

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Magdalena Eškinja i Karla Hmelina

**Razvoj metode za dobivanje superhidrofobnih filmova za zaštitu
brončane kulturne baštine**

Zagreb, 2021.

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za elektrokemiju pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Helene Otmačić

Ćurković i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade

u akademskoj godini 2020/2021.

*Ovaj rad je financirala Hrvatska zaklada za znanost (HrZZ)
projektom IP-2019-04-5030*



POPIS KRATICA

α - koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1)

β_a - nagib anodnog Tafelovog pravca, V dek⁻¹

β_k - nagib katodnog Tafelovog pravca, V dek⁻¹

EIS- elektrokemijska impedancijska spektroskopija

E – potencijal, V

E_{kor} - korozijski potencijal, V

E_0 - potencijal otvorenog kruga, V

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

HDPa- heksadecilfosfonska kiselina

I - jakost struje, A

I_{kor} - jakost korozijske struje, A

j - gustoća struje, A cm⁻²

j_0 - gustoća struje izmjene, A cm⁻²

j_{kor} - gustoća korozijske struje, A cm⁻²

M- jedinica molarne koncentracija, mol dm⁻³

η - prenapon, $\eta = E - E_0$, mV

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

R_{ct} - otpor prijenosu naboja, $\Omega \text{ cm}^2$

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

SAM- samoorganizirajući monosloj, *Self Assembled Monolayer*

T - termodinamička temperatura, K

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

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

z - broj elektrona

SADRŽAJ RADA

1. UVOD	1
2. CILJEVI RADA I TEORIJSKI DIO	3
2.1. Ciljevi rada	3
2.2. Korozija	3
2.2.1. Tehnike detekcije korozije	4
2.2.2. Vrste korozije	6
2.3. Bronca	10
2.3.1. Vrste bronce	11
2.3.2. Primjena bronce.....	12
2.3.3. Atmosferska korozija bronce.....	12
2.3.4. Rak bronce.....	14
2.4. Zaštita bronce od korozije	14
2.4.1. Metode zaštite bronce od korozije.....	14
2.5. Samoorganizirajući monoslojevi	16
2.6. Fosfonske kiseline	19
2.7. Superhidrofobnost površine	20
3. MATERIJALI I METODE RADA	23
3.1. Provedba eksperimenta	23
3.1.1. Postupak pripreme radnih elektroda.....	23
3.1.2. Postupak pripreme otopina.....	24
3.1.3. Postupak formiranja samoorganizirajućih monoslojeva.....	24
3.2. Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom	25
3.2.1. Metoda Tafelove ekstrapolacije	26
3.2.2. Metoda linearne polarizacije	28
3.3. Elektrokemijska korozijska ispitivanja izmjeničnom strujom	29
3.3.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	30
3.4. Metode karakterizacije površine	32
3.4.1. Kontaktni kut.....	32
3.4.2. Optička mikroskopija	34
3.4.3. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM).....	35
3.4.4. Fourierova transformacijska infracrvena spektroskopija (FTIR)	37
4. REZULTATI	40
4.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	40

4.1.1. Netretirani uzorci.....	41
4.1.2. Uzorci bronce tretirani sa 0,01 M HDPA pri sobnoj temperaturi.....	43
4.1.3. Uzorci bronce tretirani sa 0,01 M HDPA pri povišenoj temperaturi.....	45
4.1.4. Uzorci bronce tretirani sa 0,001 M HDPA.....	47
4.1.5. Uzorci bronce tretirani s 0,001 M HDPA i vodom kao otapalom.....	49
4.2. Linearna polarizacija.....	50
4.3. Tafelova ekstrapolacija.....	51
4.4. Površinske karakteristike bronce zaštićene SAM-ovima HDPA.....	52
5. RASPRAVA.....	61
5.1. Netretirani uzorci.....	61
5.2. Utjecaj promjene temperature adsorpcije i sušenja.....	62
5.3. Utjecaj promjene koncentracije kiseline.....	64
5.4. Utjecaj promjene otapala.....	65
5.5. Karakterizacija površine.....	66
6. ZAKLJUČAK.....	70
7. ZAHVALE.....	72
8. LITERATURA.....	73
9. ŽIVOTOPISI.....	77
10. SAŽETAK.....	78
11. SUMMARY.....	79

