

Zaštita bakrenih spomenika kulture od urbane gradske atmosfere prevlakama umreženih primjenom gama-zračenja

Marković, Anja

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:149:189270>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-01**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Anja Marković

ZAŠTITA BAKRENIH SPOMENIKA KULTURE OD URBANE GRADSKE
ATMOSFERE PREVLAKAMA UMREŽENIH PRIMJENOM GAMA-ZRAČENJA

DIPLOMSKI RAD

Mentor: izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković
Komentor: dr. sc. Katarina Marušić, znanstveni suradnik IRB

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković
dr. sc. Katarina Marušić, znanstveni suradnik IRB
prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

Zagreb, rujan 2019.

SAŽETAK

Urbana gradska atmosfera kao uzročnik ubrzane korozije je glavni „neprijatelj“ očuvanju spomenika kulture. U svrhu zaštite od korozije bakrenih spomenika, istraživanja se sve češće okreću kompaktnim i uređenim samoorganizirajućim monoslojevima (SAM) organskih tvari u ulozi zaštitnih slojeva na površini bakra. Cilj ovog rada bio je ispitati mogućnost korištenja SAM-ova linolelaidne kiseline kao oblika korozijske zaštite, te mogućnost umrežavanja formiranog sloja pomoću gama zračenja. Umrežavanje sloja se provodilo u svrhu povećanja kompaktnosti zaštitnog sloja te posljedično i povećanja korozijske zaštite. Ispitivanje utjecaja koncentracije kiseline te doze zračenja na korozijska svojstva uzoraka pokazalo je da je optimalna koncentracija linolelaidne kiseline 0,5 mg/mL, dok najprimjetnije poboljšanje otpora koroziji pokazuju slojevi dobiveni kod optimalne koncentracije i ozračeni pri 150 kGy. Mjerenja u vremenu su pokazala minimalno pogoršanje zaštitnih svojstava tih slojeva s protekom vremena.

ključne riječi: bakar, korozija, urbana atmosfera, samoorganizirajući monoslojevi, gama zračenje, polimerizacija

SUMMARY

Urban city atmosphere as a cause of accelerated corrosion is the main „enemy“ when it comes to conservation of culture monuments. Regarding corrosion protection of copper monuments, researches have lately been turning more and more to compact and highly ordered organic self-assembling monolayers in form of a protective coating on copper surface. The aim of this work was to examine the ability of corrosion protection by linolelaidic acid SAM, and the ability of crosslinking of formed layers using gamma irradiation. The goal of crosslinking was to increase the compactness of the protective layer, consequently increasing corrosion resistance. It has been shown that the optimum concentration of linolelaidic acid is 0,5 mg/mL, while the biggest increase in corrosion resistance can be seen in layers formed at optimum acid concentration and irradiated at 150 kGy. Measurements in time have shown that the protective properties of this kind of a layer are reducing very slowly in time.

key words: copper, corrosion, urban atmosphere, self-assembled monolayers, gamma irradiation, polymerization

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	
2.1. Korozija.....	2
2.1.1. Definicija i vrste korozije.....	2
2.1.2. Atmosferska korozija.....	4
2.2. Bakar.....	7
2.2.1. Svojstva bakra.....	7
2.2.2. Bakar u umjetnosti.....	9
2.3. Korozijska zaštita.....	11
2.3.1. Najraširenije metode antikorozivne zaštite.....	11
2.3.2. Korozijska zaštita bakrenih spomenika kulture.....	12
2.4. Samoorganizirajući monoslojevi.....	13
2.5. Linolelaidna kiselina.....	15
2.6. Gama zračenje.....	15
2.7. Polimerizacija masnih kiselina.....	17
3. EKSPERIMENTALNI DIO	
3.1. Provedba eksperimenta.....	19
3.2. Priprema uzoraka.....	19
3.2.1. Postupak pripreme uzoraka i potrebnih otopina.....	19
3.2.2. Postupak ozračivanja pripremljenih uzoraka.....	20
3.3. Elektrokemijske metode ispitivanja.....	21
3.3.1. Tafelova ekstrapolacija.....	22
3.3.2. Linearna polarizacija.....	23
3.4. Ispitivanje površinskih karakteristika.....	25
3.4.1. Fourier transformacijska infracrvena spektroskopija.....	25
4. REZULTATI I RASPRAVA	
4.1. Rezultati ispitivanja utjecaja koncentracije.....	26
4.2. Rezultati ispitivanja utjecaja doze zračenja.....	29
4.3. Rezultati analize površinskih karakteristika.....	33
4.4. Rezultati mjerenja u vremenu.....	36
5. ZAKLJUČAK.....	38
6. POPIS SIMBOLA.....	39
7. LITERATURA.....	40
8. ŽIVOTOPIS.....	43

1. UVOD

Svoju sveprisutnost kroz gotovo čitavu ljudsku povijest bakar može zahvaliti jedinstvenom spoju funkcionalnosti i ljepote. Zbog mogućnosti lakog oblikovanja korišten je već prije 8 000 godina kao materijal za izradu oruđa, posuđa i nakita te tako postao esencijalan dio čovjekovog života u tolikoj mjeri da je po njemu nazvano i povijesno razdoblje – bakreno doba. Izvanredna električna i toplinska vodljivost je razlog današnje široke primjene bakra u elektrotehnici i građevini. No, za razliku od većine drugih konstrukcijskih materijala, bakar se oduvijek nalazi na istaknutom mjestu i u umjetnosti, što se poglavito odnosi na kiparstvo i arhitekturu. Njegova privlačnost leži u činjenici da, pored prirodne crvenkaste boje i visokog sjaja, s vremenom može poprimiti široki spektar boja. Razlog tomu su korozijski produkti, uglavnom hidroksidi i soli, koji se stvaraju na površini bakrenih spomenika kulture i mijenjaju boje sve do konačnog zelenkastog sloja patine, te tako daju profinjeni antički izgled. Osim specifičnog izgleda, korisno svojstvo takvog sloja korozijskih produkata je pružanje jako dobre zaštite od daljnje korozije. No, zbog prisutnosti raznih agresivnih agensa u urbanoj gradskoj atmosferi, kao što su primjerice sulfatni, kloridni i vodikovi ioni, potrebna je dodatna korozijska zaštita. Najčešće korištena zaštita za bakrene spomenike kulture je nanošenje zaštitnih prevlaka organskog podrijetla. Iznimno jednostavan i ekonomičan način nanošenja zaštitnih prevlaka je spontano formiranje samoorganizirajućih monoslojeva – gusto pakiranih i visoko uređenih slojeva. Sklonost formiranju takvih slojeva pokazuju i masne kiseline, te su svojstva i primjena njihovih SAM-ova tema mnogih nedavnih istraživanja. U ovom radu istražena je prikladnost korištenja samoorganizirajućih monoslojeva linolelaidne kiseline (*trans* masna kiselina s dvije dvostruke veze) za zaštitu bakra od korozivnih utjecaja urbane atmosfere. Naglasak je pri tome stavljen na mogućnost polimerizacije, odnosno umrežavanja formiranog sloja pomoću gama zračenja, kako bi se dobio kompaktniji i gušći sloj na površini bakra, odnosno bolja zaštita od korozije.

2. TEORIJSKI DIO

2. 1. Korozija

2.1.1. Definicija i vrste korozije

Korozija je pogoršanje i gubitak materijala i njegovih svojstava uzrokovano kemijskim, elektrokemijskim, fizikalnim, i biološkim reakcijama otkrivene površine materijala sa okolišem. Vлага iz zraka i tla, velika koncentracija kisika, kiseline i njihove pare, prisutstvo otopljenih soli, naprezanje, brzina protjecanja medija, kontakt različitih metala su samo neki od mogućih uzročnika ubrzane korozije materijala. Posljedice su promjene u izgledu, mehaničkim svojstvima i mikrostrukutri materijala.¹ Iako su i drugi materijali podložni korodiranju, pojam korozije gotovo uvijek povezujemo s metalima. Razlog tome je prirodna težnja tvari za prelaskom u stanje niže energije, u kojem se metali nalaze u prirodnom obliku (u rudama, vezani u razne okside, sulfide...). Prilikom prerade metali prelaze u više energijsko stanje, pa u procesu korozije dolazi do spontanog vraćanja u stabilnije, niže energijsko stanje ($\Delta G < 0$).

Tri su kriterija prema kojima možemo podijeliti pojavu korozije: mehanizam djelovanja, izgled korozijskog napada i korozivna sredina.

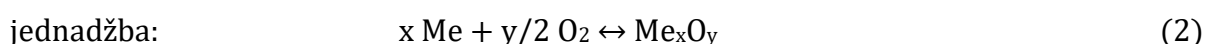
Podjela korozije prema **mehanizmu djelovanja**:

Kemijske reakcije između metala u neelektrolitima i suhim plinovima uzrok su kemijske korozije. Ova vrsta korozije se odvija prema zakonima kemijske kinetike heterogeihi procesa, odnosno kemijska ravnoteža se opisuje pomoću termodinamičke konstante ravnoteže i promjene slobodne entalpije koje su povezane izrazom:

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln K_p \quad \Delta G^\ominus - \text{promjena standardne Gibbsove energije} \quad (1)$$

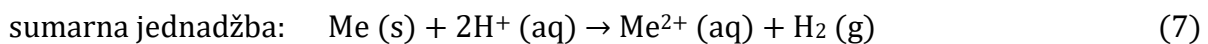
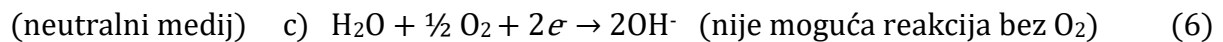
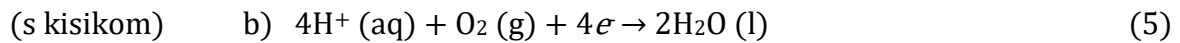
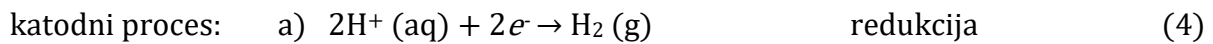
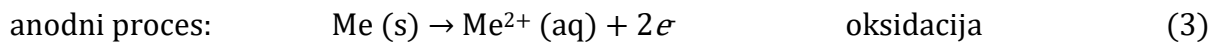
K_p - ravnotežna konstanta

Velike negativne vrijednosti ΔG^\ominus metala znak su nestabilnosti pri standardnim uvjetima, odnosno sklonosti korodirajućoj reakciji s kisikom (oksidacija) čija je ravnotežna



Elektrokemijska ili galvanska korozija čini preko 95 % slučajeva pojave korozije metala. Ona je kemijski proces u sustavu metal/elektrolit koji se sastoji od redukcije i oksidacije,

dviju paralelnih parcijalnih reakcija izmjene elektrona. Primjer je otapanje metala u kiselini:



Nernstova jednačba daje izraz za izračun ravnotežnog elektrodnog potencijala sustava:

$$E = E^0 + RT/zF \ln (a_{\text{oks}} / a_{\text{red}}), \quad E^0 - \text{standardni elektrodni potencijal} \quad (8)$$

Termodinamički prikaz razlike elektrodnih potencijala:

$$\Delta E = E_k - E_a = -\Delta G/zF \quad \Delta G < 0 - \text{uvjet za odvijanje korozije} \quad (9)$$

Standardni elektrodni potencijal često služi kao kriterij korozijske stabilnosti metala.

Intenzitet korozije ovisi prvenstveno o vrsti metala i **korozivnoj sredini kojoj je metal izložen**. Kada je korozivna sredina tlo intenzitet je određen vrstom i pH vrijednosti tla, kontaktom kisika iz zraka i korodirajuće površine i sastavom tla (udio vlage i topljivih iona, prisutnost sulfat reducirajućih bakterija, agresivnih kemijskih spojeva). Korozija zbog lutajućih struja javlja se u nezaštićenim podzemnim konstrukcijama koje postaju anode. Suhi plinovi i neelektroliti (organski spojevi) također predstavljaju korozivne sredine u kojima se odvija kemijska korozija, dok se u elektrolitima kao što su kiseline, lužine i otopine soli (npr. kloridni ioni u moru koji prisutnošću u aerosolima utječu i na atmosfersku koroziju) odvija elektrokemijska korozija. Koroziju u moru mogu uzrokovati i mikroorganizmi, školjke, alge... Depasivacija čelika u betonu koja je posljedica penetracije kloridnih iona ili smanjenja pH porne vode u betonu također uzrokuje pojavu korozije. Sve učestalija primjena implanata u medicini otvara pitanja o koroziji u ljudskom tijelu.

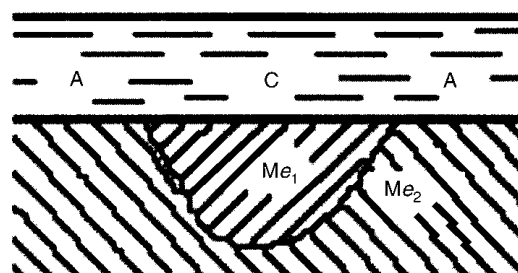
Kada govorimo o klasifikaciji korozije prema **izgledu korozijskog napada** najčešće se spominje jednolika korozija koja utječe na cjelokupnu površinu materijala. Za razliku od takve korozije koju je lako uočiti, jamičasta (lokalizirana) korozija, odnosno *pitting* je mnogo opasnija s obzirom da se mnogo teže uočava jer nastaje na mikroskopskoj razini

zbog nejednolikih svojstava materijala ili korozivnog okoliša na određenom području. Lokalizirana korozija se također odvija na mjestima koja su izolirana od ostatka konstrukcije (procjep) što za posljedicu ima razliku u pH i koncentraciji kisika i klorida. Još dva primjera su i interkristalna korozija na granici zrna metala ili legure do koje dolazi zbog prisutnih precipitata i segregata te transkristalna korozija uzrokovana prisustvom kloridnih iona i sumporovodika. Korozija pri kojoj dva različita metala čine galvanski par kada se nalaze u kontaktu u prisutnosti elektrolita naziva se kontaktna ili galvanska korozija. Pojava karakteristična za legure naziva se selektivno otapanje pri čemu samo jedan element ili faza iz legure podliježe koroziji što dovodi do pogoršanja mehaničkih svojstava legure.

