi i prirodno su pronađene u mnogim lipidima i bjelančevinama. U zadnjih par godina sve je veća upotreba fosfonskih kiselina za površinske modifikacije radi njihove sposobnosti stvaranja hidrolitičkih monoslojeva na površinama materijala. [24]

Postoje brojni spojevi koji se svojim funkcionalnim skupinama uspješno vežu za površinu metalnih oksida. Alkoholi, karboksilne kiseline, silani, sulfonske kiseline te fosfonske i fosfonske kiseline jedne su od najčešćih spojeva koji se upotrebljavaju za modifikaciju metalne površine. Karboksilne kiseline su uspješne u vezanju za različite metalne površine, ali kroz različite načine vezanja što uključuje i monodentatni ligand, bidentatni kelat i nekoordinirani anion. Usprkos činjenici da se upotrebom karboksilnih kiselina mogu pripremiti monoslojevi visoke pokrovnosti njihovi monoslojevi često nisu čvrsto vezani na površinu zbog načina vezanja funkcionalne skupine i slabe jakosti veza što onda dovodi do toga da ispiranjem u otapalima mogu jednostavno ukloniti. Prednosti fosfonskih kiselina, osim što mogu imati do tri kovalentne veze na površini metalnih oksida je njihova stabilnost. Gotovo uvijek su bijele kristalne, čvrste tvari koje su stabilne u različitim uvjetima okoliša tijekom dužih vremenskih razdoblja. [24]

Primjer takve primjene u literaturi je proces samoorganiziranja kao zamjena sadašnjeg postupka kromiranja na reaktivne metale kao što je aluminij i za poboljšanje adhezije lakova i inhibicije korozije. Prikazano je da samoorganizirani slojevi mogu utjecati na adheziju i inhibiciju korozije na aluminiju i njegovim legurama. Za samoorganizirajuće molekule (SAM) potrebne su supstance koje mogu reagirati spontano na površini za koju su sintetizirani terminirani alkil-fosfonski i monoalkilni esteri fosforne kiseline. Gubitak adhezije izravna je

posljedica elektrokemijskih reakcija koje se odvijaju na površini metala. Spoj između premaza i metalne podloge mora biti dovoljno jak da izdrži mehanički stres unutar kompozita i mora biti dovoljno stabilan za elektrokemijski ili kemijski napad agresivnih vrsta koje se nalaze u okolišu kao što su voda, kisik i zagađivači. Samoorganizirajuće molekule (SAM) s dvije reaktivne skupine od kojih je jedna spojena na metalnu površinu, a druga na lak, mogu podnijeti napad na vodu i istodobno inhibirati bilo koju elektrokemijsku reakciju na međufaznoj površini. Ideja korištenja samoorganizirajućih molekula kao promotora adhezije za reaktivne metalne površine pokazala se obećavajućom. [26]

Kruszewskia i sur. istraživali su formiranje SAM na nehrđajućem čeliku (SS316L) koristeći 16 - fosfonoheksadekanoičnu kiselinu (COOH – PA). Uzorci čelika bili su uronjeni u otopinu fosfonske kiseline i destiliranog tetrahidrofurana (THF-a) 1 sat na sobnoj temperaturi. Analizom površine uzorka dokazali su prisutnost COOH - PA. Uređenost filmova ispitana je goniometrijom i Fourier transformacijskom infracrvenom spektroskopijom (FTIR). FITR-om su dokazali da je na površini supstrata prisutna glavna skupina fosfonske kiseline koja je snažno vezana za površinu te da rep karboksilne skupine COOH - PA nije vezan za površinu. Također, goniometar pokazao je hidrofilnu površinu SS36L, čija je vrijednost kontaktnog kuta bila $73 \pm 7^\circ$, s pretpostavkom da je COOH skupina od COOH - PA okrenuta prema van. [27]



Slika 4. 16 - fosfonoheksadekanoična kiselina [28]

3. MATERIJALI I METODE RADA

3.1. Provedba eksperimenta

3.1.1. Postupak pripreme radnih elektroda

Uzorci ispitivanog metala, bronce Cu6Sn (legura koja sadrži 6 mas. % Sn), pripremaju se tako da se mehanički obrađuju brusnim papirom, granulacije 240, 400, 800, 1200 i 2000. Uređaj za poliranje korišten u ovom radu je Buehler MetaServ 250, Grinder – Polisher prikazan na slici 5.

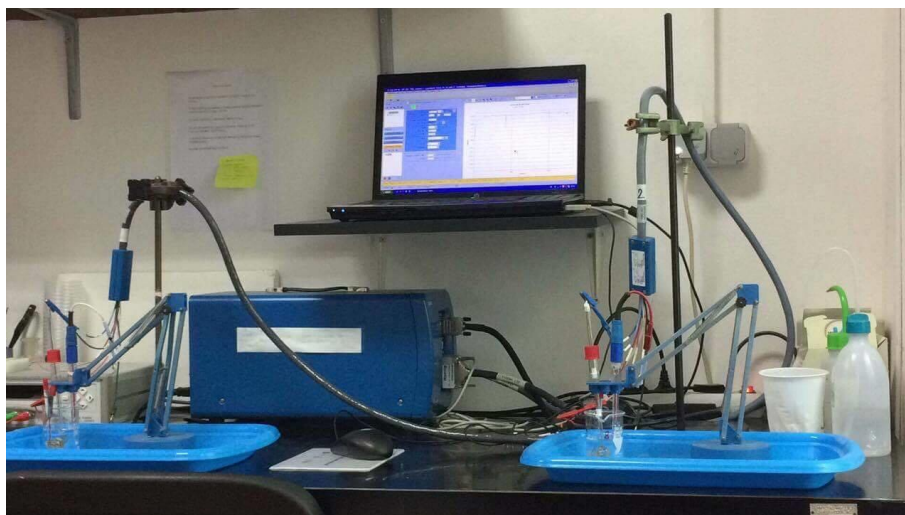


Slika 5. Uređaj za poliranje Buehler MetaServ 250, Grinder – Polisher

Izložena površina uzorka bronce iznosi 1 cm^2 . Nakon mehaničke obrade uzorci su odmašćeni etanolom u ultrazvučnoj kupelji nakon čega su isprani vodovodnom vodom, a zatim redestiliranom vodom. Na tim elektrodama elektrokemijski je sintetizirana patina.

3.1.2. Postupak dobivanja patine

Nakon mehaničke obrade i odmašćivanja uzorka bronce, elektrokemijski smo sintetizirali patinu tako što smo uzorak uronili u simuliranu otopinu kisele kiše koja se pripremila tako da su se otopile soli $0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl}$, $0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ i $0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ NHCO}_3$. pH se podesio na 5 otopinom sumporne kiseline, H_2SO_4 , koncentracije $c = 2 \text{ mol/dm}^3$. Uzorak je ostavljen na stabilizaciji 5 min nakon čega smo kronopotenciometrijski, elektrokemijskom analitičkom tehnikom koja se osniva na mjerenju promjene potencijala elektrode, stvorili patinu. Prvo smo polarizirali sat vremena na struji od $90 \mu\text{A cm}^{-2}$ te nakon toga još sat vremena na struji od $50 \mu\text{A cm}^{-2}$.



Slika 6. Aparatura za dobivanja patine kronopotenciometrijski

3.1.3. Postupak pripreme otopine

Za pripremu zaštitnih slojeva fosfonskih kiselina korištena je 16 – fosfonoheksadekanoična kiselina (čistoće 97 %) Sigma Aldrich, Merck. prikazane strukture na slici 4.

Ispitivane su tri različite koncentracije 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline koje su pripravljene otapanjem u 96 % etanolu. Koncentracija prve otopine iznosi $c_1 = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, koncentracija druge otopine iznosi $c_2 = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ te koncentracija treće iznosi $c_3 = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$.

3.1.4. Postupak formiranja samoorganizirajućih monoslojeva

Tri su koraka formiranja samoorganizirajućeg monosloja. Prvi korak je oksidacija površine supstrata, u ovom slučaju patinirana površina bronce. Drugi korak je adsorpcija organske kiseline (fosfonske kiseline) iz etanolne otopine na površinu te je treći korak sušenje uzorka. Kako bi se formirao film fosfonske kiseline koji bi bio što djelotvorniji te stabilniji u vremenu, provodili smo različite postupke pripreme monosloja. U tablici 2. prikazani su detaljni koraci pripreme koji su se razlikovali u nizu parametara, od temperature sušenja i temperature adsorpcije, do koncentracije same fosfonske kiseline koja se koristila za izradu monosloja. Također smo ispitivali dvije različite metode formiranja SAM-a. Jedna od metoda je postupak uranjanja (*dip-coating*) koja je najčešće korištena, međutim dugotrajna metoda te se njome troše velike količine radne otopine zbog čega smo koristili i metodu nanošenja kistom.

Tablica 2. Postupci pripreme monosloja

UZORAK	1. KORAK – OKSIDACIJA	2. KORAK – ADSORPCIJA	3. KORAK - SUŠENJE	KONCENTRACIJA OTOPINE FOSFONSKE KISELINE
Netretirani uzorak	25 °C, 24 h	/	/	/
Uzorak B	25 °C, 24 h	40 °C, 20 h	80 °C, 5 h	10^{-3} mol/dm ³
Uzorak C	25 °C, 24 h	40 °C, 20 h	50 °C, 5 h	10^{-3} mol/dm ³
Uzorak D	25 °C, 24 h	40 °C, 20 h	80 °C, 5 h	5×10^{-4} mol/dm ³
Uzorak E	25 °C, 24 h	40 °C, 20 h	80 °C, 5 h	3×10^{-3} mol/dm ³
Uzorak F	25 °C, 24 h	25 °C, 20 h	25 °C, 24 h	3×10^{-3} mol/dm ³
Uzorak G	25 °C, 24 h	40 °C, 20 h	25 °C, 24 h	3×10^{-3} mol/dm ³
Uzorak H	25 °C, 24 h	25 °C, 20 h	25 °C, 48 h	3×10^{-3} mol/dm ³

Kod svih uzoraka je formiran SAM metodom uranjanja, osim uzorka H kod kojeg je korištena metoda nanošenja kistom. Kako bi postupak ispitivanja bio ekološki prihvatljiv, kao otapalo se koristio etanol.

Nakon pripreme zaštitnog monosloja, uzorci su izlagani korozivnom mediju kako bi se ispitalo zaštitno djelovanje monosloja. Korozivni medij je bila simulirana kiselá kiša koja se pripremila tako da su se otobile soli $0,2 \text{ g L}^{-1}$ NaCl, $0,2 \text{ g L}^{-1}$ NaNO₃ i $0,2 \text{ g L}^{-1}$ NHCO₃. pH se podesio na 5 otopinom sumporne kiseline, H₂SO₄, koncentracije $c = 2 \text{ mol/dm}^3$.

3.2. Elektrokemijske tehnike za ispitivanje korozivnih procesa

Intenzitet korozije se može pratiti mjerenjem količine otpuštenih iona nakon izlaganja korozivnom mediju kao i elektrokemijskim metodama. Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućava primjenu različitih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. U ovom radu korištene su tehnike s istosmjernom strujom (DC–tehnike, *engl. direct current technics*) i tehnike izmjeničnom strujom (AC–tehnike, *engl. alternating current technics*).