1. UVOD

Korozija je jedan od ključnih problema s kojim se susrećemo pri upotrebi metalnih materijala. Važnost proučavanja i razumijevanja korozije leži u sprječavanju šteta, ekonomskih gubitaka i ugrožavanja ljudskih života. Korozija, između ostalog, ima i negativan utjecaj na predmete kulturne baštine. Brončani spomenici izloženi su brojnim korozivnim čimbenicima atmosfere, čemu dodatno pridonosi njena sve veća zagađenost. Očuvanje spomenika kulturne baštine vrlo je važno jer su oni svjedočanstvo ljudske povijesti i razvoja. Općenito, metali i legure izloženi zraku stvaraju na površini sloj oksida koji im pruža djelomičnu zaštitu od korozije, međutim u uvjetima visoke vlažnosti i agresivnih zagađivača okoliša dolazi do oštećenja zaštitnog oksidnog sloja te je nužno primijeniti neku od metoda zaštite od korozije kako bi se zaštitila metalna površina.

Kontakt metala i vode temeljni je preduvjet za razvitak elektrokemijske korozije. Zbog toga je jedan od osnovnih načina sprječavanja korozije, upravo sprječavanje kontakta vode i metala. U novije vrijeme se u znanstvenoj literaturi sve više susreću radovi koji se bave primjenom samoorganizirajućih monoslojeva organskih kiselina u formiranju superhidrofobnih filmova na površini metala. Takav superhidrofoban film za posljedicu ima „lotus“ efekt gdje se ostvaruje kontaktni kut metala s vodom veći od 150° . Općenito, formiranje superhidrofobnih filmova na površini materijala štiti isti od utjecaja okolišnih faktora te usporava elektrokemijske reakcije na površini. Stoga, ovakav način zaštite materijala može uvelike poboljšati njegovu korozivnu otpornost posebice u uvjetima izloženosti vanjskoj atmosferi. Osim za postizanje antikorozivnih svojstava materijala, superhidrofobni filmovi koriste se još i za samočišćenje površine, separaciju fluida, filtriranje itd.

Većina predloženih metoda za dobivanje superhidrofobnih površina uključuje njeno nagrivanje kiselinama kako bi se postigla potrebna hrapavost površine i smanjila površinska energija materijala. Međutim, u zaštiti

spomenika kulturne baštine bitno je da se stanje površine metala i izgled ne mijenjaju što bi se nagrivanjem površine sigurno dogodilo. Zbog toga smo, u ovom radu, istražili smog mogućnost dobivanja hidrofobnih i superhidrofobnih filmova jednostavnijim postupkom koji uključuje izlaganje metalne površine samo adsorpcijskoj otopini i potom sušenje. Modifikacija površine bronce provedena je sa samoorganizirajućim monoslojevima fosfonske kiseline, a istražen je utjecaj pojedinih parametra pripreme sloja (temperatura, odabir otapala, koncentracija adsorpcijske otopine) na svojstva tako dobivenog sloja. Kod istraživanja superhidrofobnih filmova s ciljem dugotrajne zaštite od korozije bitno je staviti naglasak i na njihovu stabilnost pa je ispitivanje stabilnosti filmova također obuhvaćeno našim radom. Uzimajući u obzir svojstva superhidrofobnih filmova i njihovu sukladnost s osnovnim postulatima konzervatorske etike, može se zaključiti da njihova primjena predstavlja naprednu ekonomičnu i ekološki prihvatljivu metodu zaštite spomenika kulturne baštine.

2. CILJEVI RADA I TEORIJSKI DIO

2.1. Ciljevi rada

Cilj ovog rada je istražiti mogućnost zaštite brončanih skulptura od korozivnog djelovanja onečišćene urbane atmosfere formiranjem zaštitnih hidrofobnih filmova. U tu svrhu istraženo je pri kojim uvjetima nanošenja heksadecil - fosfonske kiseline (HDPa) nastaju samoorganizirajući monoslojevi visokog stupnja hidrofobnosti. Istražen je utjecaj temperature, primijenjenog otapala i koncentracije fosfonske kiseline na svojstva dobivenog sloja. Elektrokemijskim metodama, elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom i linearnom polarizacijom ispitana su korozijska svojstva modificiranih površina bronce kako bi se utvrdilo zaštitno djelovanje nastalih monoslojeva. Uz elektrokemijske metode, primijenjene su metode za analizu površine te spektroskopske tehnike kako bi se odredio učinak fosfonske kiseline na površinu metala te su tako korištene Fourierova transformacijska infracrvena spektroskopija (FTIR), pretražna elektronska mikroskopija (SEM) te goniometrija.