Posebne vrste korozije uključuju korozivno raspucavanje, vodikovu krtost (adsorpcija na površinu, difuzija i vezanje vodikovih atoma unutar molekule metala), korozivni zamor, tarnu koroziju, biokoroziju i mikrobiološku koroziju i erozijsku koroziju. Poseban oblik erozijske korozije je kavitacijska korozija pri kojoj oštećenja na površini metala nastaju zbog pucanja mjehurića u blizini metalne površine. ²

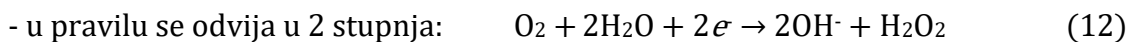
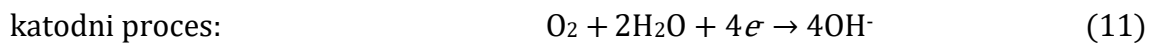
2.1.2. Atmosferska korozija

Atmosferska korozija je elektrokemijski proces, a za formiranje galvanske korozivne ćelije na površini metala nužna su 3 elementa: anodna i katodna mjesta koja tvore više korozivnih ćelija, elektrolit i oksidirajući agens. Anodna mjesta su područja višeg energijskog stanja na površini metala, gdje dolazi do otapanja metala i stvaranja metalnih hidratiziranih kationa koji poslije prelaze u okside i hidrokside, odnosno korozivne produkte. Katodna mjesta su nižeg energijskog stanja gdje se odvija redukcija oksidirajućeg agensa kao što su kisik, zrak, vodikov kation... (slika 1.)



Slika 1. Prikaz anodnih i katodnih mjesta tijekom korozije ³

Sloj elektrolita je vlaga na površini metala koja sadrži otopljene atmosferske zagađivače, a koji se pojavljuje iznad vrijednosti kritične relativne vlažnosti.³ Pojava korozije u uvjetima ispod 100 % relativne vlažnosti posljedica je prisutnosti higroskopskih površinskih nečistoća i nečistoća u atmosferi, kao i male temperaturne razlike atmosfere i korodirajuće površine. Kritični nivo vlažnosti ovisi o korodirajućem materijalu, prisutstvu nečistoća u atmosferi i sposobnosti površinskih slojeva i korozijskih produkata da apsorbiraju vlagu. Anodna reakcija je otapanje metala, dok je najčešća pretpostavka o katodnoj reakciji u neutralnoj otopini elektrolita da se odvija redukcija kisika:



Pretpostavlja se da ukupna brzina atmosferske korozije u najvećoj mjeri ovisi o anodnoj reakciji oksidacije metala. Razlog tomu je promjena mehanizma dobavljanja kisika iz atmosfere u elektrolit kod debljine sloja elektrolita veće od 30 μm i neizotermnim uvjetima gdje difuzija prelazi u konvekciju, što znatno povećava brzinu korozije. Brzina anodne reakcije, odn. otapanja metala kod atmosferske korozije, ovisi o stvaranju pasivnog filma i korozijskih produkata topljivosti korozijskih produkata u elektrolitu.² Klimatski uvjeti kao što su Sunčevo zračenje, temperatura zraka, relativna vlažnost (omjer apsolutne vlažnosti i granice zasićenja), sastav zraka, padaline, vjetar, čestice prirodne i industrijske prašine i pijeska u zraku igraju značajnu ulogu u procesu atmosferske korozije.³ Klimatske zone dijelimo u 3 glavne zone: polarne, umjerene i tropsko-vlažne. Atmosferska korozija ostavlja zanemarivo male posljedice u polarnim i pustinjanskim predjelima.⁴ Faktori koji se najviše uzimaju u obzir pri proučavanju atmosferske korozije su temperatura i relativna vlažnost koji su obrnuto proporcionalni, odn. godišnja količina kiše i vrijeme (TOW, eng. *time of wetness*, u satima) tijekom kojeg se vlažni sloj nalazi na metalu, koji može biti posljedica kiše, magle, snijega, rose i kapilarne kondenzacije. Pri kalkulaciji tog vremena, uključuju se dnevna temperatura i relativna vlažnost, umjesto godišnjih vrijednosti. Pri temperaturi iznad 0 °C kritična vlažnost iznosi 80 %, pa iznad te vrijednosti počinje kondenzacija na metalu, a kada

relativna vlažnost poprimi vrijednost veću od 90 % ($T < 25\text{ }^{\circ}\text{C}$), sloj vlage na metalu postaje vidljiv. Ovisnost o temperaturi očitava se u pravilu da se brzina korozije povećava za jedan red veličine svakih $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Iako se debljina sloja vode s vremenom povećava, prvotni tanki sloj dovodi do veće korozije jer može biti zasićen s otopljenim kisikom. Veliki utjecaj na TOW imaju oblik i orijentacija površine metala u odnosu na sunce. Npr. udubine pogodne za nakupljanje vode će korodirati mnogo brže. Kiša može imati dvojni efekt na brzinu korozije. Ona može isprati korozivna onečišćenja s površine metala, ali i otopiti korozijske produkte i tako poboljšati kontakt netaknutog metala s atmosferom. Još veći problem stvaraju kisele kiše koje u sebi sadrže otopljene promotore korozije – H^+ i SO_4^{2-} . Smjer vjetra (sjeverni ili južni, kontinentalni ili obalni) određuje količinu i vrstu atmosferskih zagađivača s kojima metal stupa u kontakt, te može npr. povećati erozijsku koroziju ako su prisutni pijesak i krupnije čestice.³ Atmosfere se mogu podijeliti u 4 kategorije: ruralna, urbana, industrijska i morska.⁴ Tablice 1 i 2 prikazuju agresivnost korozije u pojedinim vrstama atmosfere za različite materijale.

Tablica 1. Stupanj intenziteta korozije u ovisnosti o vrsti atmosfere ⁴

Klimatske zone	Kategorija	Agresivnost korozije u atmosferi			
		Ruralna	Urbana	Industrijska	Morska
Suha ili polarna	Vanjska	2	3	4	3
	Unutarnja	1	2	3	2
Umjerena	Vanjska	3	4	5	4
	Unutarnja	2	3	4	3
Tropsko-kišna	Vanjska	4	5	5	5
	Unutarnja	3	4	4	4
Stupanj agresivnosti:		1 Jako spora 2 Blaga	3 Srednja 4 Značajna	5 Iznimno snažna	

Tablica 2. Brzina korozije u $\mu\text{m}/\text{god}$ za različite metale u ovisnosti o vrsti atmosfere ⁴

Metali	Stupanj napada u atmosferi u $\mu\text{m}/\text{god}$			
	Ruralna	Urbana	Industrijska	Morska
Pb	0,7-1,4	1,3-2	1,8-3,7	1,8
Cd	-	2-15	15-30	-
Cu	1,9	1,5-2,9	3,2-4	3,8
Ni	1,1	2,4	4-5,8	2,8
Zn	1-3,4	1-6	3,8-19	2,4-60
Čelik	4-60	30-70	40-160	64-230

U ruralno-urbanoj atmosferi korozija se odvija isprekidano, s obzirom da se vrijednost relativne vlažnosti tijekom dana uglavnom spušta ispod 80%. Posljedica toga je nastajanje pukotina unutar strukture metala, od mikro razine do većih pukotina, te odvajanje sloja korozijskih produkata.

Najveći „pojačivači“ atmosferske korozije su kloridi i sumporov dioksid. Veća koncentracija kloridnih iona smanjuje vrijednost kritične relativne vlažnosti na 40-50 %, pojačava *pitting* te uništava zaštitne pasivne filmove kao što je npr. patina. Kloridi su poseban problem u obalnim područjima, gdje se nalaze u obliku aerosola, te u industrijskim područjima gdje se proizvode klorovodik i natrijev hipoklorit. Opasnost sumporovog dioksida kao atmosferskog onečišćivača leži u lakoj pretvorbi plina u sumpornu kiselinu unutar vlažnog sloja na površini metala, koja se zatim disocira na već spomenute opasne ione - H^+ (oksidacijski agens) i SO_4^{2-} . Vodikov kation povećava kiselost vlažnog sloja i ubrzava koroziju. Otapanjem u sloju vlage na metalnoj površini brzinu atmosferske korozije povećavaju i dušikov i ugljikov dioksid, ozon, amonijak, vodikov sulfid, klorovodik, te mravlja i octena kiselina. Tako nastaju štetni ioni koji doprinose procesu korozije: H^+ , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , NO_3^- , $COOH^-$ i CH_3COO^- . Kemijska aktivnost mikroba i bakterija također uzrokuje povećanje brzine korozije.³

2.2. Bakar

2.2.1. Svojstva bakra

Najstariji metal obrađivan ljudskom rukom i jedan od prvih metala poznatih ljudskoj vrsti, bakar (eng. *copper*, lat. *cuprum* – „s otoka Cipra“), i danas zauzima iznimno bitnu ulogu u svakodnevnom životu.⁵ Bakar je crvenkasto-zlatni metal (osim zlata, jedini metal s prirodnom bojom) iz 11. skupine periodnog sustava elemenata koji je pri sobnoj temperaturi u čvrstom stanju.⁶ Iako se u prirodi može pronaći i u čistom stanju, najveći izvor bakra su prirodne legure, odn. minerali kao što su halkocit (Cu_2S), kalcopirit ($CuFeS_2$), bornit (Cu_5FeS_4) i mnogi drugi koji se prerađuju taljenjem ili ispiranjem poslije čega slijedi elektrodepozicija iz sulfatnih otopina. Bakar je od vitalne važnosti za zdravlje ljudi, životinja i biljki i esencijalan dio prehrane čovjeka. Bademi, brokula, čokolada, češnjak, grašak, samo su neki od izvora bakra. Prisutan u ljudskom

tijelu kao element u tragovima, ponajprije u jetri, katalizira stvaranje hemoglobina i pomaže enzimima u prijenosu energije u stanice.

Bakar nije posebno čvrst i tvrd materijal, no njegova čvrstoća i tvrdoća se mogu poboljšati hladnim oblikovanjem. Ipak, zahvaljujući drugim odličnim svojstvima, ponajprije izvrsnoj električnoj i toplinskoj vodljivosti te mogućnosti izvlačenja u žice, primjena bakra i preko 400 legura baziranih na bakru je jako široka.⁷ Najpoznatija i najkorištenija legura bakra je u prvom redu bronca, odn. legura bakra s kositrom, uz dodatak aluminijsku (8-12% Al), niklenu (8-16% Ni, 1-3% Al), sicilijsku (0,02-0,5% Si), topovsku (8% Sn), fosforu broncu itd. Još jedna široko korištena legura bakra je legura s 10-40 % cinka zvana mjed, koja se može legirati i dodatkom drugih elemenata kao što su aluminij, kositar, nikal, željezo itd. Mjedi, za razliku od bronca, pokazuju bolju otpornost na koroziju od samog bakra. Neke druge legure uključuju novo srebro (cink i nikal). Itd.² Najčešća primjena bakra je u elektronici, građevini i industriji, a koristi se najčešće u obliku žica, cijevi i izmjenjivača topline. ⁷

Sjajna površina bakra izlaganjem atmosferi oksidira i tamni sve do tamnosmeđe i crne boje. Dužim izlaganjem površine bakra vodi, agresivnom tlu ili tlu promjenjivog sastava te vlažnoj atmosferi, dolazi do nastanka zelenkasto-plavkastog sloja produkata korozije. Takva smjesa je poznata pod nazivom patina (slika 2.) a radi se o smjesi bakrova hidroksida i soli koja je određena medijem u kojem se korozija odvija. Najveći udio patine čine karbonatna patina malahit ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), kloridna patina atakamit ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) i sulfatne patine brohantit ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) i posnjakit ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \times \text{H}_2\text{O}$). Sulfatne patine brohantit i posnjakit se javljaju u industrijskoj atmosferi. Sloj patine često ima estetski značaj, ali i efikasno štiti površinu bakra od daljnje korozije, pa čak i predmete izrađene prije 3000 godina.² Ovisno o atmosferi, duljina vremena potrebnog za formiranje patine na nezaštićenom bakru se razlikuje. U ruralnom području može trajati od 20 do 100 godina, u urbanom do 10 godina, a najkraće traje u priobalnim područjima, gdje se patina može formirati već za nekoliko godina. Iskustvo je pokazalo 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.⁸



Slika 2. Bakrena skulptura prekrivena patinom

Bakar je također podložan koroziji u prisutstvu oksidirajućih kiselina, oksidirajućih soli teških metala, sumpora i amonijaka, odnosno u prisutstvu klorovodične i sumporne kiseline, a poglavito koncentrirane dušične kiseline. Pri koroziji bakra ne razvija se vodik. Standardni elektrodni potencijal bakra iznosi $E^0 = 0,340 \text{ V}$, a reakcija otapanja prikazuje se na sljedeći način:²



2.2.2. Bakar u umjetnosti

Zahvaljujući jako dobroj sposobnosti izvlačenja i oblikovanja i prepoznatljivoj ljepoti, bakar je, kako kroz povijest tako i danas, jako često korišten umjetnički materijal. Najstariji predmeti izrađeni od bakra datiraju u neolitik gdje je bio korišten za, između ostalog, izradu nakita i skulptura. Stari Grci i Egipćani također su koristili bakar i njegove legure u umjetničke svrhe, dok je u Feniciji i Mezopotamiji bio simbol elitnog statusa prije nego li je postao dostupan široj masi. Korišten je i za dobivanje umjetnih pigmenata specifičnih plavih i zelenih nijansi. U novije doba, bakar i njegove legure, uglavnom broncu, najviše nalazimo u kiparstvu i arhitekturi (krovni materijal).⁹ Privlačnost bakra leži u njegovoj sklonosti promjene boje tijekom vremena pri izlaganju atmosferskim uvjetima, početni sjajni izgled površine se mijenja u matiranu bogatu smeđu i konačno zelenkastu nijansu patine vidljivu na desetljećima starim bakrenim spomenicima i u arhitekturi. Bilo koji od ovih stadija se može dobiti (ili zadržati) i umjetnim putem, kao i „efekt duge“ i različite teksture.¹⁰ Antikni izgled patine je posebno poželjan.