Uzorci su podvrgnuti elektrokemijskim ispitivanjima, odnosno metodama linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije Polarizacijska mjerenja koje koriste potenciostatske tehnike imaju mogućnost karakterizacije korozivnog ponašanja

materijala. Ispitivanja se provode u troelektrodnom sustavu, u kojem je radna elektroda metal, odnosno legura koja se istražuje, inertna protuelektroda se koristi za zatvaranje strujnog kruga i najčešće je od platine ili grafita, a referentna elektroda je tipično zasićena kalomel elektroda (ZKE). [29-31]

3.2.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom, DC – tehnike

Pri elektrokemijskim ispitivanjima korozije DC–tehnikama, upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatske i galvanostatske metode). Potenciostatska metoda temelji se na zadavanju, u svakoj pojedinoj mjernoj točki, konstantnog potencijala između radne (ispitivane) elektrode i neke referentne elektrode, te mjerenju pripadajuće vrijednosti struje koja teče između radne elektrode i protuelektrode. Galvanostatska metoda temelji se na zadavanju konstantne vrijednosti struje koja prolazi u strujnom krugu između radne elektrode i protuelektrode, te mjerenju odgovarajućih vrijednosti potencijala između ispitivane i referentne elektrode. Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon. Na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju. Na potenciostatskoj polarizaciji osniva se više metoda za određivanje brzine korozije, poput Tafelove ekstrapolacije i određivanje polarizacijskog otpora. [29,30]

3.2.1.1. Metoda linearne polarizacije

Korozijski parametri (bili kinetički ili termodinamički) korozijskog sustava koji ovise o metalnom materijalu koji korodira i korozivnom okolišu, govore o korozijskim svojstvima tog materijala u danom okolišu. Brzinu korozije definira Wanger-Traudova jednadžba iskazana relacijom (16):

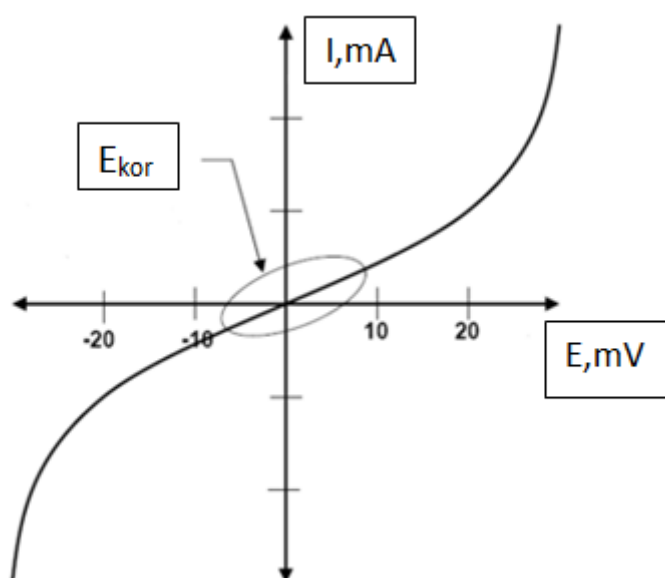
$$i = i_{kor} \left\{ \exp \left[\frac{2,303 \times (E - E_{kor})}{b_a} - \frac{2,303 \times (E - E_{kor})}{b_k} \right] \right\} \quad (16)$$

gdje je i_{kor} – jakost korozijske struje [A]; E_{kor} – korozijski potencijal [mV]; b_a i b_k – nagibi anodnog i katodnog Tafelovog pravca. Gornja relacija izvedena je pod pretpostavkom da je korozijski proces zbroj jedne parcijalne reakcije oksidacije i jedne parcijalne reakcije redukcije koje su pod aktivacijskom kontrolom.

M.Stern i A.L.Geary su na temelju izraza (16) postavili jednadžbu koja omogućava izračunavanje polarizacijskog otpora koristeći eksperimentalno određene vrijednosti gustoće korozijske struje.

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{b_a \times b_k}{2,303 \times (b_a + b_k) \times R_p} = \frac{B}{i_{kor}} \quad (17)$$

Polarizacijski otpor je mjera otpora metala prema koroziji, a definiran je nagibom krivulje potencijal-struja u neposrednoj blizini korozijskog potencijala, slika 7. Proizlazi da se polarizacijski otpor može odrediti iz nagiba polarizacijske krivulje u području malih napona polarizacije te izračunati struja, pomoću anodnog i katodnog Tafelovog nagiba, ako su poznati. Tafelovi nagibi mogu biti određeni iz polarizacijskih krivulja šireg područja potencijala ili se mogu naći u literaturi. [29,30]



Slika 7. Prikaz ovisnosti struje o potencijalu u blizini korozijskog potencijala [29]

3.2.2. Elektrokemijska korozijska ispitivanja izmjeničnom strujom, AC – tehnike

Kod elektrokemijskih tehnika s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava pa se elektrokemijskoj impedancijskoj spektroskopiji, EIS metodi daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza.

EIS je pouzdana i nedestruktivna metoda pogodna za mjerenja u elektrokemijskim sustavima. EIS je vrlo moćna tehnika koja se koristi u sve većem broju različitih područja. Unaprjeđenjem računalnih programa za analizu podataka impedancije u ovisnosti o frekvenciji, te potenciozata, metoda je potpuno automatizirana i danas ima vrlo široko područje primjene vezano uz različite elektrodne procese. Neke primjene EIS metode su utvrđivanje brzine reakcija, određivanje kapaciteta, vodljivosti, te debljine sloja i prisutnosti pora i raspuklina na ispitivanom uzorku. [32]

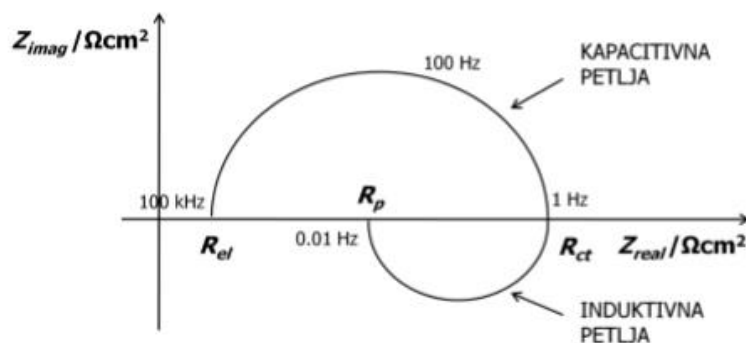
Metoda se osniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije. Budući da metoda ne uključuje linearnu promjenu potencijala, moguća su mjerenja u otopinama male vodljivosti. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je metoda kojom se na elektrodu dovodi izmjenično promjenjiv potencijal male amplitude (5-10 mV) te širokog opsega frekvencija (1mHz–1MHz). Kao odziv prati se amplituda te fazni pomak izmjenično promjenjive struje iste frekvencije.

Za razliku od istosmjernih struja gdje je frekvencija jednaka nuli, kod izmjeničnih struja je frekvencija različita od nule pa analogna jednačba glasi:

$$E = I \times Z \quad (18)$$

gdje je Z Faradayska impedancija koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje.

Nakon završenog eksperimenta, dobiveni podaci mogu se prikazati u različitim oblicima, a neki od njih su Nyquistov prikaz i Bodeov dijagram. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije u odnosu na realnu komponentu, za svaku pobudnu frekvenciju. Na slici 8. je prikazan Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav. [29,30]



Slika 8. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [29]

3.3. Karakterizacija površine

Uređenost filmova ispitana je Fourier transformacijskom infracrvenom spektroskopijom (eng. Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR).

3.3.1. Fourier transformacijska infracrvena spektroskopija

FTIR spektroskopija je metoda kojom se određuje kemijski sastav, struktura i konformacija tvari. Spektroskopija omogućuje karakterizaciju materijala u kapljevitom i krutom stanju, kao i karakterizaciju uzoraka podvrgnutih pirolizi. Analizira se spektralno

područje od 400 do 4000 cm^{-1} . Osnovne komponente sustava su: optička jedinica, Michelsonov interferometar, izvor zračenja s monokromatorom, FR-DTGS detektor (područje rada: 7800-350 cm^{-1}), pripadajući softver s bazom podataka Spectrum Library L 1108721 Stadtler Hummel. Uzorak u krutom (film, pastila) i kapljevitom stanju, pirolizat, organski, prirodni/ sintetski. [33]

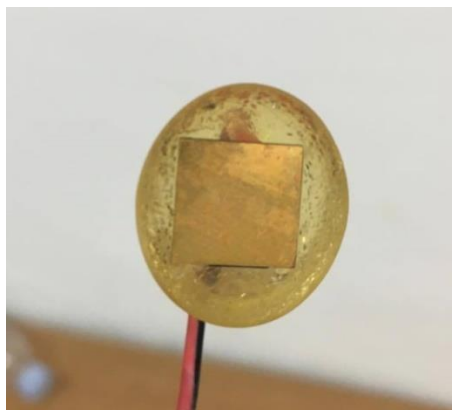
4. REZULTATI

Svojstva samoorganizirajućih monoslojeva te patine formiranih na oksidiranim metalnim uzorcima ovise o brojnim parametrima. Među najvažnijima su površina uzorka, odnosno postupak pripreme površine metalnog uzorka, postupak pripreme patine na površini te sama otopina koja se nanosi na površinu. Zbog toga su uspoređivana svojstva netretiranih i tretiranih površina ispitivanih metalnih materijala pri različitim uvjetima i metodama. Uvjeti pripreme zaštitnog filma dani su u tablici 2. u eksperimentalnom dijelu rada. Uzorci su uspoređivani s netretiranim uzorkom radi što boljeg uvida u promjene svojstava materijala. Određen je utjecaj pojedinih parametara pojedinog koraka pripreme zaštitnog samoorganizirajućeg monosloja na njegova svojstva:

- a) utjecaja koncentracije organske kiseline
- b) utjecaja temperature sušenja
- c) utjecaja temperature adsorpcije
- d) utjecaja metode nanošenja zaštitnog monosloja



Slika 9. Rezultat metode nanošenja kistom



Slika 10. Umjetno dobivena patina

Prvi korak u formiranju filma jednak je za sve uzorke, neovisno o metodi nanošenja ili koncentraciji organske kiseline, a to je oksidacija površine s ciljem dobivanja zaštitnog oksidnog filma. Priprema zaštitnog oksidnog filma provodila se na sobnoj temperaturi, 25 °C, unutar 24 sata.

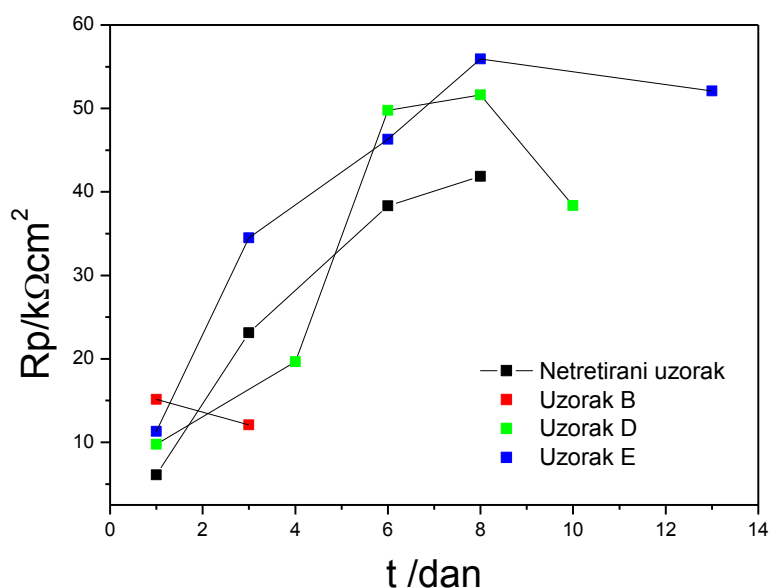
Zaštitna svojstva tako pripremljenih uzoraka ispitana su elektrokemijskim tehnikama za ispitivanje korozijskih procesa u simuliranoj otopini kisele kiše čija je pH vrijednost 5 nakon 45 minuta vremena stabilizacije.

4.1. Elektrokemijska ispitivanja DC i AC tehnikama

4.1.1. Rezultati metode linearne polarizacije

a) utjecaj koncentracije 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline na formiranje zaštitnog monosloja

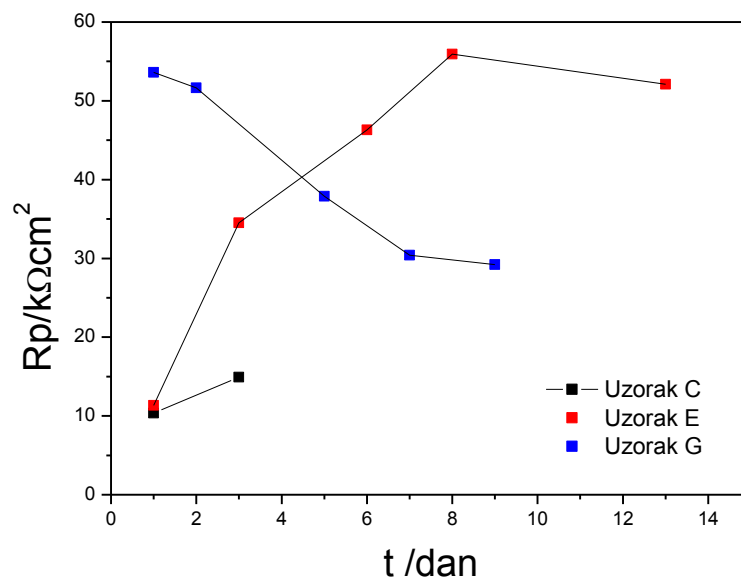
Uspoređivana je korozijska otpornost netretiranog uzorka patinirane bronce s tretiranim uzorkom B, koncentracije $c = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, uzorkom D, koncentracije $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ te uzorkom E koncentracije $c = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$.