U konačnici, analizom rezultata dobivenih prethodno navedenim metodama nastojala se utvrditi superhidrofobnost formiranih monoslojeva fosfonske kiseline te njihova trajnost u vidu korozijske zaštite ispitivane RG7 bronce izložene otopini simulirane kisele kiše.

2.2. Korozija

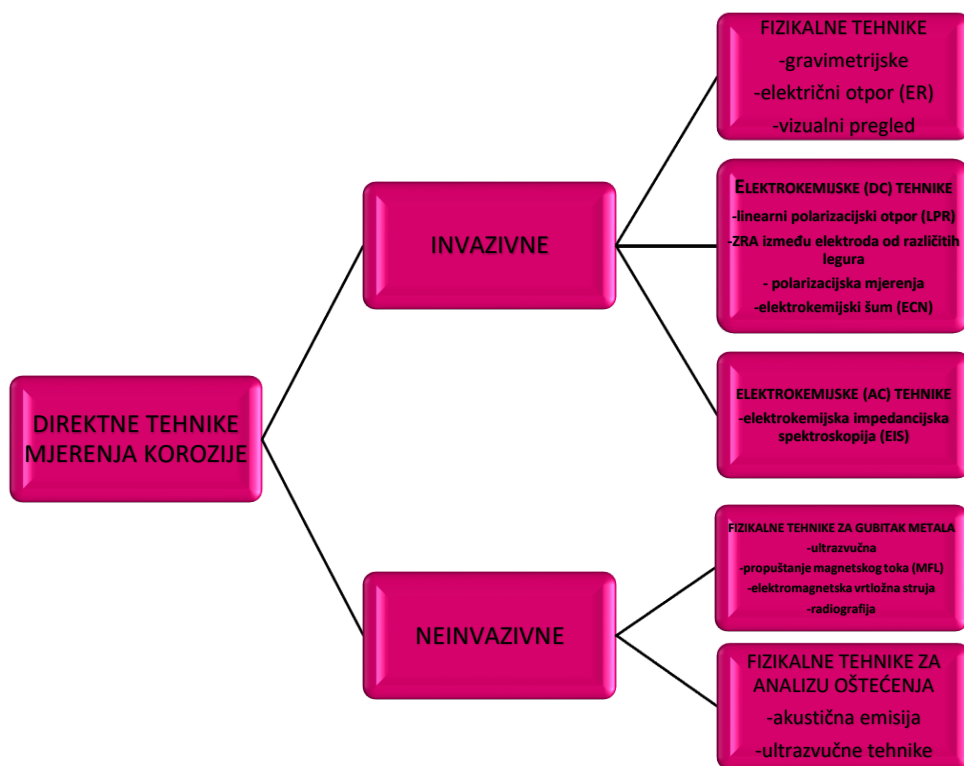
Korozija je kemijska ili elektrokemijska reakcija metala s okolinom pri čemu dolazi do njegove destrukcije, dok se razaranje metala uslijed djelovanja fizičkih uzroka naziva erozija. Na korozijsko ponašanje metalnih materijala znatno utječe njihova struktura i sastav. Korozijsko inženjerstvo je polje znanosti koje istražuje korozijske mehanizme s ciljem potpunijeg razumijevanja samih uzroka korozije te radi same prevencije i minimizacije štete nastale kao posljedica korozije. [1] Važnost proučavanja korozije leži u sljedeće navedenim razlozima. Prvi razlog je osiguranje ljudske sigurnosti te u konačnici zaštita života zato jer

korozija može ugroziti sigurnost rada pogonske opreme uzrokujući kvarove. Postoje različiti primjeri konstrukcija poput mostova, zrakoplova ili nuklearnih reaktora čija je funkcija zbog djelovanja korozije zakazala što je pak dovelo do kobnih posljedica za čovjeka i njegov okoliš. Drugi razlog je ekonomske prirode u vidu nastojanja da se smanje troškovi koji nastaju zbog oštećenja metala i opreme. [2] Ekonomski gubici mogu se podijeliti na izravne i neizravne pri čemu izravni gubici podrazumijevaju zamjene korodiranih konstrukcija i njihovih dijelova te primjenu različitih metoda zaštite od korozije. Neizravne ekonomske gubitke teže je procijeniti i tu se ubrajaju novčani gubici nastali kao posljedica isključenja samog postrojenja kako bi se zamijenili korodirani dijelovi, gubitak i kontaminacija proizvoda te gubitak učinkovitosti proizvodnje. [1] Jedan od razloga važnosti proučavanja korozijskog ponašanja je i očuvanje materijala. Detaljnijim proučavanjem i poznavanjem korozijskih procesa, životni vijek metala i materijala se može znatnije produžiti. [2] Negativan utjecaj korozije može se smanjiti pažljivim odabirom materijala i prikladnim dizajnom konstrukcije. Odabrani materijal mora imati zadovoljavajuću mehaničku čvrstoću te mora biti otporan na koroziju i eroziju. Nepravilan izbor materijala može dovesti do kvara i isključenja postrojenja ukoliko se ne vodi računa o njegovoj otpornosti na koroziju u agresivnom okolišu. Da bi se ovakvi kvarovi prevenirali, odabrani materijali moraju biti kompatibilni s okolišem te moraju biti otporni na korozijsko djelovanje tijekom određenog vremenskog perioda. [3]