Zasigurno najpoznatiji spomenik kulture izrađen od bakra je Kip slobode u New Yorku (slika 3.) čiji ga sloj patine štiti od korozije više od 200 godina. Još neki upečatljivi spomenici uključuju spomenik Mir ispred zgrade UN-a također u New Yorku hrvatskog kipara Antuna Augustinčića, Kvadriga Johann Gottfried Schadowa na vrhu Brandenbuških vrata (slika 4.), Goethe-Schiller kip Ernst Rietschela u Syracusi, Kvadriga François Joseph Bosioa na vrhu Slavoluka pobjede u Parizu, Pasifae skulptura Oscara Estruge i mnogi drugi. Na području Hrvatske mogu se, između ostalih, spomenuti kip sv. Eufemije na vrhu zvonika istoimene crkve u Rovinju i kip Nikole Tesle Ivana Meštrovića u Zagrebu (slika 5.)



Slika 3. Kip Slobode u New Yorku



Slika 4. Kvadriga na
Brandenburškim vratima u
Berlinu



Slika 5. Kip Nikole Tesle u Zagrebu

2.3. Korozijska zaštita

2.3.1. Najraširenije metode antikorozivne zaštite

S obzirom na golemu raširenost metala kao konstrukcijskih i inih materijala, ekonomska šteta koju korozija može prouzročiti je iznimno velika, a njene posljedice dalekosežne, ponekad i teško primjetljive. Koroziju najčešće nije moguće potpuno zaustaviti kroz duži period vremena, pa se korozijska zaštita provodi uglavnom u svrhu smanjenja brzine korozije. Zaštita materijala od pojave korozije izvodi se na 4 načina: obradom samog materijala koji se zaštićuje, elektrokemijskom zaštitom, primjenom prevlaka i obradom korozijske sredine.

Otpornost materijala prema koroziji može se povećati **oplemenjivanjem** samog materijala, odnosno legiranjem. Takva vrsta antikorozivne zaštite se najčešće koristi za željezo. Njegova korozijska svojstva se poboljšavaju legiranjem s niklom, manganom, kromom, molibdenom, titanom i drugim elementima. S druge strane, bakar i aluminij pokazuju najbolju otpornost na koroziju u čistom stanju.¹¹

Elektrokemijska zaštita se temelji na polarizaciji materijala, katodno ili anodno, odnosno, pomicanjem elektrodnog potencijala u negativnom ili pozitivnom smjeru. Katodnom polarizacijom, odnosno, katodnom zaštitom usporava se anodna, a ubrzava katodna reakcija zbog stvaranja viška elektrona. Anodna zaštita temelji se na pomicanju korozijskog potencijala u područje pasivnosti metala – područje u kojem metali imaju kemijsku otpornost plemenitih metala. Obje vrste elektrokemijske antikorozivne zaštite obuhvaćaju zaštitu pomoću vanjskog izvora istosmjerne struje ili kontaktiranjem metala koji se zaštićuje sa žrtvovanom anodom – neplemenitijim (katodna), odnosno plemenitijim (anodna) metalom od metala koji se štiti.

Korozijska zaštita primjenom **prevlaka** nanešenih na površinu metala zahtijeva predobradu materijala u svrhu uklanjanja nečistoća koje bi mogle narušiti kvalitetu prevlaka. Metode predobrade uključuju mehaničke (brušenje, poliranje, obrada u bubnjevima, četkanje, pjeskarenje), kemijske (kiselinsko i lužnato dekapiranje), elektrokemijske metode (elektrokemijsko nagrizanje i poliranje), odmašćivanje lužnatim otopinama, organskim otapalima i ultrazvukom te elektrokemijsko odmašćivanje. Prevlake se dijele na metalne (katodne i anodne), anorganske nemetalne

(oksidne, fosfatne) i organske prevlake (boje i lakovi, veziva, pigmetni, otapala). Metode nanošenja organskih prevlaka uključuju premazivanje četkom, kistom ili valjkom, uranjanje, raspršivanje pomoću mlaznice na komprimirani zrak i elektrostatičko raspršivanje pomoću visokog napona.

Zaštita metala **smanjenjem agresivnosti korozivne sredine** uključuje uklanjanje aktivatora korozije kao što su kiseline, kisik, soli, čvrste čestice i vlažnost u nadkritičnim vrijednostima, te dodavanje raznih inhibitora u maloj količini u agresivnu sredinu koji tako značajno smanjuju koroziju. Inhibitore prema mehanizmu djelovanja, odnosno reakciji koju usporavaju (anodna ili katodna) dijelimo na anodne, katodne i mješovite (usporavaju obje reakcije), a prema kemijskom sastavu mogu biti anorganski i organski.²

2.3.2. Korozijska zaštita bakrenih spomenika kulture

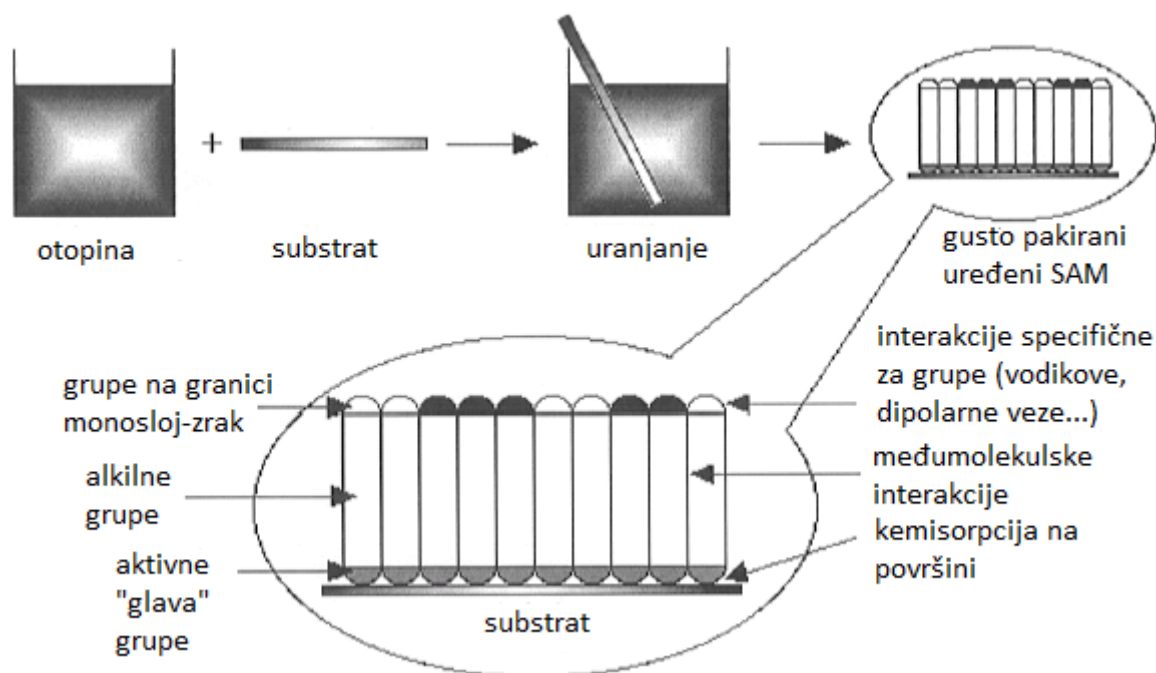
Nepredvidljivost i nemogućnost kontrole uvjeta, odnosno atmosferske korozije, u kojima se nalaze spomenici kulture izloženi na otvorenome, čini antikorozivnu zaštitu mnogo težom. Glavni zahtjev pri zaštiti kulturne baštine je da upotrijebljene tvari ne uzrokuju značajne promjene u izgledu skulpture, niti pri nanošenju niti pri zamjeni zaštitnog sredstva. To uključuje i već nastale korozijske produkte i patine koji ne štete očuvanju skulpture koja se štiti, već se dapače često nanose umjetnim postupcima iz estetskih razloga. Također, takve vrste zaštite trebaju imati dugoročan efekt i mogućnost lakog održavanja, odnosno lakog obnavljanja po potrebi.¹² Tim zahtjevima uglavnom odgovaraju različiti voskovi, lakovi i inhibitori korozije koji uspješno usporavaju koroziju metalnih spomenika kulture. U prijašnjim poglavljima inhibitori korozije definirani su kao tvari koje se dodaju u korozivnu okolinu, u antikorozivnoj zaštiti spomenika kulture inhibitori se dodaju u prevlake koje se nanose na površinu metala koji se štiti putem adsorpcije, uranjanjem metala u otopinu s inhibitorom, nakon čega slijedi sušenje i često završni sloj laka ili voska.¹³

Pri zaštiti bakrenih skulptura uvjerljivo najduže i najčešće korišten inhibitor je benzotriazol (BTA), koji se nanosi uranjanjem, sprejanjem ili pomoću četke. BTA s bakrom tvori polimerni kompleks koji čini transparentnu barijeru između metalne površine i korozivne sredine. No, izražene su sumnje u zdravstvenu sigurnost korištenja

BTA kao inhibitora, pa alternative uključuju α -metil-triptamin (AMT), 2-aminopirimidin, benzilamin (BZA), kalijev jodid i mnoge druge. Sinergistički efekt koji se postiže korištenjem dvaju različitih inhibitora se pokazao obećavajućim. Zadnjih godina su se mnoga istraživanja orijentirala na zasićene linearne karboksilne kiseline i njihove natrijeve soli koje formiraju debeli zaštitni sloj.¹⁴ Zahvaljujući manjoj potrebi za korištenjem kemikalija, samoorganizirajući monoslojevi su također tema mnogih recentnih istraživanja te su ispitivani različiti spojevi sa samoorganizirajućim svojstvima poput aromatskih tiola¹⁵, 3-metil-5-oktadecilsulfanil-[1,2,4] triazol-4-ylaminoc (MOSTY)¹⁶, alkanotiola¹⁷, elaidinske kiseline¹⁸ i mnogih drugih.

2.4. Samoorganizirajući monoslojevi

Jedna od najistraživanijih metoda za zaštitu metalnih površina od korozije je primjena zaštitnih slojeva molekula u obliku samoorganizirajućih monoslojeva (SAM, od eng. *self-assembled monolayers*). To su visoko uređeni monoslojevi nastali adsorpcijom aktivne tvari na čvrstu površinu na granicu faza čvrsto-tekuće i čvrsto-plinovito. Svoju primjenu u zaštiti od korozije duguju gustoj i stabilnoj strukturi koja je posljedica visoke organiziranosti i orijentiranosti unutar sloja. Velika prednost ovakvih filmova je u iznimnoj ekonomičnosti i jednostavnosti pripreme - SAM-ovi nastaju spontano uranjanjem čvrstog substrata u razrijeđenu otopinu organskih adsorbata. Kako bi se postigla hidrofobnost sloja, koriste se tvari čije molekule imaju mali hidrofilni i veliki hidrofobni dio. Pokretačka sila pri nastajanju ovakvih slojeva su nastajanje kemijske kovalentne veze molekule iz otopine i površine predmeta koju se modificira (fizikalna adsorpcija ili kemisorpcija „glave“ molekule do stanja ravnoteže), međumolekulske sile (van der Waalsove sile među alifatskim lancima) unutar samog sloja i unutarmolekulske interakcije (savijanje kuteva, torzije, rastezanje veza) (slika 6.).



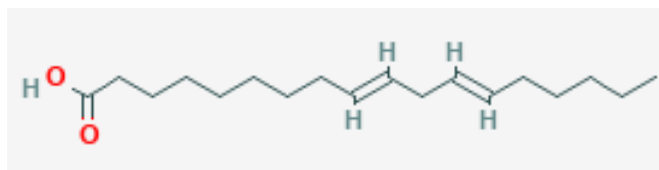
Slika 6. Interakcije pri formiranju samoorganizirajućih monoslojeva¹⁹

SAM-ovi na koje su se najviše fokusirala dosadašnja istraživanja su monoslojevi masnih kiselina na metalima, no primjena SAM-ova nije ograničena samo na korozivnu zaštitu. Još neke primjene SAM-ova uključuju: mogućnosti istraživanja površinskih svojstava i struktura, minijaturizaciju analitičkih instrumenata do uporabe pri razvoju biokemijskih i biomedicinskih osjetila, npr. kod razvoja novih kontrastnih agenata (nanočestice modificirane radioaktivnim difosfonatima) što omogućuje simultanu magnetnu rezonancu i optičko snimanje, ili pri poboljšanoj izvedbi i zaštiti čeličnih i titanskih medicinskih implantanata.¹⁹

Skлонost formiranju samoorganizirajućih monoslojeva pokazuju masne kiseline čija se adsorpcija temelji na kiselinsko-baznoj reakciji. Pri tome nastaje biorazgradiva površinska sol zahvaljujući karboksilatnom anionu masne kiseline i kationu metala koji se štiti.²⁰ Ispitivanjem se utvrdilo da masne kiseline pokazuju dobru sposobnost adsorpcije na bakrovim legurama.²¹ Istraživanja su također pokazala da dugolančane nezasićene masne kiseline propadaju brže od zasićenih masnih kiselina, no masne kiseline s *trans* dvostrukom vezom pokazuju svojstva slična zasićenim kiselinama i stvaraju stabilnije i gušće slojeve od *cis*-masnih kiselina zahvaljujući linearnoj strukturi, bez savijanja u pakiranom sloju.²⁰