Slika 11. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu tretiranih i netretiranih uzoraka patinirane bronce u simuliranoj otopini kisele kiše, pH = 5

b) utjecaj temperature sušenja formiranih zaštitnih monoslojeva 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline

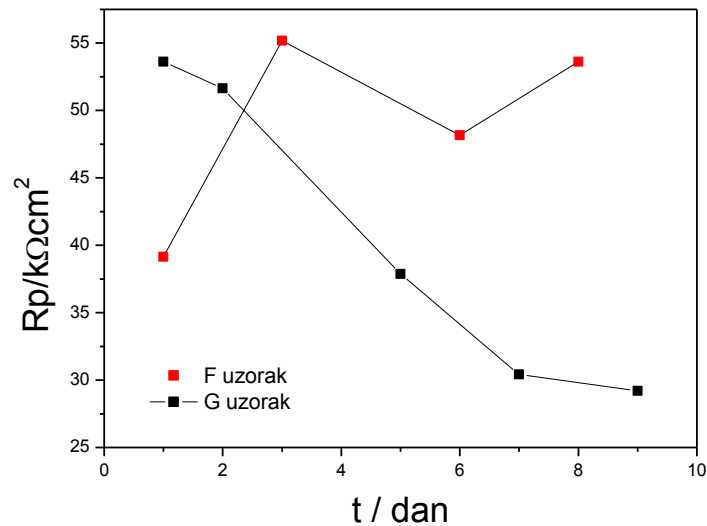
Uspoređivana je korozivna otpornost triju tretiranih uzorka kojima su prva dva koraka u postupku pripreme zaštitnih monoslojeva ista (oksidacija na sobnoj temperaturi te adsorpcija na 40 °C). Uzorak C je pripremljen pri različitoj koncentraciji od ostala dva uzorka. Međutim, sva tri se razlikuju u trećem koraku, koraku sušenja. Uzorak C sušen je pri temperaturi od 50 °C, uzorak E na 80 °C i uzorak G na sobnoj temperaturi, od 25 °C.



Slika 12. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu tretiranih uzoraka bronce C,E i G u simuliranoj otopini kisele kiše, pH = 5

c) utjecaj temperature adsorpcije na formiranje samoorganizirajućeg monosloja

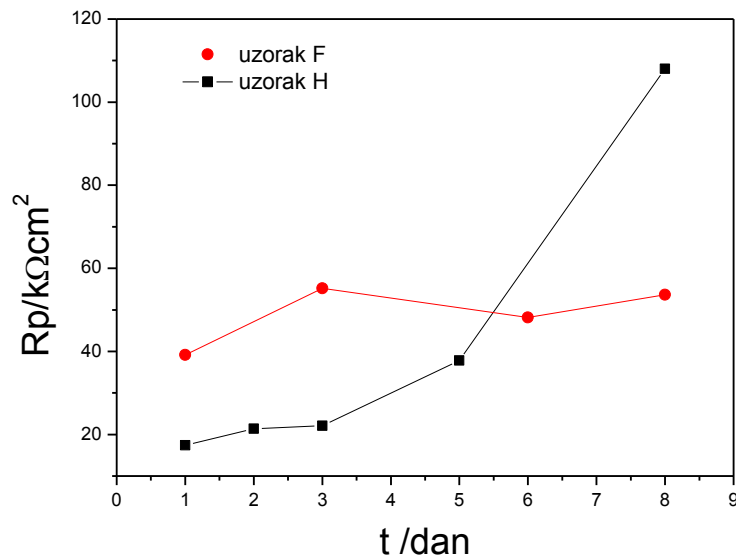
Uspoređivana je korozijska otpornost dvaju tretiranih uzoraka oksidiranih na sobnoj temperaturi, međutim kod uzorka G adsorpcija se provodila pri temperaturi od 40 °C, dok se kod uzorka F adsorpcija provodila na sobnoj temperaturi od 25 °C.



Slika 13. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu tretiranih uzoraka patinirane bronce F i G u simuliranoj otopini kisele kiše, pH = 5

d) utjecaj metode nanošenja samoorganizirajućeg monosloja

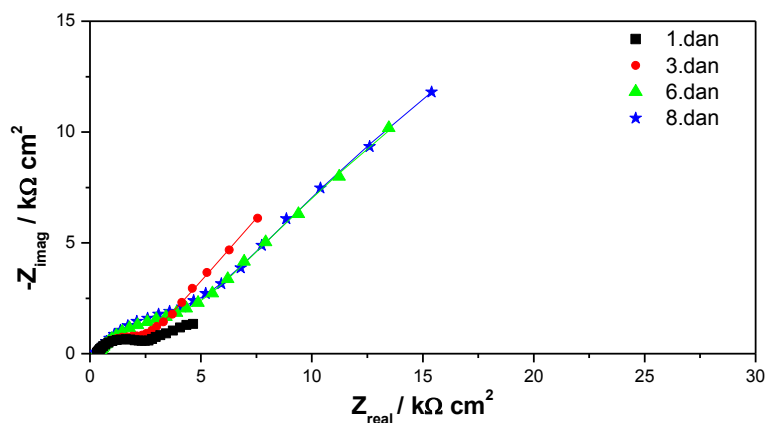
Uspoređivane su korozijske otpornosti uzorka, F i H. Oba uzorka su tretirana na sobnoj temperaturi u svim koracima pripreme samoorganizirajućeg monosloja. Razlika je u metodama nanošenja 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline. Kod uzorka F koristila se metoda uranjanja, a kod uzorka H metoda kistom.



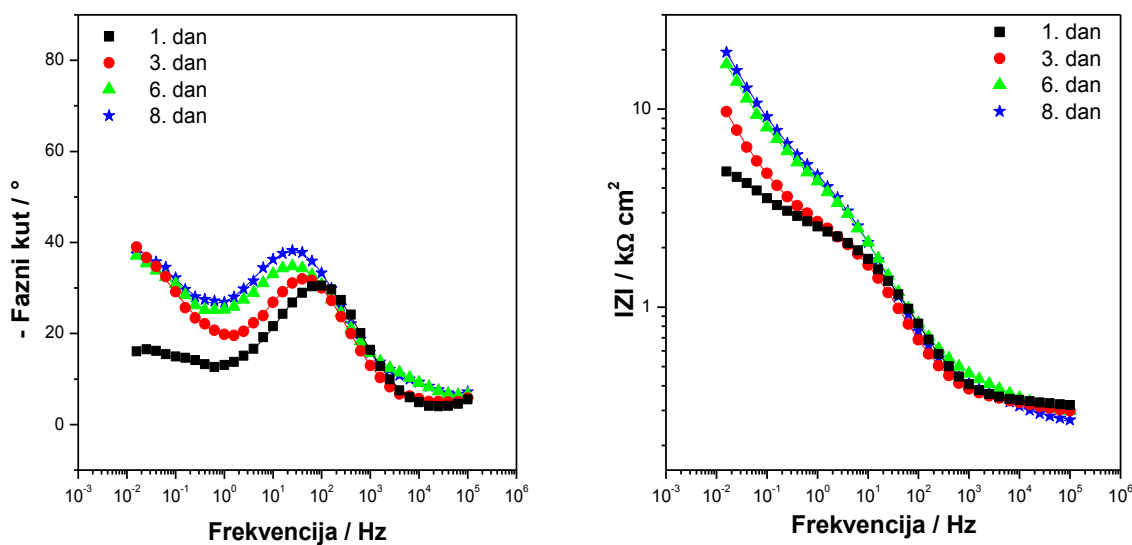
Slika 14. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu tretiranih uzoraka bronce F i H u simuliranoj otopini kisele kiše, pH = 5

4.1.2. Rezultati ispitivanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom ispitivana su zaštitna svojstva pripremljenih uzoraka, uronjenih u simuliranu otopinu kisele kiše.



Slika 15. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za netretirani uzorak bronce (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)



Slika 16. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za netretirani uzorak bronce (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

Dobiveni impedancijski spektri analizirani su pomoću modela električnog ekvivalentnog kruga prikazanim na slici 17. Odziv kod najviših frekvencija predstavlja $R_f - C_f$ krug koji se odnosi na tanki sloj oksida tik uz broncu. Područje nižih frekvencija opisano je sa krugom $R_t - C_d$ koji se odnosi na broncu, a treći krug $R_F - C_F$ se odnosi na vanjski sloj patine.

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

R_f – otpor oksidnog filma, $\Omega \text{ cm}^2$

C_f – kapacitet oksidnog filma, F cm^{-2}

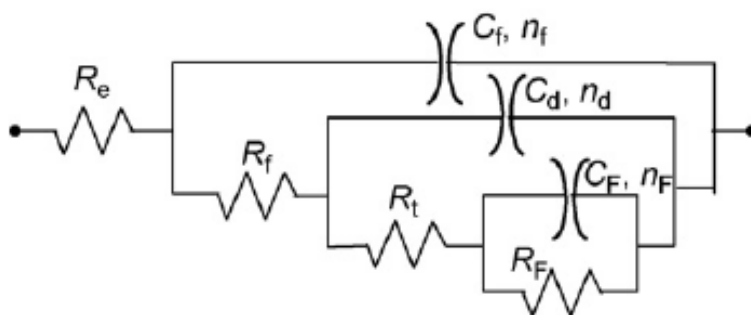
R_t – otpor prijenosu naboja, $\Omega \text{ cm}^2$

C_d – kapacitet elektrokemijskog dvosloja, F cm^{-2}

R_F – Faradayski otpor korozijskih produkata, $\Omega \text{ cm}^2$

C_F – Faradayski kapacitet korozijskih produkata, F cm^{-2}

n_f, n_d, n_F – koeficijenti koji pokazuju odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja

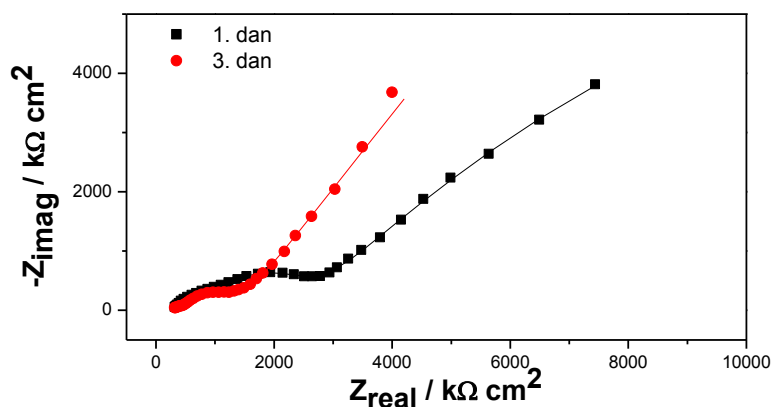


Slika 17. Električni ekvivalentni krug korišten za analizu impedancijskih spektara [2]