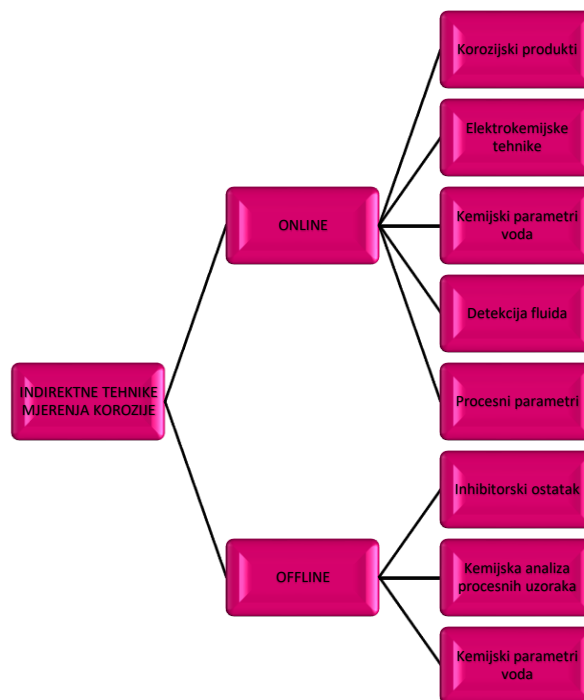
2.2.1. Tehnike detekcije korozije

Korozijski napadi vode do funkcionalnih, ali i ekonomskih gubitaka, stoga se razvijaju različiti alati i tehnike za praćenje korozije. Takav nadzor korozijskih procesa vrlo je složen zbog moguće prisutnosti različitih vrsta korozije na promatranom materijalu. Ujedino, korozija može biti jednolična po cijeloj površini ili koncentrirana na određenim mjestima što dodatno otežava nadzor. Zbog toga se nije poželjno osloniti na jednu tehniku već se preporuča korištenje više vrsta komplementarnih tehnika. Nadzorom korozije u industrijskim pogonima i ostalim inženjerskim sustavima poboljšava se sigurnost, smanjuje rizik

od onečišćenja, smanjuju se troškovi održavanja i operativni troškovi, produljuje se razmak planiranog održavanja opreme te se samim time produljuje i njen životni vijek. Tehnike se mogu podijeliti na izravne i neizravne pri čemu se kod izravnih tehnika određuje parametar izravno pogođen procesima korozije, dok neizravne tehnike daju informacije o parametrima koji utječu ili na koje utječe korozivnost okoliša ili korozijski produkti. Izravne tehnike još se dijele na invazivne i neinvazivne, a neizravne tehnike dijele se na „online“ i „offline“ tehnike. Kod „online“ neizravnih tehnika mjerni parametri mogu se pratiti u realnom vremenu, a s druge strane „offline“ neizravne tehnike osiguravaju informacije nakon što su prikupljeni uzorci dodatno analizirani odgovarajućim metodama. Detaljnija kategorizacija tehnika prikazana je na sljedećim shemama. [4]



Slika 1. Shematska podjela direktnih tehnika mjerenja korozije [4]



Slika 2. Shematska podjela indirektnih tehnika mjerenja korozije [4]

2.2.2. Vrste korozije

Razlikujemo više vrsta korozije koje se mogu podijeliti u tri osnovne grupe:

- Prva grupa obuhvaća vrste korozije koje se mogu detektirati vizualnim pregledom.