2.5. Linolelaitična kiselina

Linolelaitična kiselina ($C_{18}H_{32}O_2$, $M = 280,4$ g/mol) je pri sobnoj temperaturi bezbojna tekućina mirisa lana. Strukturno, ona je oktadekadienska kiselina s dvije E (trans) dvostruke veze na pozicijama 9 i 12 (slika 7.). Pripada skupini omega-6 masnih kiselina, derivat je masne linoleične kiseline, odnosno njen konjugirani izomer. U vodi je gotovo netopljiva, no zato se jako dobro otapa u acetonu, etanolu, etil eteru i benzenu. Opasnosti za ljudsko zdravlje uključuju zapaljivost i iritaciju kože. Linolelaitična kiselina se proizvodi iz jestivih masti i ulja hidrolizom i saponifikacijom, Twitchell metodom, cijepanjem na niskom tlaku s katalizatorom, kontinuiranim protustrujnim cijepanjem na visokom tlaku i katalitičkim cijepanjem u autoklavu na srednjem tlaku. Primjena linolelaitične kiseline uključuje proizvodnju boja, premaza, emulgatora, vitamina, lakova, sapuna, biokemijska istraživanja, itd.²²



Slika 7. Linolelaitična kiselina ²²

2.6. Gama zračenje

Zračenje je prijenos energije kroz materiju putem energetske čestice ili energetske valove. Uzrokovano je radioaktivnim raspadom jezgri nestabilnih atoma, odnosno izotopa s neravnomjernim omjerom neutrona i protona u jezgri. Zračenje može biti ionizirajuće i neionizirajuće, ovisno o tome je li količina energije zračenja dovoljna da izazove ionizaciju molekula. Gama zračenje je ionizirajuće elektromagnetsko zračenje kod kojeg dolazi do oslobađanja energije iz pobuđene jezgre pri čemu dolazi do emitiranja gama zraka. To je frekvencijski i energijski najviše zračenje zahvaljujući

rasponu energije od oko 100 keV do oko 10 MeV, no ona može biti i veća.²³ Primjena gama zračenja počinje sredinom prošlog stoljeća, a danas je poprilično široka. Od sterilizacije medicinskih, prehrambenih, farmaceutskih i kozmetičkih proizvoda, do korištenja u medicinskoj dijagnostici i liječenju tumora (tzv. gama nož). Količina zračenja mjeri se neizravno, iznosom apsorbirane doze zračenja, odnosno apsorbiranom energijom zračenja po jedinici mase. Izvedena SI mjerna jedinica je grej (Gy) koja iznosi 1 J/kg. Omjer rasta apsorbirane doze i vremena rasta predstavlja brzinu adsorbirane doze čija je mjerna jedinica grej u sekundi (Gy/s). Definirana je aktivnošću izvora zračenja (broj raspada u vremenu), a smanjuje se s kvadratom udaljenosti od izvora. Glavni industrijski izvor gama zračenja je kobalt-60 s vremenom poluraspada 5,27 godina. Još neki često korišteni izvori su cezij-137, americij-241 i metastabilni tehnećij-99m.²⁴

Visoka lokalizirana energija gama zračenja uzrokuje pucanje veza u molekulama i stvaranje slobodnih radikala – nestabilnih čestica čija je reaktivnost posljedica postojanja jednog nesparenog elektrona. Takve čestice uzrokuju daljnju radikalizaciju ili stvaranje novih veza terminacijom radikala.²⁵ Ova pojava može se iskoristiti za potrebe polimerizacije, pa se tako gama zračenje koristilo za polimerizaciju formaldehida²⁶, graft polimerizaciju stirena u polietersulfat (PES)²⁷, graft kopolimerizaciju akrilamida i akrilne kiseline²⁸ i druge polimerizacije.

Korištenje gama zračenja u svrhu antikorozivne zaštite je još u povojima. Ciljevi dosadašnjih radova na tom području bili su uglavnom usmjereni na čelik, od utjecaja na zaštitna svojstva pasivnih filmova na nehrđajućem čeliku, graftiranja HEMA (2-hidroksi-etil metakrilat) na nehrđajućem čeliku s dopaminskim premazom do stvaranja poli(etilen) glikolnog filma na površini legure nikla i titana pomoću gama zračenja i proučavanja adicijskih produkata obrađenih gama zračenjem koji su korišteni kao inhibitori korozije za prevlake na čeliku. Za sada je pokazano da se pomoću malih doza gama zračenja može pojačati adsorpcija SAM-ova *trans* masne elaidinske kiseline na površinu bakra čime se povećava i korozijska zaštita bakrene površine.¹⁸

2.7. Polimerizacija masnih kiselina

Polimerizacija je kemijska reakcija u kojoj niskomolekulski spojevi, monomeri, međusobnim povezivanjem kovalentnim kemijskim vezama tvore molekule vrlo velikih molekulskih masa. Brojne su podjele polimera; s obzirom na podrijetlo, strukturnu građu, mehanizma polimerizacije, vrstu kemijske reakcije i medij u kojem se odvija reakcija. S obzirom na podrijetlo polimere dijelimo na prirodne i sintetske (organski i anorganski). Mehanizam polimerizacije može biti lančani (radikalni) rast polimernog lanca i stupnjeviti, odnosno kondenzacijski. Stupnjevite polimerizacije karakterizira stupnjeviti rast lanca uz izdvajanje „malih“ molekula kao što su voda ili amonijak. Lančane polimerizacije sastoje se od faze inicijacije, propagacije i terminacije. Inicijaciju karakterizira dodavanje tvari koja svojom reaktivnošću može stvoriti prvi radikal. Isti efekt se može izazvati korištenjem topline ili zračenja. Ovakvi postupci su znatno manje toksični jer se izbjegava primjena često toksičnih inicijatora koji ne reagiraju u cijelosti i zaostaju u polimeru. Nastali prvi radikal koji je vrlo nestabilna čestica uzrokuje daljnju propagaciju, odnosno nastajanje novih radikala. Terminacija, odnosno završetak radikalne reakcije može se dogoditi ili kombinacijom dvaju nestabilnih radikala koja rezultira novom stabilnom molekulom ili disproporcioniranjem kada nastaju nezasićeni polimerni lanac i zasićena molekula.²⁹

Radiolizom olefinskih monomera nastaju kationi, anioni i slobodni radikali, odnosno tvari koje mogu inicirati lančanu polimerizaciju. U tu svrhu mogu se koristiti vidljivo, UV, beta, gama i X-zračenje. Gama i X-zrake pokazuju veću učinkovitost zahvaljujući većoj moći prodiranja i manjoj pojavi slabljenja od zračenja iz UV spektra i spektra vidljivog svjetla. Polimerizacija organskih tvari gama zračenjem odvija se istim mehanizmom kao i uobičajena lančana polimerizacija, ali bez potrebe za dodavanjem kemijskog inicijatora, što uklanja uobičajeni završni korak pročišćavanja dobivenog polimera od inicijatora. Također, takvu reakciju polimerizacije je lako kontrolirati preko korištene doze zračenja, nije potrebna visoka temperatura za početak reakcije (ušteda energije), manja je emisija štetnih organskih tvari i moguće je dobiti proizvode jedinstvenih svojstava. Visokoenergijsko zračenje uzrokuje nastajanje kratkoživućih uzbuđenih čestica, uglavnom neutralnih ili ionski nabijenih slobodnih radikala. Mehanizam

ostatatka reakcije, kao i kinetika cjelokupne reakcije jednake su konvencionalnoj lančanoj polimerizaciji.

Ovakva vrsta polimerizacije nalazi mnoge primjene, osim formiranja polimeriziranih samoorganizirajućih monoslojeva u svrhu korozijske zaštite, tu su i otvrdnjavanje premaza pomoću UV zračenja ili elektronskog snopa, sinteza vinil-acetata emulzijskom polimerizacijom gama zrakama itd.²⁵

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Provedba eksperimenta

Cilj eksperimenta je bio određivanje koncentracije linolelaidne kiseline i doze gama zračenja koja rezultira formiranjem najuređenijih SAM-ova, odnosno SAM-ova koji pružaju najbolju zaštitu od atmosferske korozije. Prvi korak je bio određivanje optimalne koncentracije kiseline, nakon čega su novi uzorci tretirani odabranom koncentracijom kiseline podvrgnuti različitim dozama zračenja. Korozijska svojstva formiranih slojeva ispitivana su elektrokemijskim ispitivanjima Tafelove ekstrapolacije u posebno pripremljenoj otopini koja je služila za simulaciju uvjeta urbane korozivne atmosfere. Također je provedeno ispitivanje promjene korozijskih svojstava u vremenu za različito tretirane uzorke (netretirani uzorak, uzorak tretiran samo kiselinom te ozračen uzorak) nedestruktivnom metodom linearne polarizacije. Za karakterizaciju formiranih slojeva korištena je FTIR spektrometrija.

3.2. Priprema uzoraka

3.2.1. Postupak pripreme uzoraka i potrebnih otopina

Kako bi se poboljšalo prijanjanje i kvaliteta sloja, prije postupka formiranja SAM-a površinu elektroda od čistog bakra (99,99 %) bilo je potrebno mehanički obraditi i odmastiti organskim otapalom. Elektrode površine 0,785 cm² su mehanički obrađivane na uređaju za poliranje brusnim papirima gradacije 800, 1200, 2500 i na glinici, nakon čega su odmašćene etanolom i isprane destiliranom vodom.

Otopine linolelaidne kiseline u etanolu koncentracije 0,05 mg/mL, 0,1 mg/mL, 0,5 mg/mL, 1 mg/mL i 5 mg/mL pripravljene su iz linolelaidne kiseline koncentracije 250 mg/mL te 96%-nog etanola. Za potrebe elektrokemijskih ispitivanja u korozivnoj sredini pripravljena je otopina Na₂SO₄, NaHCO₃ i NaNO₃ koncentracije 0,2 g/L svake soli.

U cilju spontanog formiranja samoorganizirajućih monoslojeva, mehanički obrađene i odmašćene elektrode su tijekom 24 sata sušene u peći na 80 °C, nakon čega su uronjene u otopinu linolelaitične kiseline na dodatnih 24 sata na 40 °C, te ponovno sušene u peći na 50 °C tijekom 5 sati.

S obzirom na dugotrajnost samog eksperimenta, dolazilo je do degradacije kiseline u otopini što je uzrokovalo probleme u reproducibilnosti rezultata. Zbog toga su se određena mjerenja morala ponoviti.

3.2.2. Postupak ozračivanja pripremljenih uzoraka

Uzorci tretirani otopinom linolelaitične kiseline koja je pokazala najbolje rezultate, ozračivani su pomoću panoramskog uređaja za ozračivanje gama zrakama u Laboratoriju za radijacijsku kemiju i dozimetriju (LRKD) Instituta Ruđer Bošković (slika 8.). Izvor gama zračenja su šipke ^{60}Co koje tvore valjkasti kavez.³⁰ Prije izlaganja uzoraka zračenju, uzorci su pažljivo stavljeni u tikvice i propuhani s dušikom kako bi se uklonio prisutni kisik koji bi u protivnom tvorio primarni radikal te uzrokovao razaranje sloja. Uzorci su ozračivani u centru izvora zračenja, a ispitivale su se sljedeće doze zračenja (D): 50 kGy, 100 kGy, 150 kGy, 175 kGy i 200 kGy.



Slika 8. Izvor gama zračenja ^{60}Co u Laboratoriju za za radijacijsku kemiju i dozimetriju Instituta Ruđer Bošković³¹

3.3. Elektrokemijska ispitivanja

Dvije su vrste tehnika koje se koriste pri elektrokemijskim ispitivanjima: tehnike s istosmjernom strujom (DC) i tehnike s izmjeničnom strujom (AC). Pri provedbi ovog eksperimenta korištene su samo tehnike s istosmjernom strujom: polarizacijske metode Tafelove ekstrapolacije i linearne polarizacije. Elektrokemijska ispitivanja provode se u elektrokemijskoj ćeliji (slika 9.) koja sadrži tri elektrode: radnu, odnosno, ispitivani uzorak, referentnu (zasićena kalomel elektroda) i protuelektrodu (u ovom slučaju platinska protuelektroda). Uzorak se pri tome nalazio u korozivnoj ćeliji, odnosno nosaču. Određeni nosači su propuštali otopinu, te su se mjerenja pri kojima se to dogodilo morala ponavljati. Elektrokemijska ćelija se uranja u otopinu koja simulira potrebne uvjete (urbana atmosfera). Navedene elektrode se spajaju na potenciostat pomoću kojeg se kontrolira električni napon te se kao rezultat dobiva polarizacijska krivulja struja-napon koja opisuje korozivsko ponašanje ispitivanog uzorka u određenom mediju.²



Slika 9. Troelektrodni sustav

3.3.1. Tafelova ekstrapolacija

Metoda Tafelove ekstrapolacije provodi se anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala (± 250 mV) od korozijskog potencijala (E_{kor}) sustava.