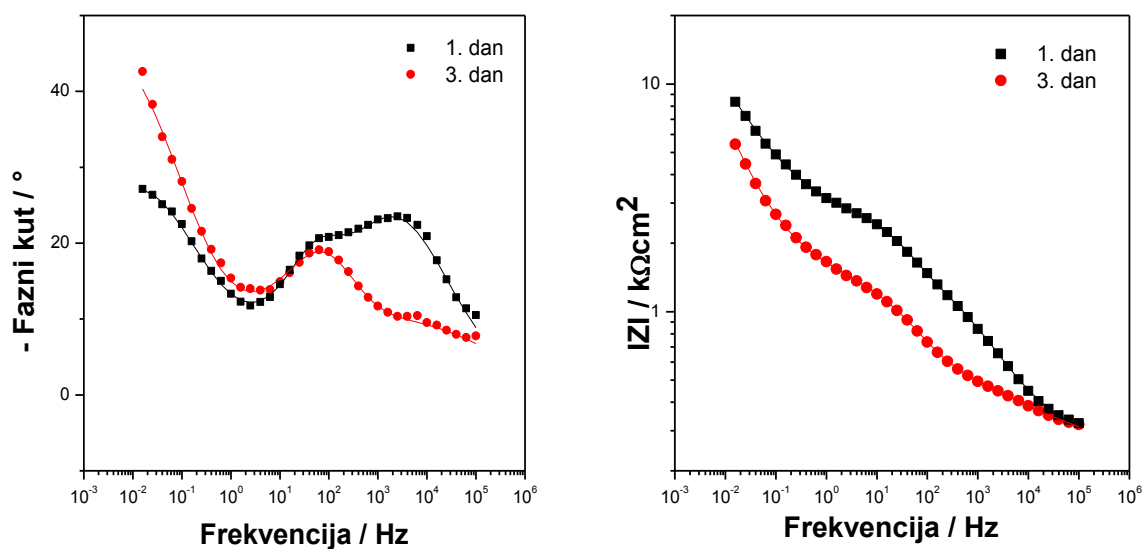
Tablica 3. Impedancijski parametri za netretirani uzorak patinirane bronce

Dan	$R_f / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	n_f	$C_f / \mu\text{Fcm}^{-2}$	$R_t / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	n_d	$C_d / \mu\text{Fcm}^{-2}$	$R_F / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	n_F	$C_F / \mu\text{Fcm}^{-2}$
1.	0,3244	0,86	$2,719 \times 10^{-3}$	1,828	0,69	16,59	11,62	0,40	652,3
3.	0,2506	0,33	18,41	2,399	0,71	20,03	$1,968 \times 10^{10*}$	0,56	410,1
6.	0,2789	0,51	24,38	5,018	0,69	12,45	95,55	0,60	226,4
8.	0,2082	0,52	19,84	5,522	0,71	13,13	101,9	0,60	193,4

* velika ekstrapolacija mjernih podataka



Slika 18. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za tretirani uzorak B (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

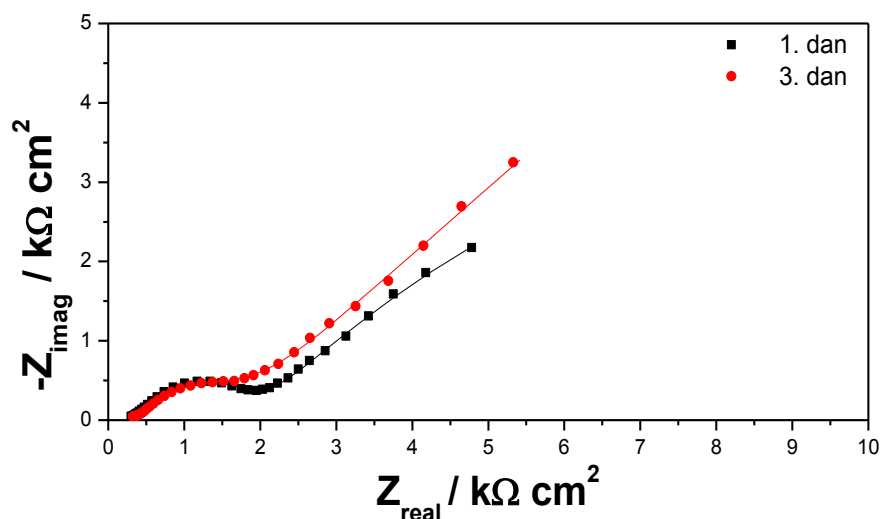


Slika 19. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za tretirani uzorak B (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

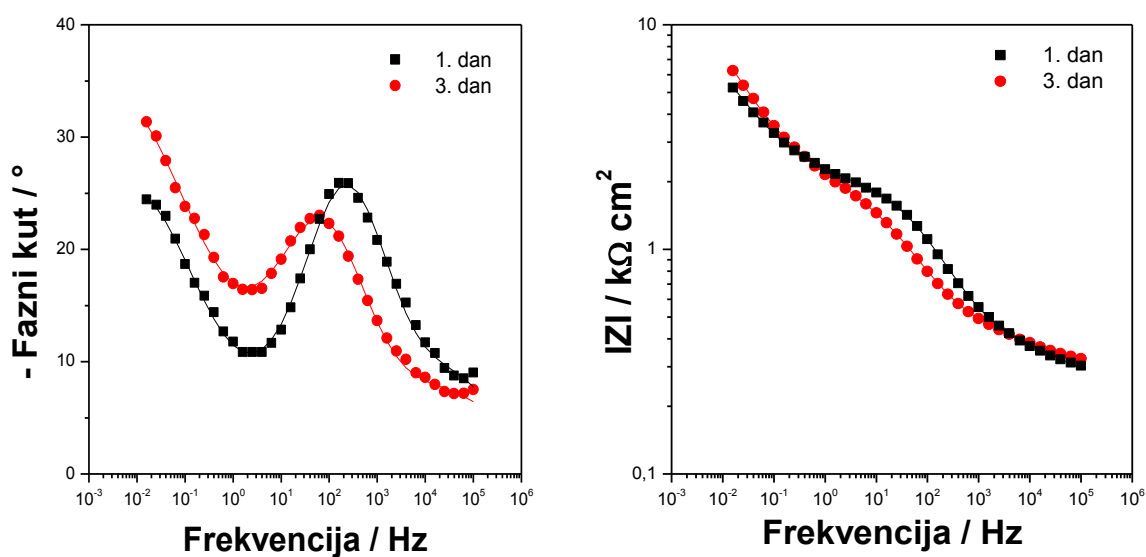
Tablica 4. Impedancijski parametri za tretirani uzorak B

Dan	$R_f / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	n_f	$C_f / \mu\text{Fcm}^{-2}$	$R_d / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	n_d	$C_d / \mu\text{Fcm}^{-2}$	$R_F / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	n_F	$C_F / \mu\text{Fcm}^{-2}$
1.	1,429	0,57	7,816	1,081	0,84	7,131	28,72	0,52	452,6
3.	0,4604	0,38	71,85	1,045	0,77	10,86	$1,631 \times 10^{11*}$	0,60	745,0

* velika ekstrapolacija mjernih podataka



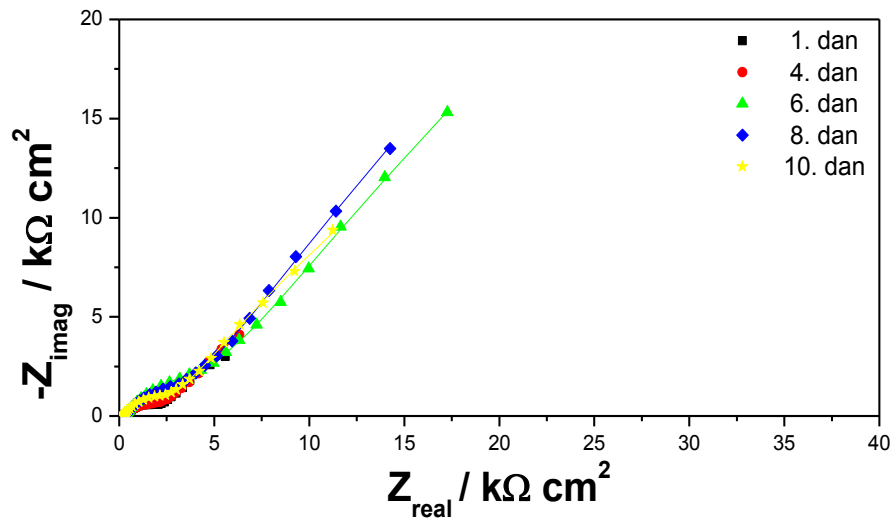
Slika 20. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za tretirani uzorak C (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)



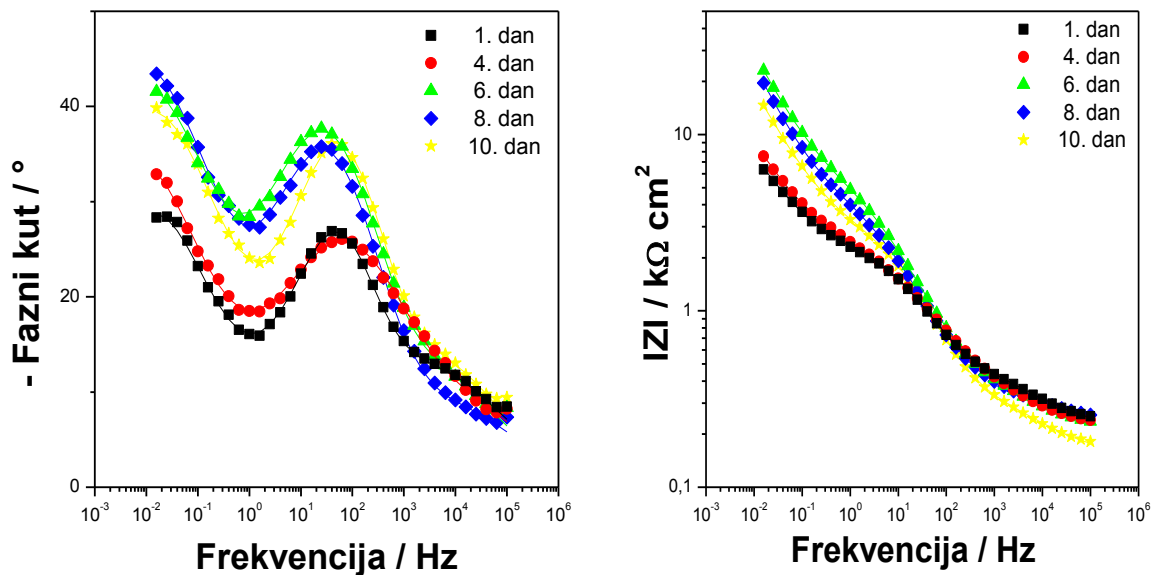
Slika 21. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za tretirani uzorak C (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

Tablica 5. Impedancijski parametri za tretirani uzorak C

Dan	$R_f / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	n_f	$C_f / \mu\text{Fcm}^{-2}$	$R_d / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	n_d	$C_d / \mu\text{Fcm}^{-2}$	$R_F / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	n_F	$C_F / \mu\text{Fcm}^{-2}$
1.	0,1795	0,60	4,002	1,601	0,65	10,09	18,57	0,50	760,0
3.	0,2275	0,47	20,78	1,509	0,64	21,62	141,7	0,48	565,2



Slika 22. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za tretirani uzorak D (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

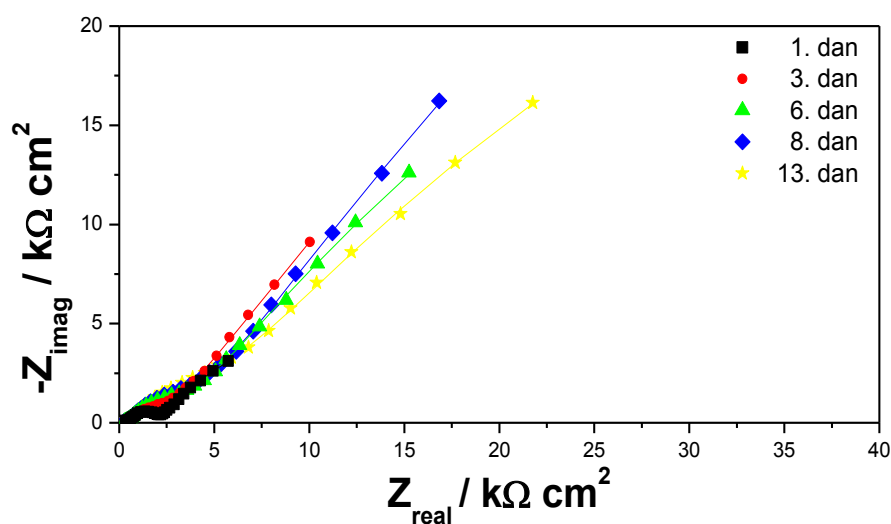


Slika 23. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za tretirani uzorak D (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