Tu spadaju: jednolika korozija, lokalizirana korozija i galvanska korozija. Jednolika korozija je vrsta korozije kod koje dolazi do ravnomjernog i pravilnog nagrizanja metala. Ova vrsta korozije obuhvaća jednoliko stanjivanje metala pri čemu ne prodire duboko u sam metal te se odvija bez pojave lokaliziranog napada. [5] Najpoznatiji primjer jednolike korozije je hrđanje ugljičnog čelika na zraku. [3] Lokalizirana korozija je vrsta korozije kod koje se oštećenje metala događa samo na pojedinim dijelovima površine. Lokalizirana korozija može se podijeliti na jamičastu koroziju i na pukotinsku koroziju. Jamičasta korozija je najčešći, ali i najdestruktivniji tip lokalizirane korozije gdje se na određenim mjestima na površini korozijom uklanjaju mali volumeni metala pri čemu nastaju krateri ili jamice. Ova oštećenja u obliku jamica mogu dalje prerasti u rupe pa čak i u šupljine. Ova vrsta

korozije nastaje kao posljedica lokaliziranog kemijskog ili mehaničkog oštećenja oksidnog filma. Osim toga, ona može biti uzrokovana i previsokom koncentracijom klorida, jako kiselim sredinom, niskom koncentracijom otopljenog kisika koji može prouzročiti razgradnju pasivnih filmova te raznim lokalnim oštećenjima zaštitnih premaza i njihovim lošim nanošenjem. Prisutnost nehomogenosti u metalnoj strukturi još je jedan od razloga pojave jamičaste korozije. Ova vrsta korozije se smatra vrlo ozbiljnom jer je teško predvidjeti njezinu težinu utjecaja na sam metal te ju je teško detektirati. [5] Pukotinska korozija je oblik lokalizirane korozije koja se javlja u uskim otvorima ili prazninama između dviju površina metala ili između površina metala i nemetala u kontaktu. Materijal unutar pukotine ponaša se kao anoda, a vanjski materijal kao katoda. Ovakav korozijski napad posljedica je postojanja koncentracijskog gradijenta na samoj površini metala gdje se unutar pukotine formira elektrolit siromašan kisikom, a izvan pukotine elektrolit bogat kisikom. [6] Kiselost lokalnog okoliša značajnije potiče pukotinsku koroziju. Korozijski produkti nastaju i tako što se metalni ioni dobiveni anodnom reakcijom hidroliziraju pri čemu pH u pukotini dostiže niske vrijednosti. Ispravna geometrija i dizajn materijala može minimizirati pojavu pukotina i u konačnici njihovu koroziju. [5] Galvanska korozija jedna je od najčešćih vrsta korozije i nastaje kao rezultat kontakta različitih metala ili metala i drugih električki vodljivih materijala u korozivnom mediju. Kada su dva različita vodljiva materijala u međusobnom kontaktu, struja koja protječe kroz elektrolit od metalne anode do metalne katode naziva se galvanska struja. Galvanska korozija uzrokuje propadanje metala, međutim ona može imati i pozitivno djelovanje. Naime, galvanska korozija na jednom metalu može rezultirati istovremenom zaštitom od korozije na drugom, susjednom metalu koji je s njim u kontaktu. Na tom principu se temelji katodna zaštita žrtvenom anodom gdje je korozija anode ubrzana dok je korozija katode usporena. [4] Pokretačka sila galvanske korozije je razlika potencijala između različitih metala koji su u kontaktu. Zbog razlike potencijala dolazi do protoka elektrona pri čemu smjer strujanja ovisi o aktivnosti samog metala ili legure. Aktivniji metal ili legura ponaša se kao anoda, a plemenitiji metal ili legura kao

katoda. Dakle, brzina i razvitak galvanske korozije ovise o prirodi okoliša, razlici potencijala između metala ili legura, o polarizacijskom ponašanju metala ili legura te o odnosu njihovih površina. [6]

- Druga grupa oblika korozije obuhvaća vrste korozije koje se identificiraju pomoći raznovrsnih ispitnih sredstva i tehnika.