Temelji se na Butler-Volmerovoj jednadžbi elektrokemijske kinetike:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (15)$$

gdje je:

j - gustoća struje, A/cm ²	F -Faradayeva konstanta, $F= 9,648 \cdot 10^4$ C/mol
j_0 -gustoća struje izmjene, A/cm ²	η - prenapon, $\eta= E - E_0$ mV
α - koeficijent prijenosa	R - opća plinska konstanta, $R=8,314$ J/Kmol
z - broj elektrona	T - termodinamička temperatura, K

Dovoljnim povećanjem prenapona brzina reakcija redukcije postaje zanemarivo malena i može se zanemariti, te se nakon logaritmiranja i uređivanja jednadžba može pisati u obliku:

$$\eta = a + b \log j \quad (16)$$

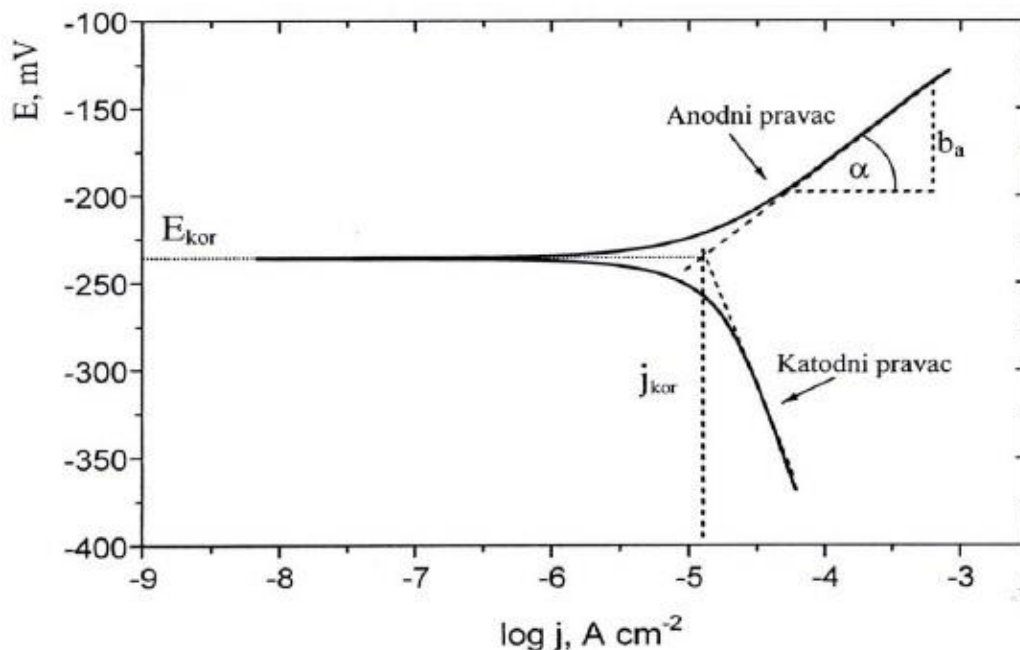
gdje je:

$$a_a = \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 \quad (17) \quad a_k = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \log j_0 \quad (18)$$

$$b_a = \frac{2,303RT}{(1-\alpha)zF} \quad \text{nagib anodnog Tafelovog pravca} \quad (19)$$

$$b_k = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \quad \text{nagib katodnog Tafelovog pravca} \quad (20)$$

Rezultati Tafelove ekstrapolacije prikazuju se kao krivulja ovisnosti potencijala (E) o logaritmu gustoće korozijske struje ($\log j$) s dva karakteristična pravca: anodnim i katodnim pravcem (slika 10.) Ekstrapolacijom tih pravaca u njihovom sjecištu određuju se korozijski potencijal i gustoća korozijske struje.



Slika 10. Prikaz rezultata Tafelove ekstrapolacije²

Tafelova ekstrapolacija je destruktivna elektrokemijska tehnika, odnosno pri njenoj upotrebi dolazi do promjena na površini elektrode i okoline, što je posljedica mijenjanja potencijala sustava u širokom rasponu od korozijskog potencijala. Zbog toga je za njeno ponavljanje potrebna ponovna priprema uzorka. ²

3.3.2. Linearna polarizacija

Za razliku od Tafelove ekstrapolacije, linearna polarizacija je nedestruktivna elektrokemijska metoda ispitivanja, s obzirom da se temelji na mijenjanju potencijala u uskom rasponu od korozijskog potencijala ($\pm 20\ mV$). Metodom linearne polarizacije određuje se parametar mjere otpora metala prema koroziji – polarizacijski otpor (R_p). U neposrednoj blizini korozijskog potencijala krivulja potencijal-struja poprima linearan oblik (slika 11.), pa se vrijednost polarizacijskog otpora određuje iz nagiba tog pravca:

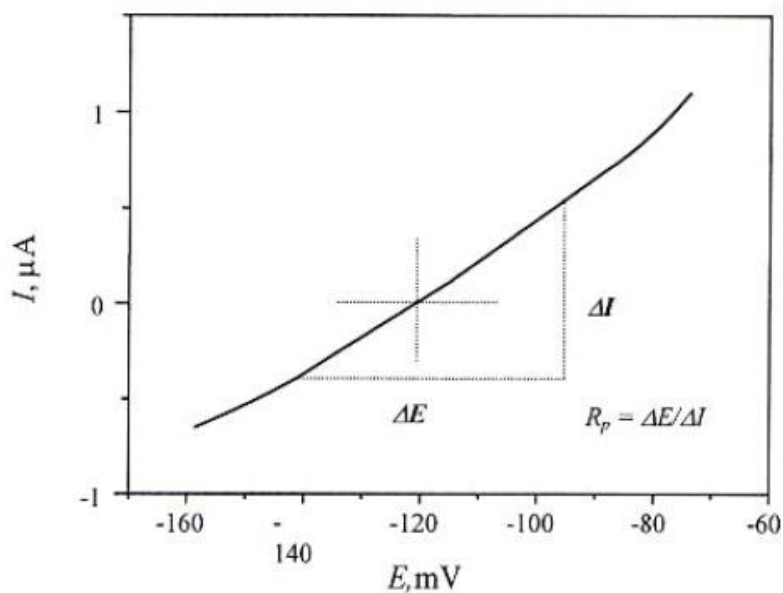
$$R_p = \frac{S \cdot \Delta E}{\Delta I} \quad (21)$$

gdje je: R_p - polarizacijski otpor, $k\Omega cm^2$

E - potencijal, mV

S - površina radne elektrode, cm^2

I - jakost struje, A



Slika 11. Određivanje polarizacijskog otpora²

Pomoću dobivene vrijednosti polarizacijskog otpora može se izračunati i vrijednost korozijske struje:²

$$I_{kor} = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a + b_k)R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (22)$$

Za elektrokemijska ispitivanja je korišten EG&G Princeton Applied Research potenciostat/galvanostat model 273. Za Tafelovu ekstrapolaciju su elektrode polarizirane sa ± 150 mV od potencijala otvorenog kruga, dok su za određivanje polarizacijskog otpora polarizirane sa ± 20 mV od potencijala otvorenog kruga.

3.4. Ispitivanje površinskih karakteristika

3.4.1. Fourier transformacijska infracrvena spektroskopija

Fourier transformacijska infracrvena spektroskopija (eng. *FTIR- Fourier transformed infrared spectroscopy*) je instrumentalna metoda koja se upotrebljava za identifikaciju karakterističnih skupina u materijalu. Pri tome se koristi zračenje valne duljine infracrvenog zračenja u rasponu od 800 nm do 10^6 nm koje odgovara valnoj duljini vibracija veza u organskim molekulama. Kada energija upadnog zračenja odgovara energiji vibracija veze atoma u molekuli, dolazi do apsorpcije svjetlosti.³² Bez obzira na molekule u kojima se nalaze, funkcionalne skupine uglavnom apsorbiraju na približno istoj frekvenciji. Rezultat mjerenja je karakterističan spektar koji prikazuje ovisnost transmisije svjetlosti o određenoj valnoj duljini. Vrlo osjetljiva tehnika refleksijske infracrvene spektroskopije je prigušena unutarnja refleksija (eng. *ATR - Attenuated total reflection*) gdje se ispitivani uzorak kontaktira s prizmom materijala (germanij, silicij) s relativno visokim indeksom loma. Ona se temelji na refleksiji infracrvenog zračenja na međupovršini prizma/uzorak. Kada valna duljina upadnog zračenja odgovara valnoj duljini na kojoj uzorak apsorbira, reflektivnost je prigušena. Dobiveni apsorpcijski spektar je sličan transmisijskom infracrvenom spektru.³³

Za mjerenje u ovom radu korišten je Brukerov Tensor II uređaj sa ATR modulom. FTIR spektri su snimani pri sobnoj temperaturi kod frekvencija $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Spektri su snimani na svakoj vrsti uzorka minimalno 5 puta.



Slika 12 Tenzor II spektrometar u Laboratoriju za procese taloženja Instituta Ruđer Bošković³⁴

4. REZULTATI I RASPRAVA

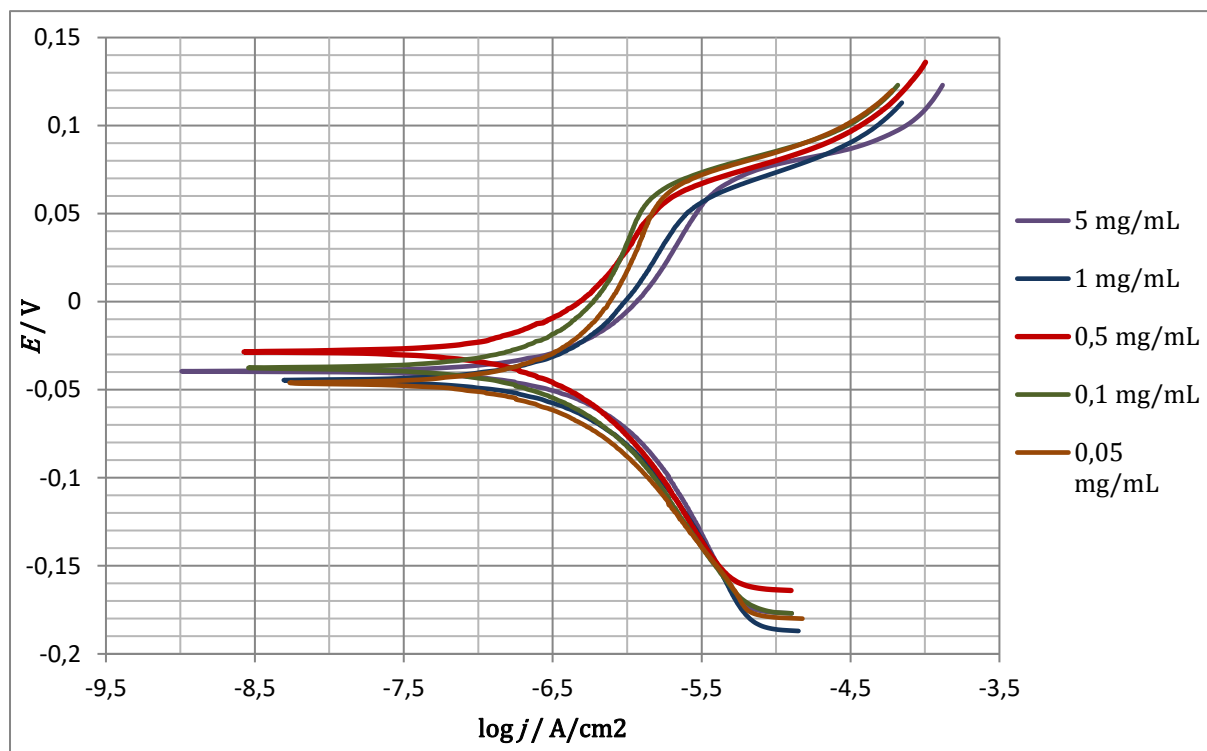
4.1. Rezultati ispitivanja utjecaja koncentracije kiseline

Mehanički obrađeni i odmašćeni uzorci bakra tretirani su otopinama linolelatitične kiseline (LLK) različitih koncentracija s ciljem formiranja samoorganizirajućih slojeva na površini uzorka koji bi pružali dodatnu zaštitu bakra od zagađenih urbanih atmosfera. Prije uranjanja u otopinu, uzorci su sušeni u peći na temperaturi od 80 °C. Istraživanja su pokazala kako se grijanjem bakra na zraku na temperturama nižim od 100 °C na površini bakra stvara kuprit (CuO), oksidni sloj koji predstavlja prirodnu zaštitu bakru, a ujedno i pogoduje formirajnju SAM-ova. Drugim riječima, molekule masne kiseline se vežu na taj oksidni sloj.³⁵ Masna kiselina je nanošena na uzorke uranjanjem bakrenih pločica u etanolsku otopinu linolelatitične kiseline različitih koncentracija. Uzorci su stajali u otopini 24 h na 40 °C tijekom kojih je došlo do samoorganizacije masne kiseline na površinu oksida. Nakon što su tretirani kiselinom, uzorci su ponovno vraćeni na sušenje, ali u ovom slučaju je temperatura morala biti značajno niža kako ne bi došlo do degradacije nastalog sloja masne kiseline na površini, te je sušenje provedeno na temperaturi od 50 °C. U tom koraku se odvija završno formiranje sloja, odnosno poboljšava se adsorpcija i uređenost sloja. Optimalna koncentracija podrazumijeva koncentraciju otopine masne kiseline u etanolu pri kojoj nastaje maksimalno uređen neporozan sloj, odnosno sloj dovoljno kompaktan da zaštićuje cijelu površinu uzorka.

Za određivanje utjecaja koncentracije linolelatitične kiseline na formiranje sloja ispitani su uzorci tretirani linolelatičinom kiselinom koncentracije 0,05 mg/mL, 0,1 mg/mL, 0,5 mg/mL, 1 mg/mL i 5 mg/mL Tafelovom ekstrapolacijom. Za svaku koncentraciju kiseline ispitan je set od 5 uzoraka. Rezultati najreprezentativnijih uzoraka prikazani su tablično (tablica 3.) i grafički (slika 13.)