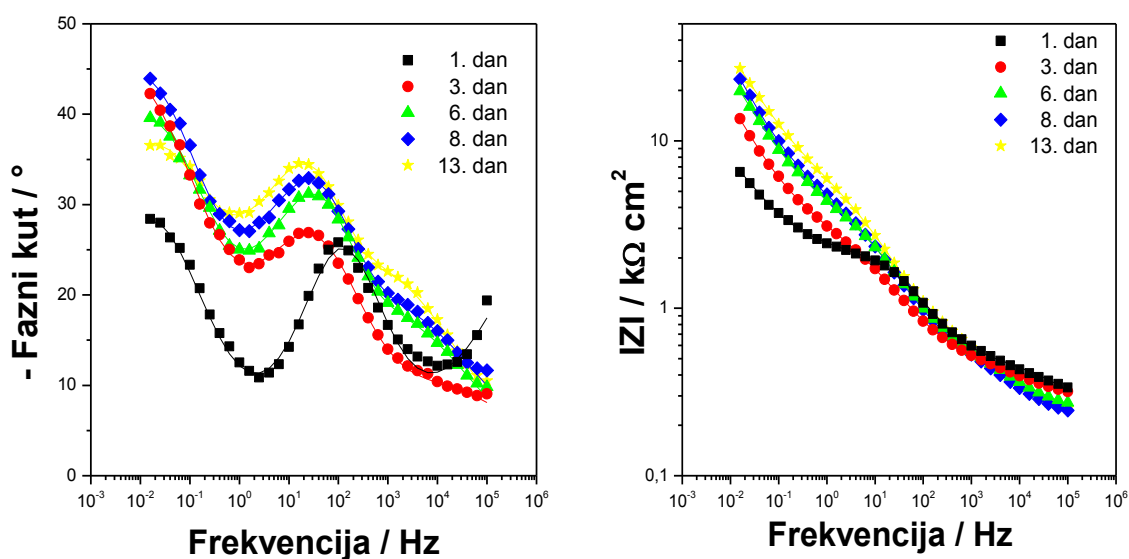
Tablica 6. Impedancijski parametri za tretirani uzorak D

Dan	$R_f / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	n_f	$C_f / \mu\text{Fcm}^{-2}$	$R_t / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	n_d	$C_d / \mu\text{Fcm}^{-2}$	$R_F / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	n_F	$C_F / \mu\text{Fcm}^{-2}$
1.	0,3985	0,47	33,51	1,857	0,74	12,09	19,71	0,58	638,6
4.	0,1613	0,50	20,54	2,553	0,51	39,01	53,29	0,56	523,3
6.	0,2868	0,52	22,55	6,299	0,67	13,26	256,5	0,60	152,5
8.	0,1781	0,53	17,39	4,520	0,66	19,62	$2,903 \times 10^{11*}$	0,60	190,1
10.	0,2422	0,54	20,58	2,992	0,73	10,72	100,7	0,59	254,5

* velika ekstrapolacija mjernih podataka



Slika 24. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za tretirani uzorak E (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

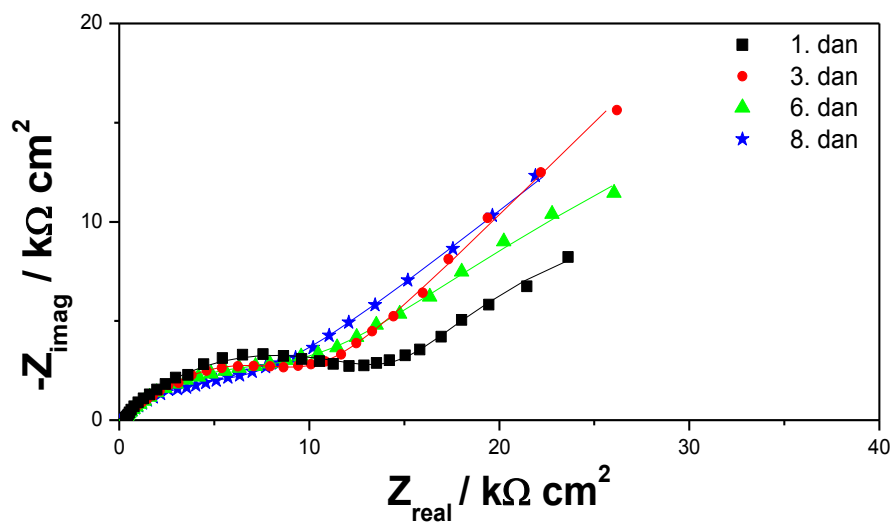


Slika 25. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za tretirani uzorak E (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

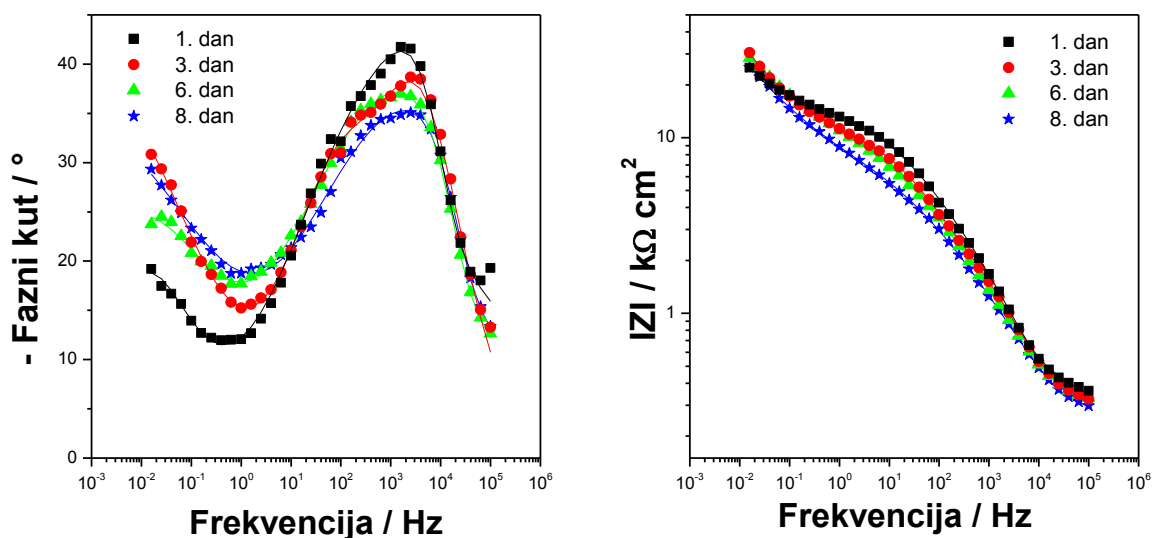
Tablica 7. Impedancijski parametri za tretirani uzorak E

Dan	$R_f / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	n_f	$C_f / \mu\text{Fcm}^{-2}$	$R_t / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	n_d	$C_d / \mu\text{Fcm}^{-2}$	$R_F / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	n_F	$C_F / \mu\text{Fcm}^{-2}$
1.	0,5293	0,44	3,989	1,761	0,69	11,87	17,7	0,59	655,4
3.	0,4125	0,40	43,93	3,462	0,63	22,11	$1,889 \times 10^{10*}$	0,60	241,6
6.	0,9260	0,44	39,16	4,924	0,75	6,364	148,9	0,62	158,4
8.	1,027	0,42	47,92	7,216	0,74	5,903	$8,074 \times 10^{11*}$	0,66	123,0
13.	1,654	0,45	37,71	8,441	0,79	4,269	137,9	0,61	98,02

* velika ekstrapolacija mjernih podataka



Slika 26. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za tretirani uzorak F (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

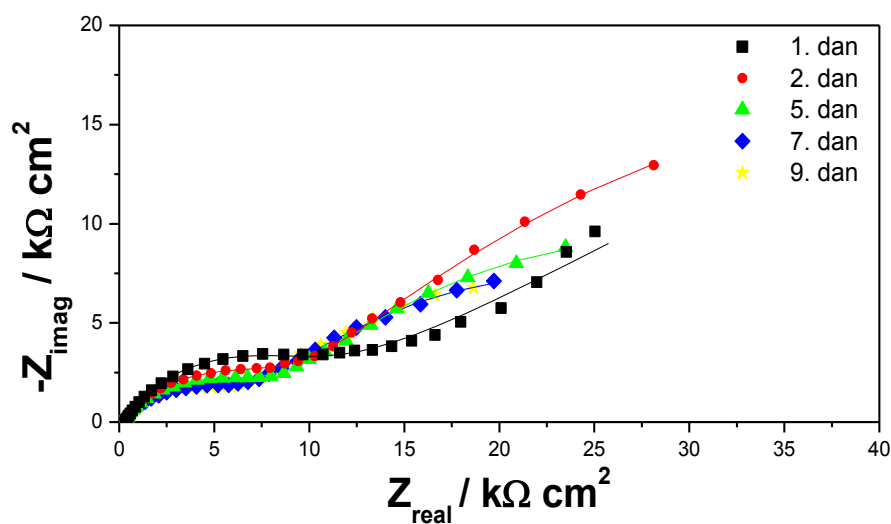


Slika 27. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za tretirani uzorak F (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

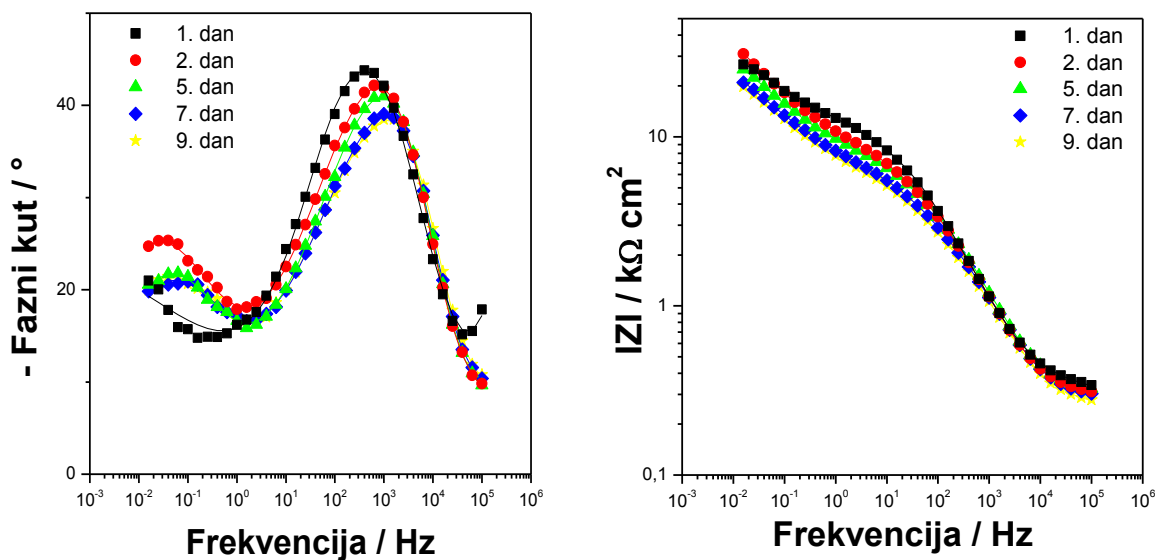
Tablica 8. Impedancijski parametri za tretirani uzorak F

Dan	$R_f / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	n_f	$C_f / \mu\text{Fcm}^{-2}$	$R_t / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	n_d	$C_d / \mu\text{Fcm}^{-2}$	$R_F / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	n_F	$C_F / \mu\text{Fcm}^{-2}$
1.	0,7066	0,49	7,656	14,94	1,00	0,01819	33,19	0,65	272,9
3.	2,294	0,73	0,835	7,811	0,61	5,378	1256	0,50	136,1
6.	0,4478	0,49	10,13	10,65	1,00	0,01465	113,6	0,46	116,4
8.	0,4393	0,47	11,97	7,431	1,00	0,01292	$3,001 \times 10^{10*}$	0,42	121,8

* velika ekstrapolacija mjernih podataka



Slika 28. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za tretirani uzorak G (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