Tu se ubrajaju: korozija inducirana gibanjem, intergranularna i transgranularna korozija te korozija koja je nastala zbog selektivnog otapanja komponenata legure. Za identifikaciju ovih oblika korozije, uz vizualni pregled, potrebna su dodatna ispitivanja spektroskopskim metodama. Erozijska, kavitacijska i tarna korozija su vrste korozije inducirane gibanjem. Erozijska je korozivni napad uzrokovan protokom velike brzine. Kavitaciju uzrokuju još veći protoci mjehurića pare u području niskih tlakova, dok je tarna korozija uzrokovana vibracijskim relativnim gibanjem dviju površina u kontaktu koje su pod opterećenjem. [5] Intergranularna korozija je vrsta lokaliziranog napada na granice zrna nekog metala ili legure pri čemu se gubi čvrstoća i duktilnost. Zrna, odnosno granule su kristali mikroskopskih razmjera koji čine mikrostrukturu metala ili legura. Upravo zato jer se korozija odvija duž granica zrna, ona postaju sve slabija i na kraju se raspadaju. [3]

- U zadnju grupu svrstane su vrste korozije čiji uzroci trebaju biti identificirani i uočeni pomoću mikroskopa.

Tu spadaju: visokotemperaturna korozija, mikrobiološka korozija i korozijski zamor uzrokovan mehaničkim djelovanjem, odnosno napetosna korozija. [5] Visokotemperaturna korozija se često naziva i „suha“ korozija zato jer ukazuje na činjenicu da za korozijske mehanizme nije potreban vodeni medij. U ovoj vrsti korozijskog napada mogu sudjelovati i tekuće faze koje nisu vodene prirode. [7] Mikrobiološka korozija uzrokovana je korozivnim, nagrizajućim metabolitičkim produktima proizvedenim od strane mikroba i bakterija u neškodljivom okolišu, odnosno naslagama koje mogu dovesti do korozivnih napada. [5] Napetosna korozija ili SCC (*Stress Corrosion Cracking*) je vrsta korozije koja uzrokuje pucanje metala ili legure zbog sinergije djelovanja naprezanja i okoliša. Često

se pojavljuje na konstrukcijama koje su izložene nekoj vrsti naprezanja poput mostova, potpornih kablova, tlačnih posuda, cjevovoda i mnogih drugih. Pukotine izazvane napetosnom korozijom mogu nastati zbog površinskih nepravilnosti poput mikrostrukturnih defekata ili mehaničkih oštećenja. [2] One mogu biti intergranularne, transgranularne ili kombinacija obje. Skupno djelovanje metalurških, mehaničkih i okolišnih faktora zaslužno je za pojavu pukotina nastalih kao posljedica napetosne korozije. Zbog toga su redovite kontrole i servisi ključan čimbenik ublažavanja i sprečavanja štetnih posljedica. [1]

Jedan od najvažnijih čimbenika koji utječe na pojavu korozije je atmosfera, stoga valja spomenuti i atmosfersku koroziju koja je najrasprostranjenija vrsta korozije. Atmosferska korozija je elektrokemijski proces karakterističan za metale izložene atmosferskim uvjetima uz prisutnost vlage. Ne mora značiti da će metal koji je otporan na koroziju u jednoj atmosferi pokazivati jednaku otpornost u drugoj atmosferi jer svaka atmosfera ima karakteristični raspon temperature, vlage, padalina, sunčevog zračenja, brzine vjetra te različitu koncentraciju prisutnih onečišćenja. Morska atmosfera bogata je agresivnim kloridnim ionima dok su za industrijsku atmosferu karakteristični plinovi SO_2 , H_2S , NH_3 i NO_2 . Prema tome razlikujemo više vrsta atmosfera primjerice morska, tropska, urbana, ruralna, industrijska i antička. [1] Korozijski produkti nastali na površini metala utječu na atmosfersku koroziju pri čemu njihov sastav ovisi o otopljenim metalnim ionima tj. anionima otopljenim u vodenom sloju. [7] Na graničnoj razini vlažnosti zraka stvara se tanak film elektrolita na metalnim površinama izloženim atmosferskim uvjetima pri čemu se u nazočnosti tankih slojeva filmove elektrolita katodne i anodne reakcije uravnotežuju. Katodna reakcija obuhvaća reakciju redukcije kisika, dok anodna reakcija oksidacije obuhvaća otapanje metala. U okolišnim uvjetima gdje se naizmjenice pojavljuju suha i vlažna razdoblja, u filmovima elektrolita prisutne su velike koncentracije korozivnog onečišćivala. [8]