Tablica 3. Rezultati ispitivanja utjecaja koncentracije etanolske otopine masne kiseline

	ba , mV/dek	$-bk$, mV/dek	E_{kor} , mV	j_{kor} , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
netretirani uzorak	233,6	245,3	-3,289	5,187
0,05 mg/mL	394,3	158,6	-46,26	0,7502
0,1 mg/mL	531,2	182,9	-37,72	0,8285
0,5 mg/mL	212,9	153,5	-28,37	0,5344
1 mg/mL	279,9	173,1	-44,71	0,8737
5 mg/mL	259	232,3	-39,63	1,219



Slika 13. Grafička usporedba uzoraka tretiranih s 0,05 mg/mL, 0,1 mg/mL, 0,5 mg/mL, 1 mg/mL i 5 mg/mL etanolskom otopinom masne kiseline

Parametri dobiveni Tafelovom ekstrapolacijom prikazani su u tablici 1. Za procjenu sklonosti koroziji nekog sustava, najvažniji parametar je gustoća korozijske struje (j_{kor}). Uspoređujući vrijednosti gustoće korozijske struje vidljivo je da je najmanja vrijednost dobivena za uzorak tretiran otopinom koncentracije 0,5 mg/mL, više nego dvostruko manja nego za uzorak tretiran otopinom koncentracije 5 mg/mL. Uzrok tomu može biti stvaranje debljeg sloja pri većoj koncentraciji kiseline što za posljedicu može imati manju uredenost sloja, odnosno neravnomjernu raspodjelu unutar sloja što dovodi do

defekata u samom sloju koji površinu bakra ostavljaju izloženu korozivnom mediju. Uzorci pripremljeni otopinama s koncentracijama 0,1 mg/mL i 1 mg/mL pokazuju međusobno slične vrijednosti gustoće korozivne struje, dok je nešto manja vrijednost dobivena pomoću otopine koncentracije 0,05 mg/mL, no ta korozivna struja je i dalje veća od gustoće korozivne struje uzorka na čijoj se površini nalazi sloj adsorbiran iz otopine koncentracije 0,5 mg/mL. Može se pretpostaviti da iznimno mala koncentracija kiseline kao što je 0,05 mg/mL pogoduje stvaranju pretankog ili nedovoljno gusto pakiranog sloja za ostvarivanje dobre zaštite.

Graf 1. prikazuje krivulje uzoraka za svih pet ispitanih koncentracija. Kod krivulje koja predstavlja koncentraciju 0,5 mg/mL, vidljiv je pomak krivulje prema višim korozivnim potencijalima u odnosu na ostale krivulje, što ukazuje na jaču inhibiciju anodne korozivne reakcije. Također, spomenuta krivulja je pomaknuta prema nižim vrijednostima gustoće struje ($j/A / \text{cm}^2$, odnosno j_{kor}) u odnosu na krivulje koje predstavljaju uzorke tretirane otopinom kiseline koncentracije 0,05 i 0,1 mg/mL, što ponovno potvrđuje bolja svojstva zaštite od korozije za uzorak prekriven slojem adsorbiranim iz otopine kiseline koncentracije 0,5 mg/mL.

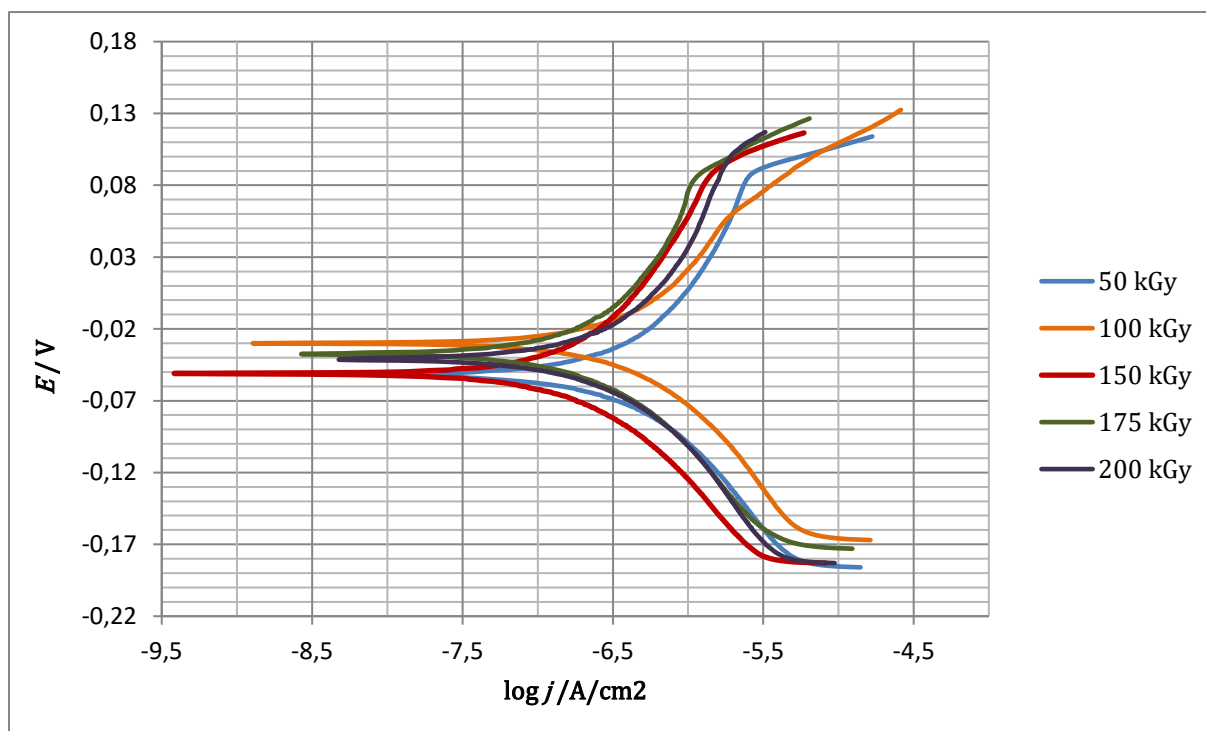
4.2. Rezultati ispitivanja utjecaja doze zračenja

Dokazivanjem djelotvornosti linolelaidne kiseline za zaštitu površine bakra od utjecaja korozivnog medija te odabirom najprikkladnije koncentracije kiseline, omogućen je prelazak na sljedeći cilj ispitivanja. U prijašnjim ispitivanjima dokazano je da gama zračenje može pokrenuti radikalsku polimerizaciju organskih tvari.^{18,26,27,28} Linolelaidna kiselina sadrži dvije dvostruke veze koje su pogodno aktivno mjesto za nastajanje primarnog radikala. Kako bi se osiguralo da upravo to aktivno mjesto bude izvor nastajanja radikala, prije samog zračenja uklanja se kisik iz sustava propuhivanjem dušikom. Djelovanjem gama zračenja pucaju dvostruke veze u molekulama unutar gusto pakiranog sloja i stvaraju radikale te međusobnom terminacijom tih radikala može doći do umrežavanja. Povezivanje molekula unutar sloja bi povećalo kompaktnost pa time i djelotvornost zaštite koju pruža sloj. Međutim, s obzirom na iznimnu prodornost gama zračenja, potreban je oprez pri odabiru doze zračenja. Prevelika doza može uzrokovati degradaciju molekula masne kiseline te posljedično defekte u sloju te tako uskratiti zaštitu koju neozračeni sloj pruža umjesto da dodatno inhibira koroziju. S obzirom da umrežavanje linolelaidne kiseline gama zračenjem nije još bilo tema istraživanja, ispitivane su doze zračenja širokog raspona (50-250 kGy).

Uzorci tretirani kiselinom odabrane koncentracije podvrgnuti su dozama zračenja od 50 kGy, 100 kGy, 150 kGy, 175 kGy i 200 kGy te ispitani Tafelovom ekstrapolacijom. Za svaku dozu pripremljeno je i izmjereno 7 uzoraka. Rezultati najreprezentativnijih uzoraka prikazani su tablično (tablica 4.) i grafički (slika 14.)

Tablica 4. Rezultati ispitivanja utjecaja doze zračenja na zaštitna svojstva prevlake

	ba , mV/dek	$-bk$, mV/dek	E_{kor} , mV	j_{kor} , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
netretirani uzorak	233,6	245,3	-3,289	5,187
SAM (0,5 mg/mL)	212,9	153,5	-28,37	0,5344
50 kGy	262,9	170,4	-52,03	0,6337
100 kGy	233,5	166,0	-29,96	0,6729
150 kGy	209,8	131,1	-51,07	0,2432
175 kGy	313,6	153,1	-37,11	0,3882
200 kGy	280,6	181,5	-41,19	0,5243



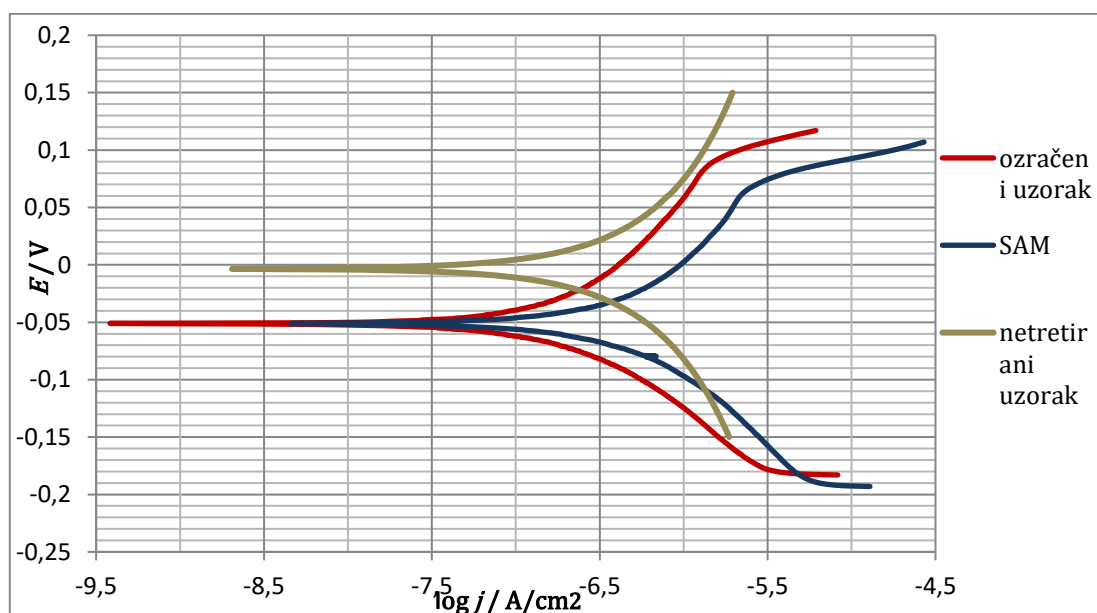
Slika 14. Grafička usporedba uzoraka tretiranih s otopinom linolelaitične kiseline koncentracije 0,5 mg/mL i različitim dozama zračenja (50 kGy, 100 kGy, 150 kGy, 175 kGy i 200 kGy)

Iz tabličnih vrijednosti (tablica 4.) parametara dobivenih metodom Tafelove ekstrapolacije, posebice vrijednosti korozijske struje, može se zaključiti da doze zračenja od 50 i 100 kGy nemaju većeg utjecaja na formirani sloj, pa time i na njegova korozijska svojstva. Pretpostavlja se da je energija te doze zračenja premalena da bi došlo do umrežavanja unutar sloja. Primjetno smanjenje vrijednosti gustoće korozijske struje (gotovo trostruko) u odnosu na uzorak tretiran samo otopinom linolelaitične kiseline koncentracije 0,5 mg/mL dobiveno je za uzorak ozračen dozom zračenja u iznosu 150 kGy. Zračenje od 175 kGy također rezultira priličnim smanjenjem iznosa gustoće korozijske struje, no ne u istoj mjeri. Ozračivanje uzoraka zračenjem dozom od 200 kGy rezultira gotovo neprimjetnom razlikom u vrijednosti gustoće korozijske struje u odnosu na neozračeni uzorak. Grafički prikaz (slika 14.) polarizacijskih krivulja za ispitane doze zračenja potvrđuje prikladnost doze zračenja od 150 kGy. Krivulja uzorka tretiranog tom dozom zračenja je najviše pomaknuta prema nižim vrijednostima gustoće korozijske struje, odnosno gledajući zasebno katodni i anodni dio krivulje, vidimo da je

katodni dio krivulje najviše pomaknut ulijevo u odnosu na katodne dijelove ostalih krivulja, dok je anodni dio također pomaknut manjim vrijednostima te gotovo identičan anodnom dijelu krivulje koja predstavlja dozu zračenja od 175 kGy. Može se zaključiti da je kod uzorka ozračenog sa 150 kGy postignuta najizraženija inhibicija korozivnih reakcija, odnosno da je smanjena propusnost filma za korozivne tvari.

Tablica 5. Usporedba netretiranog uzorka, uzorka sa SAM-om i ozračenog uzorka

	b_a , mV/dek	$-b_k$, mV/dek	E_{kor} , mV	j_{kor} , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
netretirani uzorak	233,6	245,3	-3,289	5,187
SAM (0,5 mg/mL)	212,9	153,5	-28,37	0,5344
ozračeni uzorak	209,8	131,1	-51,07	0,2432



Slika 15. Usporedba potpuno netretiranog uzorka, uzorka sa SAM-om (0,5 mg/mL) i ozračenog uzorka (0,5 mg/mL + 150 kGy)

U tablici 5. uspoređeni su netretirani uzorak, uzorak tretiran samo s otopinom linolelaidne kiseline koncentracije 0,5 mg/mL i uzorak tretiran kiselinom iste koncentracije i ozračen dozom zračenja od 150 kGy. Uvjerljivo najveću vrijednost gustoće korozivne struje pokazuje netretirani uzorak bakra, odnosno nezaštićeni uzorak. Vidljivo je značajno smanjenje struje kod uzorka na čijoj se površini nalazi formirani SAM adsorbiran iz otopine linolelaidne kiseline koncentracije 0,5 mg/mL,

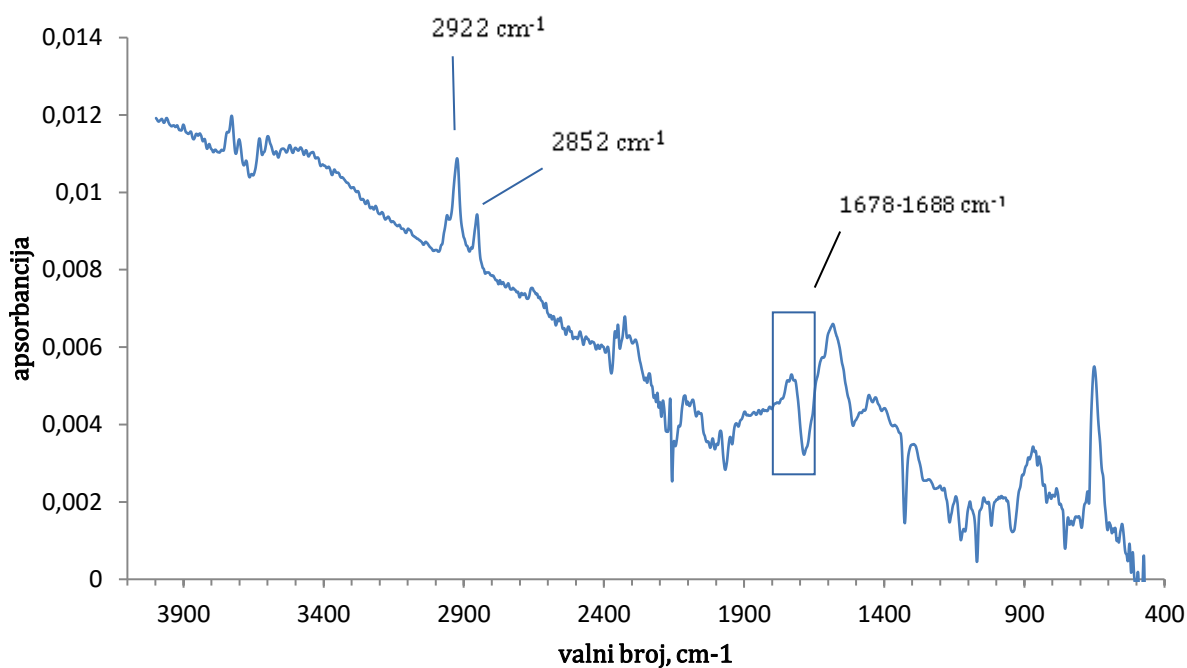
dok je kod uzorka ozračenog sa zračenjem doze 150 kGy vidljivo daljnje smanjenje vrijednosti gustoće korozijske struje.