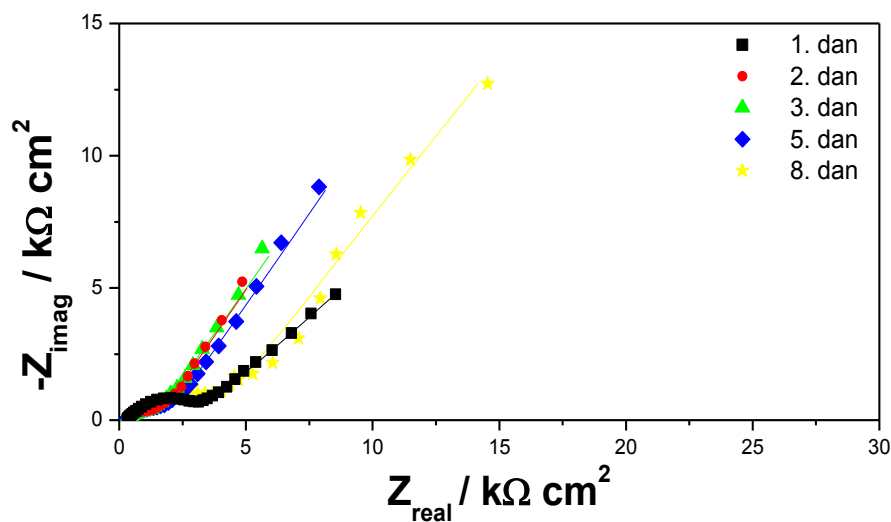


Slika 29. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za tretirani uzorak G (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

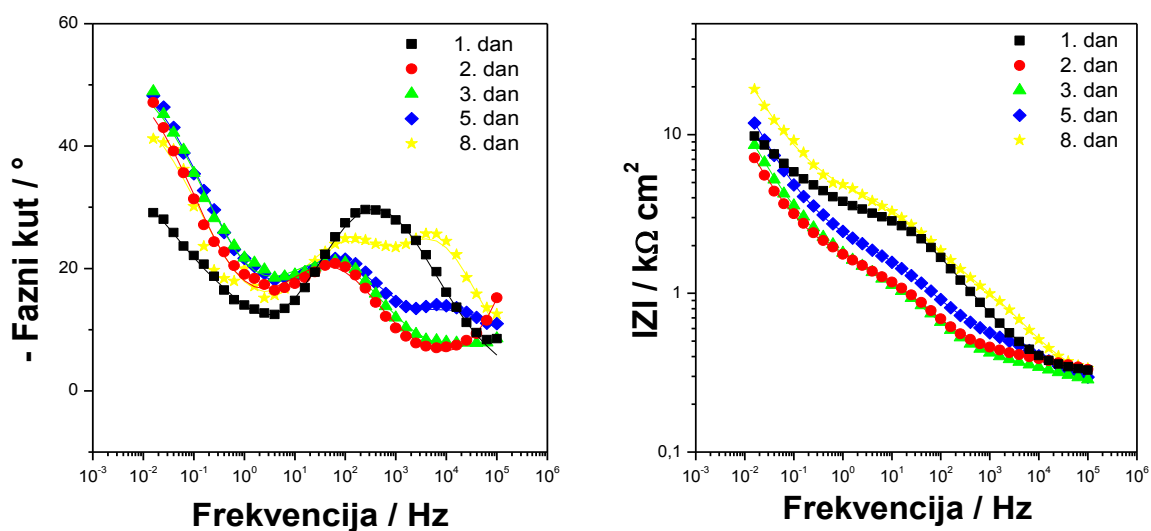
Tablica 9. Impedancijski parametri za tretirani uzorak G

Dan	$R_f / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	n_f	$C_f / \mu\text{F cm}^{-2}$	$R_t / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	n_d	$C_d / \mu\text{F cm}^{-2}$	$R_F / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	n_F	$C_F / \mu\text{F cm}^{-2}$
1.	0,3251	1,00	$8,951 \times 10^{-4*}$	8,620	0,67	3,0460	$2,342 \times 10^{23*}$	0,30	103,4
2.	0,1936	0,46	9,316	10,63	0,82	0,3491	73,03	0,53	102,0
5.	0,2033	0,47	8,934	9,169	0,84	0,2458	39,31	0,54	120,9
7.	0,2331	0,48	10,84	7,571	0,88	0,1342	32,90	0,52	134,6
9.	0,2446	0,49	11,17	7,011	0,92	0,0780	31,79	0,52	142,6

* velika ekstrapolacija mjernih podataka



Slika 30. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za tretirani uzorak H (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)



Slika 31. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za tretirani uzorak H (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

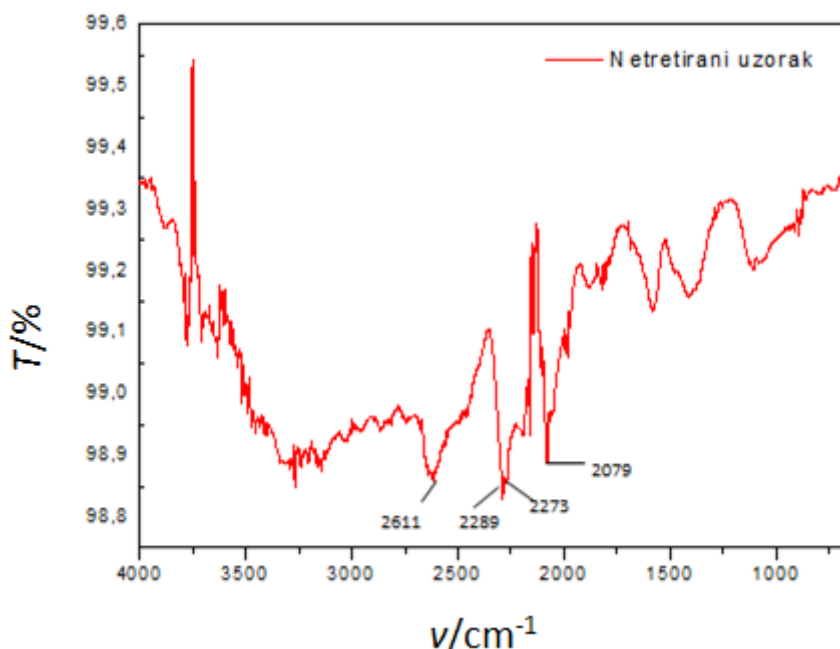
Tablica 10. Impedancijski parametri za tretirani uzorak H

Dan	$R_f / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	n_f	$C_f / \mu\text{F cm}^{-2}$	$R_t / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	n_d	$C_d / \mu\text{F cm}^{-2}$	$R_F / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	n_F	$C_F / \mu\text{F cm}^{-2}$
1.	3,5040	0,56	13,260	0,8634	1,00	145,10	159,1	0,50	433,9
2.	0,3758	0,73	0,045	1,432	0,56	62,89	$5,235 \times 10^{-7*}$	0,61	600,5
3.	0,1755	0,53	4,055	1,418	0,55	62,80	$1,148 \times 10^{13*}$	0,61	451,3
5.	0,3327	0,56	5,741	1,772	0,57	38,21	$4,902 \times 10^{8*}$	0,61	331,5
8.	0,9181	0,68	1,631	3,306	0,59	15,06	508,3	0,59	217,8

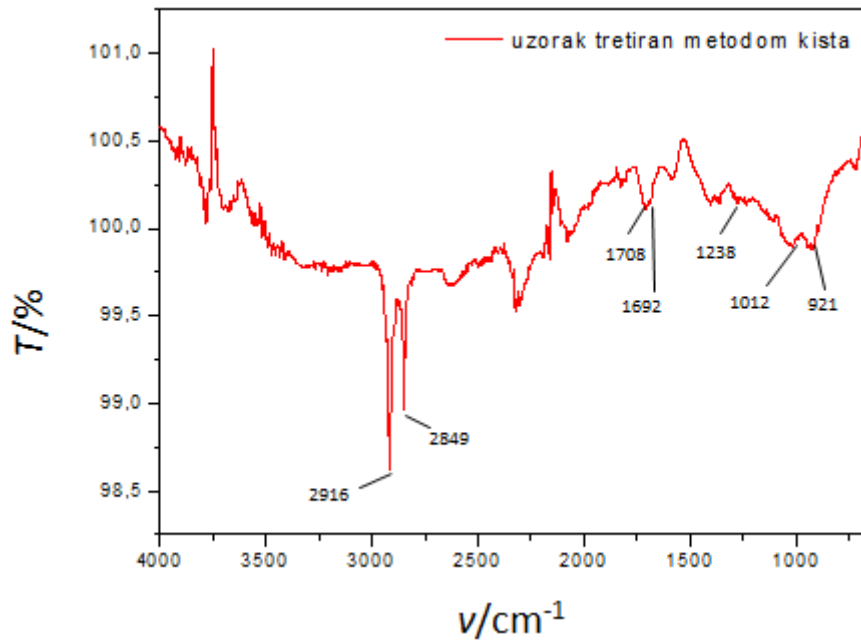
* velika ekstrapolacija mjernih podataka

4.2. Površinske karakteristike formiranih samoorganizirajućih monoslojeva

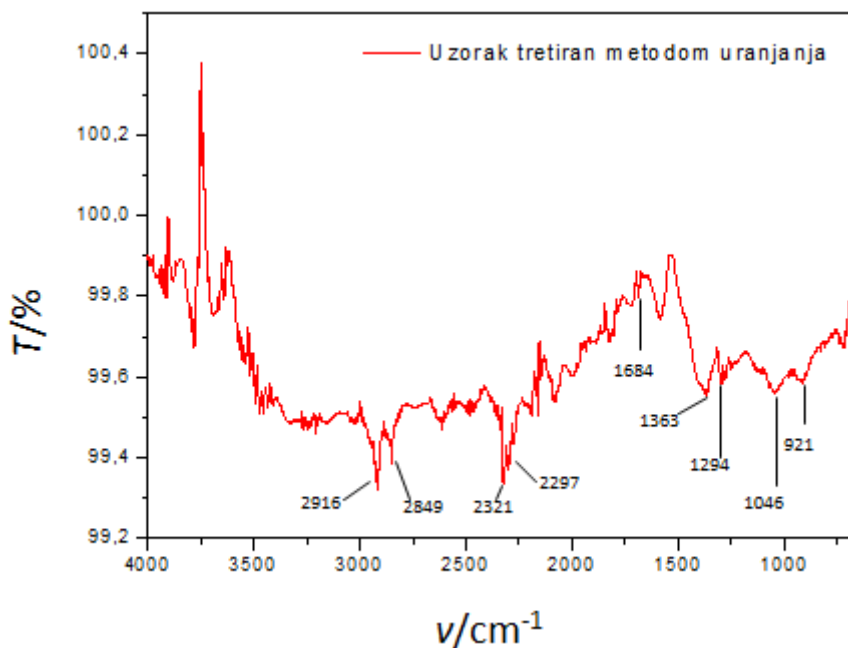
Na uzorcima G i F koji su tretirani 16 – fosfonoheksadekanoičnom kiselinom koncentracije $c = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, primjenom različitih metoda nanošenja, G uzorak metodom kista, F uzorak metodom uranjanja napravljena je analiza FTIR-om, koja omogućuje karakterizaciju materijala, u usporedbi s netretiranom površinom patinirane bronce.



Slika 32. FTIR spektar za netretirani uzorak patinirane bronce



Slika 33. FTIR spektar za uzorka G, tretiranog 16 – fosfonoheksadekanoičnom kiselinom koncentracije $c = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ metodom kista



Slika 34. FTIR spektar za uzorka F, tretiranog 16 – fosfonoheksadekanoičnom kiselinom koncentracije $c = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ metodom uranjanja

5. RASPRAVA

Cilj ovog rada je modifikacija površine legure bronce prekrivene patinom kako bi se poboljšala njena korozijska stabilnost u uvjetima atmosferske korozije. Bronca je vrlo čest konstrukcijski materijal od kojeg su načinjeni kulturni spomenici, a patina im daje estetsku i zaštitnu vrijednost. Formiran je zaštitni film 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline s ciljem poboljšanja korozijske otpornosti bez narušavanja izvornog izgleda materijala. Površinska karakterizacija uzorka bronce provodila se Fourierovom transformacijskom infracrvenom spektroskopijom. Zaštitna svojstva filma fosfonske kiseline ispitivala su se elektrokemijskim metodama: linearnom polarizacijom te elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.