2.3. Bronca

Bronca je slitina s većinskim udjelom bakra uz dodatak jednog ili više legirnih elemenata. Pod općim nazivom bronca najčešće smatramo slitinu bakra i kositra, odnosno kositrenu ili „pravu“ bronzu. Legiranjem bakra postižu se sljedeća svojstva bronce: veća čvrstoća, tvrdoća, otpornost na koroziju te bolja električna i toplinska vodljivost. Za tehničku upotrebu najbitnija je bronca masenog udjela kositra manjeg od 20%; ukoliko je udio veći dolazi do krtosti materijala zbog prisutnosti intermetalne faze. Kositrena bronca najprikladnija je za lijevanje zbog velike tečljivosti u rastopljenom stanju, gustoće i izvrsnog zadržavanja oblika u kalupu. Bronca se može valjati, ekstrudirati, kovati i izvlačiti pri čemu ostaje otporna na abrazijsko trošenje. [9] Prirodna boja bronce je ružičasto - zlatna, međutim u takvom ju stanju gotovo nikada nećemo pronaći. S vremenom bronca na svojoj površini stvara sloj korozijskih produkata zelenkaste, plavkaste ili smeđe boje koji nazivamo patina. Patina je smjesa bakrova hidroksida i određene soli, a njezin sastav ovisi o mediju u kojem se materijal nalazi. Ukoliko se radi o čistoj atmosferi, slatkoj vodi ili tlu nastaje karbonatna patina koja po sastavu odgovara mineralu malahitu. U industrijskoj atmosferi i u tlu koje sadržava sulfat nastat će sulfatna patina sastavom slična mineralima brohantitu ili posnjakitu. U morskoj atmosferi i slanom tlu nastat će karbonatna patina sastavom najbližnja mineralu atakamitu. Upravo zahvaljujući prisutnosti patine očuvani su predmeti od bakra i bakrenih legura stari i do tri tisuće godina. [10] Tri su glavne vrste bronce koje se koriste u graditeljstvu i umjetnosti: arhitektonska bronca, komercijalna bronca i bronca za statue. Arhitektonska bronca se naziva još i „olovni mjed“, te se sastoji od 57% bakra, 40% cinka i 3% olova. Komercijalna bronca sastoji se od 90% bakra i 10% cinka. Bronca za statue sastavom najviše odgovara „pravoj“ ili kositrenoj bronci sa sastavom 97% bakra, 2% kositra i 1% cinka. Povijesno gledajući bronca je jedan od najznačajnijih materijala te karakterizira jedan cijeli vremenski period poznat pod nazivom „brončano doba“. [11]

2.3.1. Vrste bronce

Postoji velik broj različitih bronci, a dijelimo ih prema sastavu tj. dodatku legirnog elementa.

- Prava ili kositrena bronca sadrži u svom sastavu udio bakra veći od 80% uz dodatak kositra. Pogodnija je za lijevanje i poliranje, tvrđa je od bakra, zvonka i otporna prema koroziji.
- Fosforna bronca sadrži dodatak fosfora do 1% čime se povećava tvrdoća i žilavost, a smanjuje žilavost i rastezljivost.
- Niklena bronca sadrži uz bakar 8-16% nikla i 1-3% aluminijska. Iznimno je visoke tvrdoće i služi za otkivke pri višim temperaturama.
- Olovna bronca sadrži do 35% olova i može imati manji udio bakra od ostalih bronci (samo 50%). Olovo smanjuje otpornost prema klizanju te se zbog dobrih kliznih svojstava ova vrsta bronce često upotrebljava za ležajeve u strojarstvu.
- Silicijska bronca sadrži uz bakar 0,02-0,5% silicija zbog čega je otporna na djelovanje kiselina.
- Aluminijska bronca sadrži 88-92% bakra i 8-12% aluminijska. Dobro se obrađuje i odlikuje ju otpornost prema atmosferskoj i kemijskoj koroziji.
- Strojarska bronca ili „crveni lijev“ je legura 85% bakra, 7% kositra i 8% cinka. Upotrebljava se u razne svrhe u strojarstvu kao što je izrada zupčanika, ležajeva itd.
- Bronca za novce i medalje uz bakar sadrži 2-6% kositra i 1% cinka.
- Topovska bronca za izradu topova sadrži 92% bakra i 8% kositra.
- Bronca za lijevanje zvona sadrži 75-80% bakra i 20-25% kositra. [10]

2.3.2. Primjena bronce

Upotreba bronce datira još u razdoblje tri tisuće godina prije Krista i predstavlja prekretnicu u načinu života civilizacije. Rane civilizacije preferirale su njezinu upotrebu naspram bakra i željeza zbog njezine čvrstoće i lakše obrade. Izrađivala su se brončana oružja, alati i oklopi koji su bili čvršći i izdržljiviji od bakra.