Na slici 15. prikazana je ta ista usporedba. Krivulja koja predstavlja ozračeni uzorak (150 kGy) je najviše pomaknuta ulijevo, odnosno ekstrapolacijom i presjecanjem njenog anodnog i katodnog pravca, dobit će se najmanja vrijednost gustoće korozijske struje.

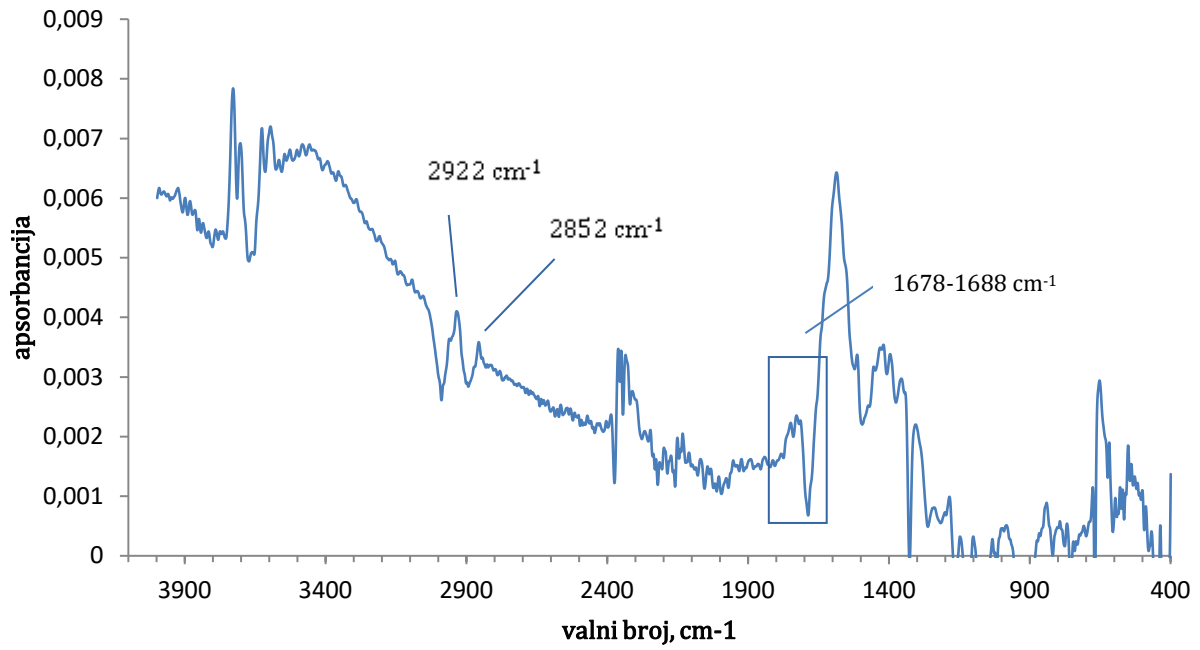
Može se zaključiti da reakcije koje potakne gama zračenje poboljšavaju zaštitna svojstva formiranog filma, a najbolje rezultate daje doza zračenja od 150 kGy.

4.3. Rezultati analize površinskih karakteristika

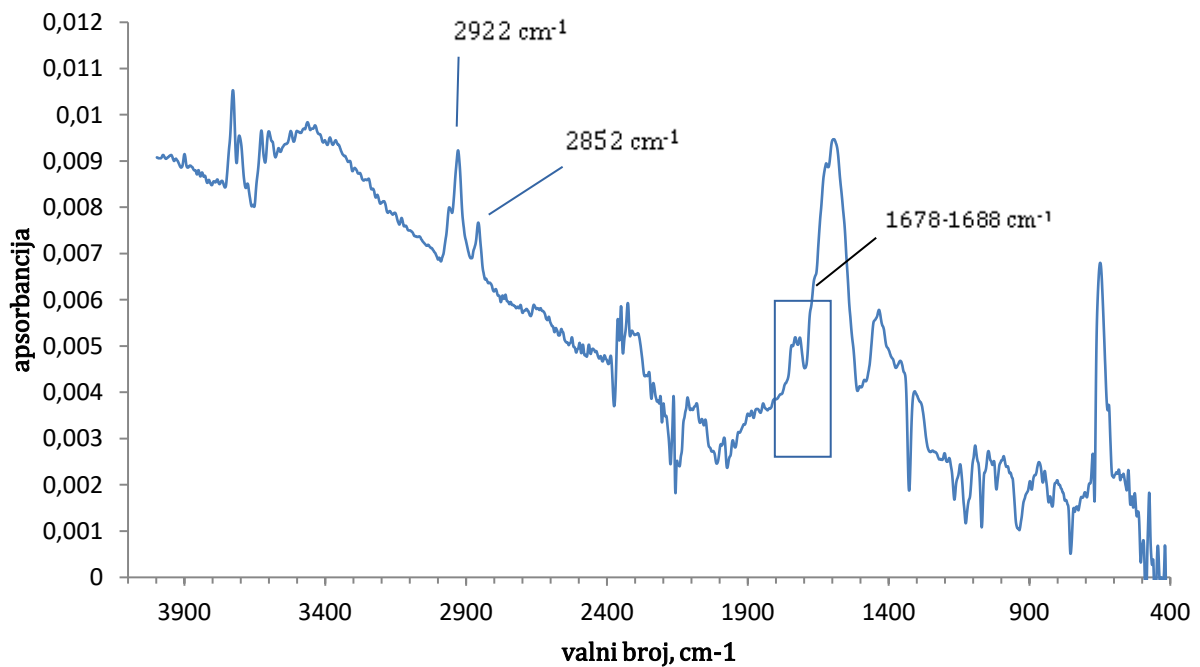
Za potvrdu pretpostavki donešenih na temelju elektrokemijskih mjerenja, provedeno je ispitivanje površinskih karakteristika formiranih slojeva ATR spektroskopijom. Analizirani su uzorak tretiran otopinom kiseline koncentracije 0,5 mg/mL, te uzorci tretirani kiselinom iste koncentracije i ozračeni svaki s po jednom dozom zračenja – 50 kGy, 150 kGy i 250 kGy, pri čemu je uzorak čistog bakra snimljen kao pozadina. Svi uzorci su snimljeni po najmanje 3 puta kako bi se potvrdila reprezentativnost spektra.



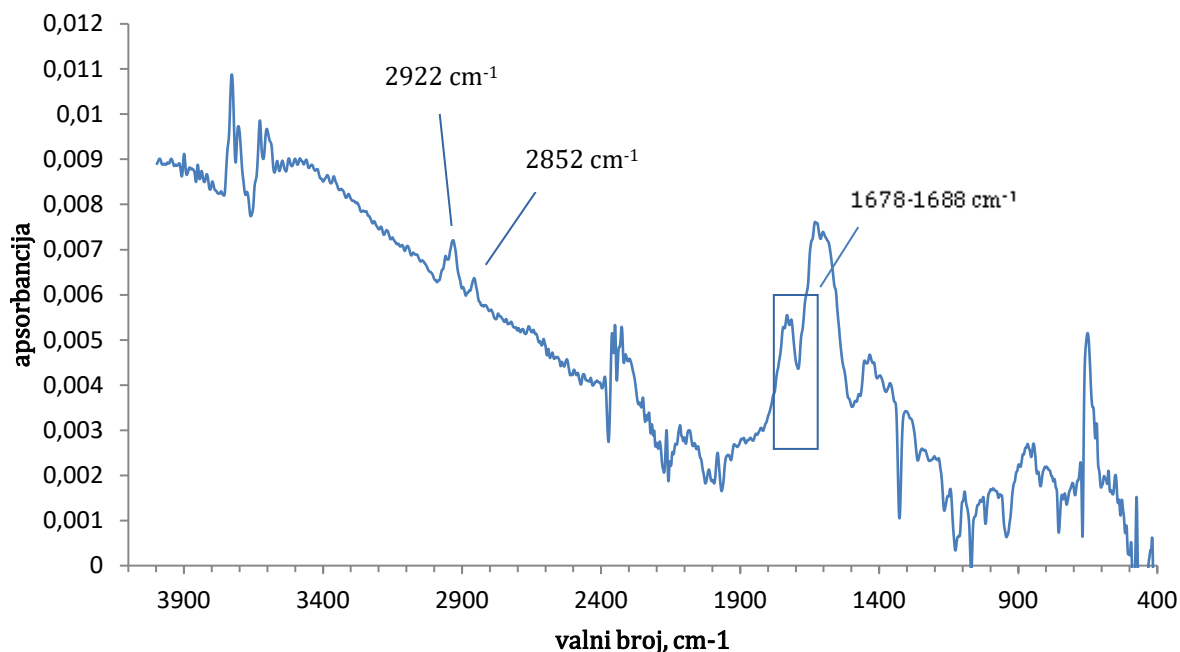
Slika 16. ATR spektar za neozračeni uzorak s formiranim SAM-om



Slika 17. ATR spektar za uzorak ozračen s 50 kGy



Slika 18. ATR spektar za uzorak ozračen s 150 kGy



Slika 19. ATR spektar za uzorak ozračen s 250 kGy

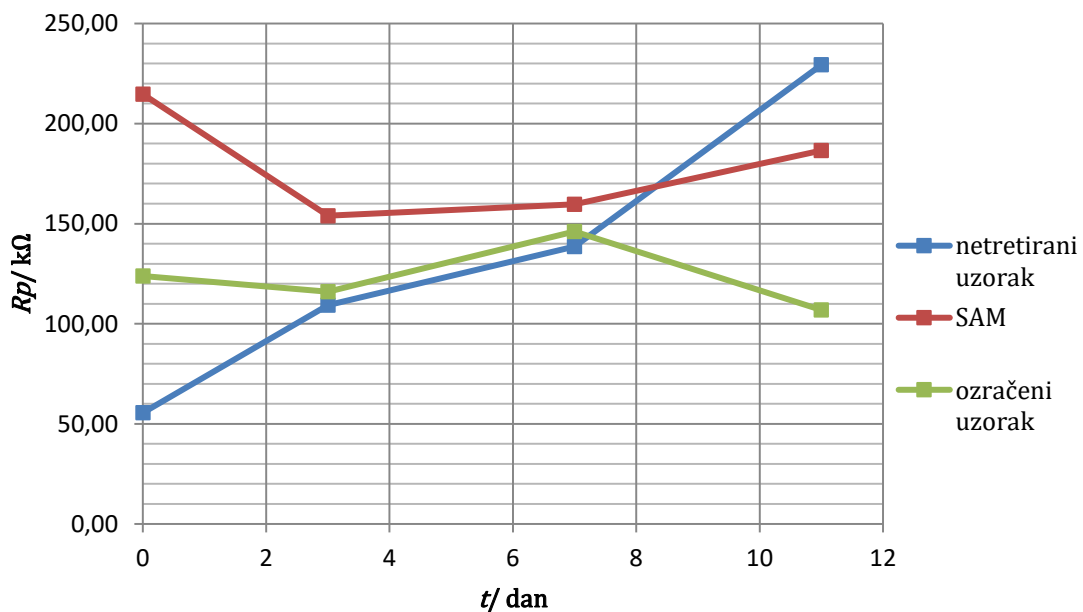
Pikovi na valnim duljinama od 2852 i 2922 cm^{-1} vidljivi na svakom od prikazanih spektara (slike 16., 17., 18. i 19.) predstavljaju istezanje simetričnih i asimetričnih metilnih C-H veza. Prisutstvo tih pikova dokazuje postojanje uređenog alifatskog monosloja s *trans* konfiguracijom, odnosno prisutstvo alifatskih lanaca. Time je dokazano formiranje SAM-a linolelaidične kiseline na površini bakra. S obzirom da su navedeni pikovi prisutni i na svim spektrima koji predstavljaju ozračene uzorke, možemo zaključiti da gama zračenje ne utječe na alkilne lance, niti na metilne završetke alkilnih lanaca. Razlika u spektrima je vidljiva u nestajanju pikova na području valnih duljina od 1678 do 1688 cm^{-1} na spektrima koji predstavljaju uzorke ozračene na 150 kGy i 250 kGy. Za te pikove je zaslužna *trans* C=C veza, što potvrđuje da je došlo do umrežavanja sloja pucanjem C=C veza ozračivanjem uzorka dozama 150 kGy i 250 kGy.