5.1. Utjecaj koncentracije 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline na formiranje samoorganizirajućeg monosloja na patiniranoj bronci

Cilj ispitivanja bio je odrediti optimalnu koncentraciju 16–fosfonoheksadekanoične kiseline iz koje će se formirati samoorganizirajući monosloj što djelotvornije zaštite. Uzorak bronce tretiran je s tri različite koncentracije 16–fosfonoheksadekanoične kiseline. Tretirani uzorci uspoređivani su s netretiranim uzorkom patinirane bronce.

Prema dobivenim rezultatima prikazanim na slici 11. može se uočiti da vrijednost polarizacijskog otpora za netretirani uzorak prvi dan mjerenja iznosi $6,1 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, a s vremenom raste. Moguće je pretpostaviti da dolazi do transformacije sloja patine u stabilnije spojeve koji imaju bolja zaštitna svojstva zbog čega nakon osmog dana polarizacijski otpor doseže vrijednost od $41,9 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. Uzorak B pripremljen pri manjoj koncentraciji $c = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ otopine 16–fosfonoheksadekanoične kiseline, prvog dana ima vrijednost polarizacijskog otpora $15,2 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, uzorak D tretiran pri najmanjoj koncentraciji, $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ima vrijednost $9,9 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, te uzorak E tretiran pri najvećoj koncentraciji, $c = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ima vrijednost $11,3 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. Nakon zadnjeg dana mjerenja uzorak tretiran pri srednjoj koncentraciji ima vrijednost $12,1 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ dok uzorak tretiran pri najmanjoj koncentraciji ima vrijednost $29,2 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, dok uzorak tretiran pri najvećoj koncentraciji ima vrijednost $52,1 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. Kod uzoraka pripremljenih pri $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ i $c = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ prisutan je trend porasta polarizacijskog otpora u vremenu. Međutim, iako nakon osam dana izlaganja kod uzorka tretiranog s najvećom koncentracijom 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline dolazi do opadanja vrijednosti polarizacijskog otpora, ovaj uzorak i dalje ima veći polarizacijski otpor nego uzorci tretirani pri druge dvije koncentracije. Stoga se može zaključiti da pri sve tri koncentracije nastaje zaštitni film 16 –

fosfonoheksadekanoične kiseline, no najbolji rezultat se postiže pri najvećoj koncentraciji, odnosno u ovom slučaju $c = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$.

Daljnja ispitivanja provedena su elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom koja daje detaljnije informacije o korozijskom ponašanju ispitivanih materijala. Provedena je usporedba tretiranih i netretiranih uzoraka bronce što je prikazano Nyquistovim i Bodeovim dijagramima na slikama 15., 16., 18., 19., 22., 23., 24. i 25. Dobiveni spektri analizirani su primjenom električnog modela prikazanim na slici 17. te su impedancijski parametri prikazani u tablicama 3., 4., 6. i 7.

Iz rezultata je vidljivo da se kod netretiranog uzorka bronce te kod tretiranih uzoraka D i E vrijednosti impedancije povećavaju s vremenom izlaganja uzorka korozivnom mediju, što je u skladu s porastom polarizacijskog otpora u vremenu dobivenog metodom linearne polarizacije. Na Bodeovim krivuljama maksimumi faznog kuta svih uzoraka se nalaze pri srednjim i nižim frekvencijama. Najveći pomak maksimuma prema višim vrijednostima frekvencije ima uzorak tretiran koncentracijom E, dok netretiran uzorak ima maksimum pomaknut prema najnižoj vrijednosti frekvencije.

Najmanji otpori zaštitnog oksida dobiveni su kod netretiranog uzorka što je i očekivano budući da nema formiran zaštitni film 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline, dok su najveći otpori zabilježeni kod uzorka E što ukazuje na učinkovitu zaštitu sloja. Kod tretiranih uzoraka uočavaju se veće vrijednosti R_F u odnosu na netretirani uzorak što govori da se zaštitni film formirao na vanjskoj površini patine. Samo kod uzoraka B i E uočava se blagi porast vrijednosti R_F u odnosu na netretirani uzorak. Na temelju ovih podataka može se pretpostaviti da ne dolazi do značajnijeg vezanja 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline na čistu broncu već samo na oksidni sloj i vanjski porozni sloj patine.

Kod pojedinih mjerenja nije bilo moguće točno odrediti R_F zbog velike ekstrapolacije rezultata, što je označeno u svakoj tablici.

S obzirom na dobivene vrijednosti otpora zaštitnog filma nanesenog pri različitim koncentracijama otopine 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline možemo zaključiti da je optimalna koncentracija otopine $c = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ te su daljnja ispitivanja provedena navedenom koncentracijom.

5.2. Utjecaj temperature sušenja na formiranje samoorganizirajućeg monosloja na patiniranoj bronci

Nakon ispitivanja koja je koncentracija najpogodnija za stvaranje zaštitnog samoorganizirajućeg monosloja, provedena su ispitivanja ostalih parametara koji utječu na

formiranje SAM-a. Sljedeći ispitivani parametar je temperatura sušenja. Provedena su mjerenja na tri uzorka sušena pri različitim temperaturama kao što je detaljnije opisano u tablici 2. u eksperimentalnom dijelu.

Usporedbom tretiranih uzoraka C, sušenih na 50 °C, E uzoraka sušenih na 80 °C te G uzorka sušenih na 25 °C iz rezultata prikazanih na slici 12., vidljivo je da tretirani uzorak G na početku ima najveće vrijednosti polarizacijskog otpora, nakon čega ga slijedi uzorak E, dok uzorak C, pokazuje najmanje vrijednosti polarizacijskog otpora u vremenu. Vrijednosti otpora uzorka sušenog na sobnoj temperaturi s vremenom opadaju dok kod uzorka sušenog na 80 °C rastu s vremenom.

Također provedena je usporedba tretiranih i netretiranih uzoraka EIS-om što je prikazano na slikama 20., 21., 24., 25., 28. i 29. Prikazani dijagrami za netretirani uzorak analizirani su također primjenom električnog modela prikazanog na slici 14. Dobiveni impedancijski parametri prikazani su u tablicama 5., 7. i 9. Iz rezultata je vidljivo da 16-fosfonoheksadekanoična kiselina povećava korozijsku stabilnost patine (veći R_F) kod uzoraka sušenih pri povišenoj temperaturi dok kod uzorka G, sušenog pri sobnoj temperaturi inhibitor ima veći utjecaj na korozijsku otpornost brončane podloge (povećanje R_T). Na temelju ovih rezultata može se zaključiti da temperatura sušenja značajno utječe na način vezanja ispitivanog inhibitora na površinu uzorka, a time i na mehanizam korozijske zaštite.

Iako zaštitno djelovanje filma uzorka E blago opada u vremenu, iz EIS-a (slika 24.) se jasno vidi da je i nakon duljeg izlaganja simuliranoj otopini kisele kiše prisutan film 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline. Kako ovaj uzorak ima vrlo visoke polarizacijske otpore koji rastu s vremenom zaključili smo da temperatura sušenja od 80 °C najbolje pogoduje patiniranoj bronci s obzirom da smo dobili najbolje rezultate.

5.3. Utjecaj temperature adsorpcije 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline na formiranje samoorganizirajućeg monosloja na patiniranu broncu

Nakon ispitivanja utjecaja temperature sušenja gdje je najbolji rezultat imao tretirani uzorak E, sušen na temperaturi od 80 °C, provjerilo se i kako temperatura adsorpcije utječe na svojstva dobivenog filma 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline. Iz tog razloga uspoređivani su rezultati tretiranih uzoraka F i G koji su pripremljeni istim postupkom oksidacije, a temperatura adsorpcije je bila različita.

Ako usporedimo vrijednosti otpora uzoraka F i G, vidljivo je da su vrijednost polarizacijskih otpora kod uzorka F nešto veći nego kod uzorka G kao što je prikazano na slici 13., a nakon trećeg dana uronjenosti uzorka F, vrijednosti impedancije se počinju smanjivati

te nakon čega opet rastu. Uzorak G bilježi pad vrijednosti impedancije od početka. Osvrtom na postupak pripreme, može se zaključiti da uzorak F, pripremljen na nižoj temperaturi adsorpcije ima djelotvorniji zaštitni film. Na temelju ovih rezultata može se zaključiti da kada se sušenje provodi pri sobnoj temperaturi da se i korak adsorpcije treba provoditi pri sobnoj temperaturi. Ipak, na temelju rezultata dobivenih za uzorak E može se zaključiti da kada se sušenje odvija pri povišenoj temperaturi da se tada i korak adsorpcije može provoditi pri povišenoj temperaturi.

Dobiveni impedancijski spektri prikazani su na slikama 26. – 29. Maksimum krivulje faznog kuta uzorka F nalazi se na nešto višim frekvencijama s obzirom na uzorak G. Dobiveni impedancijski parametri prikazani su u tablicama 8. i 9.

Kod uzorka F vidljiv je blagi porast debljine i otpora oksidnog filma u vremenu, dok je kod uzorka G vidljiv intenzivan pad otpora oksida. Kod pojedinih mjerenja nije bilo moguće točno odrediti R_F zbog velike ekstrapolacije rezultata, što je označeno u tablici 8. i 9. Zbog toga nije bilo moguće uspoređivati vrijednosti R_F za pojedine uzorke.

5.4. Utjecaj metode nanošenja 16 – fosfonoheksadekanoične kiseline na formiranje samoorganizirajućeg monosloja na oksidiranoj leguri

Nakon ispitivanja parametara formiranja zaštitnog monosloja, cilj je bio utvrditi i optimalnu metodu nanošenja zaštitnog monosloja. Uzorak bronce tretiran je s dvije različite metode nanošenja 16–fosfonoheksadekanoične kiseline, metodom uranjanja i metodom nanošenja kistom. Rezultati mjerenja polarizacijskog otpora u vremenu prikazani na slici 14. Iz dobivenih rezultata može se uočiti da su vrijednost polarizacijskog otpora za tretirane uzorke prvi dan mjerenja bolji kod uzorka F koji je tretiran metodom uranjanja. Za uzorak F tretiranog metodom uranjanja, polarizacijski otpor iznosi $39,2 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, dok vrijednost polarizacijskog otpora uzorka H, tretiranog metodom nanošenja kistom prvog dana iznosi $17,4 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. Polarizacijski otpori s vremenom rastu, ali isto tako nakon određenog vremenskog perioda krenu padati pa ponovno porastu zbog stvaranja korozivskih produkata na površini uzorka. Kako su polarizacijski otpori veći kod uzorka F, zaključujemo da je metoda uranjanjem djelotvornije metoda zaštite od metode nanošenja kistom.

Daljnja ispitivanja su provedena elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom čiji su rezultati prikazani na slikama 26., 27., 30. i 31., a impedancijski parametri prikazani su u tablicama 8. i 10. Na Bodeovom prikazu za uzorak F prisutni su maksimumi krivulje faznog kuta pri višim frekvencijama s obzirom na uzorak H čiji se maksimumi nalaze pri nižim frekvencijama. Kod uzorka H inhibitor povećava otpor R_f (kompaktnog oksidnog sloja) kao i

otpor vanjskog sloja patine (R_F) dok je kod uzorka F inhibitor značajnije povećao korozijsku otpornost brončane podloge (R_t) i vanjskog sloja patine.

Vrijednosti impedancijskih parametara za uzorak F upućuju djelotvorniju, zaštitu filma fosfonske kiseline u vremenu u odnosu na uzorak tretiran metodom kista.

5.4. Površinska karakterizacija

FTIR spektri netretiranog i tretiranih uzoraka patinirane bronce su prikazani na slikama 32. - 34. Na tretiranim uzorcima se jasno vide apsorpcijske vrpce pri vrijednostima 2916 i 2849 cm^{-1} koje su karakteristične za simetrične i asimetrične vibracije $-\text{CH}_2$ skupine. S obzirom na to da su vrijednosti $\nu(\text{CH}_2)_{\text{asim}} \leq 2918 \text{ cm}^{-1}$ i $\nu(\text{CH}_2)_{\text{sim}} \leq 2850 \text{ cm}^{-1}$, zaključujemo da je na površini vezan dobro organizirani i uređeni tanki zaštitni sloj. Osim $-\text{CH}_2$, na tretiranim uzorcima su vidljiva i P-OH istezanja od 900 – 950 cm^{-1} (921 cm^{-1}), P=O istezanja na valnim brojevima od 1150 – 1335 cm^{-1} te P – O istezanja na valnim brojevima od 1000 – 1150 cm^{-1} . Vrhovi na 1692 i 1684 cm^{-1} ukazuju na nevezanu karboksilnu skupinu dostupnu za daljnju kemijsku reakciju. Područje vrpce od 2079 - 2611 cm^{-1} predstavljaju netretirani uzorak patinirane bronce.

6. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je ispitati mogućnost zaštite brončanih artefakata prekrivenih patinom stvaranjem samoorganizirajućeg filma 16–fosfonoheksadekanoidne kiseline. U tu svrhu ispitan je utjecaj pojedinih parametara postupka pripreme filma na njegova zaštitna svojstva pri čemu smo ispitivali utjecaj koncentracije kiseline, temperature sušenja, temperature adsorpcije te metode nanošenja fosfonske kiseline. Na uzorke patinirane bronce nanesen je netoksičan inhibitor 16–fosfonoheksadekanoidna kiselina metodama uranjanja i metodom nanošenja kistom. Ovisnost zaštitnog djelovanja inhibitora s obzirom na pojedine parametre postupka pripreme filma ispitivana je elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom i metodom linearne polarizacije u korozivnom mediju, otopini koja simulira kiselu kišu ($\text{NaCl} + \text{NaHCO}_3 + \text{NaNO}_3$) pri $\text{pH} = 5$.

Rezultati ispitivanja pokazuju trend porasta impedancije, odnosno polarizacijskog otpora kod svih tretiranih uzoraka. Ipak, pri duljem izlaganju agresivnim uvjetima kiselih kiša s vremenom dolazi do desorpcije fosfonske kiseline s površine bronce zbog čega dolazi do opadanja polarizacijskog otpora.

Provedena su ispitivanja različitih koncentracija 16 – fosfonoheksadekanoidne kiseline koja pokazuju da koncentracija kiseline ima utjecaj na stabilnost i efikasnost zaštitnog filma. Veća koncentracija kiseline se pokazala boljom. Sljedeća ispitivanja provedena su pri različitim temperaturama sušenja. Korak sušenja nužan je u postupku formiranja zaštitnog sloja, a iz rezultata se vidi da ako se sušenje provodi pri temperaturi od 80°C dolazi do poboljšanja stabilnost filma čime se osiguravaju dobra zaštitna svojstva samog filma. Isto tako, nužan je i korak adsorpcije za što bolju adheziju samog filma na površinu uzorka. Ispitivanja su pokazala da adsorpcija pri sobnoj temperaturi daje bolje rezultate ukoliko se korak sušenja odvija pri sobnoj temperaturi dok je u slučaju sušenja pri povišenoj temperaturi povoljno provoditi i korak adsorpcije pri povišenoj temperaturi.

Nakon određivanja pogodnih uvjeta za formiranje samoorganizirajućeg monosloja, provedena su ispitivanja različitim metodama nanošenja zaštitnog monosloja. S obzirom na rezultate, možemo zaključiti da se metoda uranjanja, iako troši veće količine materijala u odnosu na metodu kista, pokazala boljom metodom koja daje stabilniji i djelotvorniji zaštitni film fosfonske kiseline.

FTIR analizom površine je utvrđeno da na površini patinirane bronce nastaju uređeni slojevi fosfonske kiseline.

U konačnici se može zaključiti da se 16–fosfonoheksadekanoidna kiselina može primijeniti u zaštiti bronce prekrivene patinom u uvjetima atmosferske korozije.

7. LITERATURA:

- [1] Otmačić Ćurković, H., Kosec, T., Legat, A., Marušić, K., An electrochemical impedance study of corrosion protection of artificially formed patinas on recent bronze, *Electrochimica acta*, Zagreb, 2012., 83, 28-39.
- [2] Marušić, K., Otmačić Ćurković, H., Horvat-Kurbegović, Š., Takenouti, H., Stupnišek-Lisac, E., Comparative studies of chemical and electrochemical preparation of artificial bronze patinas and their protection by corrosion inhibitor, *Electrochimica acta*, Zagreb, 2009., 54, 7106-7113.
- [3] Markusi, M., Zaštita brončane kulturne baštine ekološki prihvatljivim inhibitorom korozije, Rad za Rektorovu nagradu, FKIT, Zagreb, 2015.
- [4] Kavipriya, K., Rajendran, S., Sathiyabama, J., Suriya Prabha, A., A critical review of corrosion inhibition by phosphonic acids, *Eur. Chem. Bull.*, India, 2012., 1(9) 366-374.
- [5] Mansfeld, F., *Corrosion Mechanisms*, Marckel Dekker, Inc., New York, 1987., 268-278.
- [6] Walker, R., Corrosion and Preservation of Bronze Artifacts, *Journal of Chemical Education*, 57(4) 277-280.
- [7] Davis, J.R., *Copper and copper alloys*, ASM international, USA, 2001.
- [8] Budija, G., Čišćenje, zaštita i održavanje umjetničkih predmeta i starina od bakra i njegovih slitina, Zagreb, 2011.
- [9] Kosec, T., Legat, A., Milošev, I., The comparison of organic protective layers on bronze and copper, *Progress in Organic Coatings*, 2010., 69, 199-206.
- [10] Scholes, I.R., Jacob, W.R., *J.Inst.Metals*, 1970., 98, 272.
- [11] Angelini, E., Rosalbino, F., Grassini, S., Ingo, G.M., Simulation of corrosion processes of buried artefacts, *Corrosion of metallic heritage artefacts, Investigation, conservation and prediction for long-term behaviour*, European Federation of Corrosion Publications, 2007., 48, 203-217.
- [12] Bradley, S., Preventive Conservation research and practice at the British museum, *Journal of the American Institute for Conservation*, 2005., 44(3) 159-173.
- [13] Piccardo, P., Bongiorno, V., Campodonico, S., Artistic patinas on ancient bronze statues, *Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts*, European Federation of Corrosion Publications, Francuska, 2013., 65, 193-210.
- [14] Crespo, M. A., Cicileo, G. P., Rosales, B. M., Electrochemical characterisation of patina protectiveness evolution on outdoor bronze sculptures, *Proceedings of Metal*, National Museum of Australia Canberra ACT, 2004., 185-194.
- [15] Fischer, W.R., Wagner, B.D., Siedlarek, H., Fűbinger, B., Hånßel, I., The Influence of

- Chloride Ions and Light on the Corrosion Behavior of Copper, Proceedings of the International Conference on Metals Conservation, Metal 95, UK, 1995., 89-94.
- [16] Letardi, P., Laboratory and field tests on patinas and protective coating systems for outdoor bronze monuments, Proceedings of Metal, National Museum of Australia Canberra ACT, 2004., 379-387.
- [17] Rocca, E., Mirambet, F., Corrosion inhibitors for metallic artefacts: temporary protection, Corrosion of metallic heritage artefacts, Investigation, conservation and prediction for long-term behaviour, European Federation of Corrosion Publications, 2007., 48 308-334.
- [18] Bierwagen, G., Shedlosky, T. J., Stanek, K., Developing and testing a new generation of protective coatings for outdoor bronze sculpture, Progress in Organic Coatings, 2003., 48 289-296.
- [19] Marušić, K., Otmačić Čurković, H., Takenouti, H., Mance, A.D., Stupnišek-Lisac, E., Corrosion Protection of Synthetic Bronze Patina, Chem. Biochem. Eng.Q., 2007., 21(1) 71-76.
- [20] Stupnišek-Lisac, E., Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007.
- [21] Mustapić, E., Miličević, N., Modifikacija površine implantnih materijala s ciljem poboljšanja biokompatibilnosti, Rad za rektorovu nagradu, FKIT, Zagreb, 2017.
- [22] Ulman, A., Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers, Chemical Reviews, 1996., 1533–1554.
- [23] Jadhav, S. A., Self – assembled monolayers (SAMs) of carboxylic acids: an overview, Cent. Eur. J. Chem., 2011., 369 – 378.
- [24] Hotchkiss, P. J., The design, synthesis and use of phosphonic acids for the surface modification of metal oxides, A Dissertation Presented to The Academic Faculty, Georgia Institute of Technology, 2008.
- [25] Wang, L., Yoon, M. H., Facchetti, A., Marks, T. J., Flexible inorganic/organic hybrid thin-film transistors using all-transparent component materials, Advanced Materials, 2007., 19 3252-3256.
- [26] Maege, I., Jaehne, E., Henke, A., Hans-Juergen P. Adler, Bram, C., Jung, C., Stratmann, M., Self-assembling adhesion promoters for corrosion resistant metal polymer interfaces, Progress in Organic Coatings, Njemačka, 1998., 34, 1-12.
- [27] Kruszewskia, K., M., Nisticob, L., Longwellc, M., J., Hynesd, M., J., Maurere, J., A., Hall-Stoodleyf, L., Gawaltg, E., S., Reducing Staphylococcus aureus biofilm formation on stainless steel 316L using functionalized self-assembled monolayers, Mater Sci Eng C Mater Biol Appl, 2013., 33 2059–2069.

- [28] http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/structure7/146/mfcd09836229.eps/_jcr_content/renditions/mfcd09836229-medium.png
- [29] Martinez, S., Mandić, Z., Uvod u elektrokemiju, Nastavni materijali, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu
- [30] Martinez, S., Kraljić Roković, M., Elektrokemijsko i korozijsko inženjerstvo, Nastavni materijali, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu
- [31] Burstein, GT., Liu, C., Souto, RM., The effect of temperature on the nucleation of corrosion pits on titanium in Ringer's solution, *Biomaterials*, 2005., 26 245–256.
- [32] Magdić, K., Horvat-Radošević, V., Uloga elektrokemijske impedancijske spektroskopije u karakterizaciji elektroda i uređaja za pretvorbu i skladištenje energije, *Zavod za istraživanje mora i okoliša, Institut Ruđer Bošković*, 2012., 81.
- [33] Katalog opreme, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2007.

8. POPIS SIMBOLA

b_a - nagib anodnog Tafelovog pravca, $V \text{ dek}^{-1}$

b_k - nagib katodnog Tafelovog pravca, $V \text{ dek}^{-1}$

E - potencijal, V

E_{kor} - korozijski potencijal, V

E_o - potencijal otvorenog kruga, V

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

I - jakost struje, A

I_{kor} - jakost korozijske struje, A

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

R_e - otpor elektrolita, $\Omega \text{ cm}^2$

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

R_f – otpor filma inhibitora, $\Omega \text{ cm}^2$

C_f – kapacitet filma inhibitora, $F \text{ cm}^{-2}$

R_t – otpor prijenosu naboja, $\Omega \text{ cm}^2$

C_d – kapacitet elektrokemijskog dvosloja, $F \text{ cm}^{-2}$

R_F - Faradayski otpor korozijskih produkata, $\Omega \text{ cm}^2$

C_F - Faradayski kapacitet korozijskih produkata, $F \text{ cm}^{-2}$

n - koeficijent koji pokazuje odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja

T - termodinamička temperatura, K

z - broj elektrona

Z - impedancija, $\Omega \text{ cm}^2$

$|ZI|$ - apsolutna vrijednost impedancije, $\Omega \text{ cm}^2$

9. ŽIVOTOPIS

Nikolina Miličević [REDACTED] Osnovnu školu „fra Kaje Adžića“ pohađala je u Pleternici. Srednju školu „Opću Gimnaziju“ završila je 2011. godine nakon koje je upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Preddiplomski studij Primijenjena kemija završila je 2015. godine, sa završnim radom *Primjene grafena u inženjerstvu materijala* pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Jelene Macan, a sada je redovna studentica diplomskog studija Primijenjena kemija, modul Primijenjena organska kemija. Stručnu praksu odradila je 2015. godine u Zvečevo d.o.o. u Požegi. Tijekom diplomskog studija nagrađena je 2017. godine Rektorovom nagradom za znanstveni rad *Modifikacija površine implantnih materijala s ciljem poboljšanja biokompatibilnosti*. Tijekom studiranja 2017. godine je sudjelovala na skupu mladih elektrokemičara *7th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry*. Vlada engleskim i njemačkim jezikom u govoru i pismu. Vještine poznavanje rada u laboratoriju i rukovanja laboratorijskom opremom. U radu na računalu koristi Microsoft Office, te programske pakete Origin, Mathematica, Matlab.