4.4. Rezultati mjerenja u vremenu

Nakon dokazivanja djelotvornosti SAM-ova linolelaidne kiseline te određivanja najprikladnije koncentracije kiseline i doze zračenja za formiranje djelotvornog zaštitnog sloja, u svrhu promatranja korozijskog ponašanja formiranih slojeva tijekom vremena, 3 neozračena uzorka s formiranim slojem i ozračeni uzorak su ispitivani metodom linearne polarizacije kroz 11 dana. Zbog problema s korozijskom ćelijom u koju je ulazila otopina, samo jedan ozračeni uzorak se uzeo kao relevantan. Istom ispitivanju podvrgnuti su i netretirani uzorci bakra kao referentni uzorci. Dobiveni polarizacijski otpori prikazani su u tablici 6. i 7. te grafički na slikama 20. i 21. Za netretirane uzorke i neozračene uzorke s formiranim slojem SAM-a uzete su srednje vrijednosti polarizacijskog otpora.

Tablica 6. Vrijednosti polarizacijskog otpora u vremenu

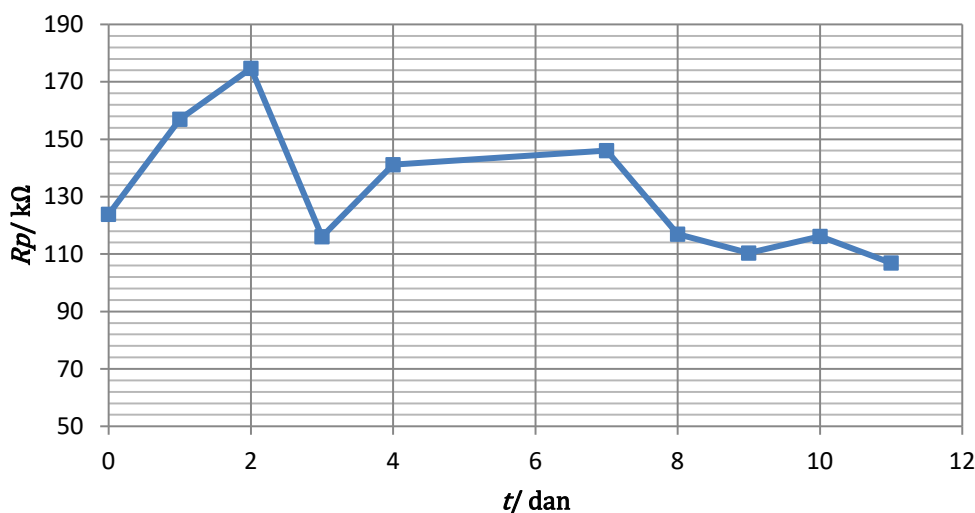
kΩ/dan	0	3	7	11
netretirani uzorak	55,51	109,37	138,63	229,33
SAM	214,7	154	159,61	186,53
ozračeni uzorak	123,9	116,1	146,1	106,9



Slika 20. Promjena polarizacijskog otpora u vremenu za netertirani uzorak, uzorak sa SAM-om i ozračeni uzorak

Tablica 7. Ovisnost $R_p = f(t)$ za ozračeni uzorak

t/dan	0	1	2	3	4	7	8	9	10	11
$R_p/\text{k}\Omega$	123,9	157	174,7	116,1	141,2	146,1	116,9	110,4	116,2	106,9



Slika 21. Promjena polarizacijskog otpora u vremenu za ozračeni uzorak

Kretanje vrijednosti polarizacijskog otpora za sve 3 vrste uzorka prikazano je tablično (tablica 6.) i grafički (slika 20.). Kao što je i očekivano, netretirani uzorak do 7. dana pokazuje najmanju vrijednost polarizacijskog otpora, iako svakim danom raste. Međutim, nakon 7.dana rast je ubrzan, te zadnji, 11. dan poprima vrijednost višu od tretiranih uzoraka. Takav trend se može pripisati ubrzanom nastajanju korozivskih produkata na nezaštićenoj površini bakra iz čega je jasno da je prirodna zaštita bakra u obliku oksida popustila te dolazi do korozije. Uzorak tretiran samo s linolelaitičnom kiselinom koji nije podvrgnut zračenju je kroz sve dane, osim zadnjega, pokazivao visoke vrijednosti polarizacijskog otpora. Ta vrijednost se smanjila 3.dan, te se ponovno počela povećavati nakon 3.dana. Može se pretpostaviti da su takve promjene posljedica određenim preslagivanjima unutar sloja. Rezultati dobiveni za ozračeni uzorak se ne mogu sa sigurnošću uzeti kao realni. Razlog tomu su problemi s izolacijom ozračenog uzorka tijekom mjerenja (već spomenuto propuštanje otopine korozivske ćelije) zbog čega su mjerenja više puta ponavljena. Međutim, vidljivo je da je zaštita djelotvorna kroz sve dane ispitivanja, iako same vrijednosti možda nisu relevantne. Za nastavak ispitivanja u budućnosti bi se trebali izraditi novi nosači.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitana je mogućnost uporabe samoorganizirajućih slojeva linolelaidne kiseline za zaštitu površine bakra od utjecaja zagađene urbane atmosfere, te uspješnost umrežavanja formiranog sloja gama zračenjem s ciljem povećanja kompaktnosti filma. SAM-ovi na površini uzoraka bakra formirani su samoorganizacijom uranjanjem uzorakama u etanolsku otopinu kiseline tijekom čega su se molekule linolelaidne kiseline adsorbirale na površinu uzorka te je došlo do spontanog formiranja uređenog sloja. Jedan dio uzoraka s formiranim slojem je zatim podvrgnut gama zračenju čiji je izvor bio ^{60}Co . Cilj rada je bio odrediti koncentraciju linolelaidne kiseline i dozu gama zračenja koje rezultiraju formiranjem filma koji poruža najbolju zaštitu od korozije. Zaštitna svojstva uzoraka tretiranih različitim koncentracijama i dozama zračenja ispitivani su elektrokemijskim metodama u otopini koja je simulirala uvjete atmosferske korozije, a za kemijsku analizu nastalih filmova je rađena u FTIR spektroskopije. Pokazano je da linolelaidna kiselina može formirati samoorganizirajuće monoslojeve na površini bakra koji uspješno štite površinu bakra od zagađene urbane atmosfere. Utvrđeno je da je optimalna koncentracija otopine linolelaidne kiseline kojom se dobije film najvećih zaštitnih svojstava 0,5 mg/mL. Rad je također pokazao da se gama zračenjem filma masne kiseline povećavaju zaštitna svojstva filma jer je došlo do umrežavanja SAM-a linolelaidne kiseline i samim time poboljšati korozijska svojstva formiranog filma. Također je pokazano da ovakva vrsta zaštite ne opada značajno s vremenom.

6. POPIS SIMBOLA

E	potencijal, V
E^0	standardni elektrodni potencijal, V
R	opća plinska konstanta, $R=8,314$ J/Kmol
T	termodinamička temperatura, K
z	broj elektrona
F	Faradayeva konstanta, $F= 9,648 \cdot 10^4$ C/mol
a_{oks}	aktivnost oksidansa
a_{red}	aktivnost reducensa
ΔE	promjena potencijala, V
ΔG	promjena Gibbsove energije, J
c	masena koncentracija, mg/mL
D	doza gama zračenja, Gy
E_{kor}	korozijski potencijal, V
j	gustoća struje, A/cm ²
j_{kor}	gustoća korozijske struje, A/cm ²
j_0	gustoća struje izmjene, A/cm ²
η	prenapon, $\eta= E - E_0$ mV
α	koeficijent prijenosa
b_a	nagib anodnog Tafelovog pravca, V/dek
b_k	nagib katodnog Tafelovog pravca, V/dek
R_p	polarizacijski otpor, k Ω cm ²
S	površina radne elektrode, cm ²
I	jakost struje, A
I_{kor}	jakost korozijske struje, A

7. LITERATURA

1. <https://www.corrosionpedia.com/definition/2/corrosion> (pristup 1.8.2019.)
2. Stupnišek-Lisac, E., Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007, 23-28, 76-101, 107-191
3. Veleva L., Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection, Vol. 13 A, ASM International, OH, United States of America, 2003., 196-205
4. Ahmad Z., Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, Great Britain, 2006, 550-574
5. <https://copperalliance.org/about-copper/> (pristup 1.8.2019.)
6. <http://www.rsc.org/periodic-table/element/29/copper> (pristup 1.8.2019.)
7. <https://www.britannica.com/science/copper> (pristup 1.8.2019.)
8. Kosec, T.; Legat, A.; Milošev, I., The comparison of organic protective layers on bronze and copper, Progress in Organic Coatings 69(2), 2010, 199-206
9. <https://www.ancient.eu/copper/> (pristup 2.8.2019.)
10. <https://copperalliance.eu/about-copper/applications/art/> (pristup 3.8.2019.)
11. Stefanovski T., Utjecaj temperature na efikasnost antikorozivne zaštite konstrukcijskog čelika primjenom ekološkog inhibitora, Diplomski rad, Metalurški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2015., 15-16
12. Bierwagen, G.; Shedlosky, T.J.; Stanek, K., Developing and testing a new generation of protective coatings for outdoor bronze sculpture, Progress in Organic Coatings 48, 2003, 289-296
13. 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, 2207, no.48, pp.308-334
14. Cano, E., Lafuente, D., Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts, EFC, 2013, 570-594
15. Caprioli F., Decker F., Marrani A., Beccari M., Di Castro V., Copper protection by self-assembled monolayers of aromatic thiols in alkaline solutions, Physical Chemistry Chemical Physics 12(32) 2010, 9230-9238

16. Kanukula C. K., Boyapati A., Md Y., Bojja S., Corrosion protection of copper by self assembled monolayers, *Indian Journal of Chemical Technology* 16(1), 2009, 25-31
17. M. M. Sung, Y. Kim, Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Clean Copper Surfaces, Department of Chemistry, Kookmin University, Seoul, Korea; Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 2001, 305-600
18. Marušić K., Matijaković N., Mihaljević B., Influence of Gamma Irradiation on a Fatty Acid Self-Assembling Coating of Copper, *Journal of The Electrochemical Society* 165(16), 2018, 973-979
19. Ulman A., Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers, *Chem. Rev.* **96**, 1996, 1533–1554
20. Marušić K., Matijaković N., Mihaljević B., Influence of Gamma Irradiation on a Fatty Acid Self-Assembling Coating of Copper, *Journal of The Electrochemical Society* 165(16), 2018, 973-979
21. Marušić K., Hajdari Z., Otmačić Ćurković H., Optimizing the Preparation Procedure of Self – Assembled Monolayer of Stearic Acid for Protection of Cupronickel Alloy, *Acta Chim. Slov.*, 61, 2014, 328
22. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Linoelaidic-acid> (pristup 7.8.2019.)
23. www.nde-ed.org (pristup 8.8.2019.)
24. <https://www.arpansa.gov.au/understanding-radiation/what-is-radiation/ionising-radiation/gamma-radiation> (pristup 8.8.2019.)
25. Ghobashy M., Radiation-induced polymerization, Applications of ionizing radiation in materials processing, *Ionizing Radiation Effects and Applications*, 2016, poglavlje 6, IntechOpen, UK
26. Yamaoka H., Hayashi K., Okamura S., Gamma-ray induced polymerization of formaldehyde, *Die Makromolekulare Chemie*, 76 (1), 1964, 196-208
27. Furtado Filho A.A.M. , Gomes A.S. , Copolymerization of Styrene onto Polyethersulfone Films Induced By Gamma Ray Irradiation, *Polymer Bulletin*, 57(4), 2006, 415–421

28. Trivedi I. M., Mehta P. C., Rao K. N., Rao M. H., Gamma ray-induced graft copolymerization of acrylamide and acrylic acid to nylon 6 fabric, *Journal of Applied Polymer Science*, 19(1), 1975, 1-14
29. https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/1_predavanje_2018_2019%5B3%5D.pdf (pristup 15.8.2019.)
30. Katušin-Ražem B., Jagić R., Braun M., Radijacijska metoda u spašavanju predmeta kulturne baštine u slučajevima ugroženosti širih razmjera, *Deveti simpozij Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja*, Zagreb, 2013, 77-83
31. <https://www.irb.hr/Istrazivanja/Kapitalna-oprema/PANORAMSKI-IZVOR-GAMA-ZRACENJA-60Co>
32. Leskovic M., *Karakterizacija površine*, Karakterizacija i identifikacija proizvoda, Nastavni materijali FKIT, 2014./2015., Zagreb
33. Kovačević V., Lučić Blagojević, S., Leskovic M., *Inženjerstvo površina 2. dio*, *Inženjerstvo površina*, Nastavni materijali, FKIT, 2012./2013., 24-28
34. <https://www.irb.hr/Istrazivanja/Kapitalna-oprema/FT-IR-spektrometar> (pristup 3.9.2019.)
35. Touze E., Cougnon C., Study of the air-formed oxide layer at the copper surface and its impact on the copper corrosion in an aggressive chloride medium, *Electrochim. Acta*, **262**, 2018, 206

8. ŽIVOTOPIS

Anja Marković [REDACTED] Osnovnoškolsko obrazovanje završava u Kninu 2009. godine. Srednjoškolsko obrazovanje završava 2013. godine u Srednjoj školi Lovre Montija Knin, smjer Opća gimnazija. Iste godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, gdje 2016. godine stiče naziv sveučilišna prvostupnica (baccalaurea) kemijskog inženjerstva (univ. bacc. ing. cheming.), sa završnim radom *Proračun energetske pokazatelja prozora*, pod vodstvom prof. dr. sc. Zvonimira Glasnovića te upisuje diplomski studij kemijskog inženjerstva na istom fakultetu, modul Kemijsko procesno inženjerstvo. Obaveznu stručnu praksu odradila je u Centru za forenzična ispitivanja istraživanja i vještačenja u Zagrebu.