Danas se bronca upotrebljava za lijevanje zvona, čembala i gongova. Također, zbog velike čvrstoće koristi se za izradu zupčanika, armature, ležajeva, cijevi, šipki i sl. u strojarstvu i kemijskoj industriji. Upotrebljava se i za izradu novca i medalja. Za razliku od čelika prilikom udara o čvrstu površinu ne dolazi do iskrenja te se zato koristi za izradu čekića, ključeva, maljeva i ostalih alata koji se koriste u eksplozivnoj atmosferi ili u prisutnosti zapaljivih plinova. U kiparstvu se bronca često koristi za izradu skulptura jer izvrsno poprima oblik kalupa u kojeg se izlijeva. Kod kiparskih skulptura najčešće je prisutna patinirana bronca, dok se u arhitektonskoj primjeni nastoji sačuvati prirodna, visoko polirana bronca. [12]

2.3.3. Atmosferska korozija bronce

Bakar i bakrene legure pod utjecajem atmosfere brzo gube sjaj, tamne te nakon određenog vremena njihova površina prekriva se patinom što je posljedica korozijskih procesa koji se odvijaju na površini. Na početku je korozijski proces elektrokemijske prirode. Pošto su slojevi elektrolita na površini tanki i suše se periodično, dolazi do formiranja spomenutih čvrstih produkata odnosno patine i u konačnici do kemijske korozije. Tamnjenje bronce javlja se kao posljedica izloženosti atmosferskim utjecajima. Na početku dolazi do pojave crveno - smeđeg do crno - smeđeg oksidnog sloja što je povezano s nastankom minerala crvene boje kuprita (Cu_2O) i minerala crne boje tenorita (CuO). Korozija bronce ovisit će o koncentraciji plinova i onečišćenja u atmosferi, odnosno sastavu same atmosfere. S vremenom se preko već postojećeg oksidnog sloja formira novi sloj zeleno do zeleno - plave sulfatne patina koji nastaje reakcijom bakra s tvarima prisutnim u atmosferi. Nastale patine sadrže pore različitih veličina i raspukline te zbog velike poroznosti vrlo dobro upijaju vodu. Ovisno o okolišu u kojem se patina nalazi možemo pronaći različite minerale u

vanjskom i unutarnjem korozijskom sloju. U ruralnom, gradskom i industrijskom okolišu u vanjskom sloju patine gotovo uvijek je prisutan brokantit ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$). U morskom korozijskom okolišu u vanjskom sloju patine najvećim djelom prisutan je mineral atakamit ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$). Unutarnji korozijski sloj patine uglavnom čini kuprit (Cu_2O). Na vremenski period formiranja patine utječe korozivnost okoliša u kojem se bronca nalazi te prosječno vrijeme formiranja patine u Europi iznosi 20 do 70 godina. [13] Degradacija estetskog izgleda bakrenih i brončanih predmeta, skulptura i objekata uvelike ovisi o koncentraciji kiselih onečišćivača u okolišu kao što su sumporov dioksid (SO_2) i dušikov dioksid (NO_2). U posljednjih nekoliko godina u Europi, kao posljedica donesenih zakona o smanjenju onečišćenja atmosfere primjetan je značajan pad koncentracije SO_2 i NO_2 , dok je razina prisutnosti ozona ostala nepromijenjena. Sumporov dioksid je i dalje glavni faktor korozivnosti atmosfere uz prisutnost i kombinaciju novih zagađivača koji predstavljaju sve veću opasnost. Kisele kiše su još jedan vrlo bitan faktor koji utječe na formiranje i sastav patine. Kiše vrlo niske pH vrijednosti otapaju površinski sloj na materijalu i ispiru ga. Kiše sa uobičajenom vrijednošću pH najčešće mijenjaju pH same patine jer su različiti minerali koji se nalaze u vanjskom sloju patine stabilni pri različitim vrijednostima pH. Primjerice mineral antlerit je stabilniji u kiselom okolišu od brokantita. [14]

Korozija bronce može se manifestirati na više načina. Neki od njih su :

- Formiranje crnih i zelenih slojeva korozijskih produkata čiji sastav varira ovisno o okolišu u kojem se bronca nalazi.
- Tirkizna područja koja se uobičajeno nalaze oko malih jamica na površini brončanih skulptura na mjestima gdje kondenzat iz unutrašnjosti skulpture prodire van.
- Nejednolika intergranularna korozija u jako zagađenom okolišu.
- Jamičasta korozija na mjestima preklapanja različitih materijala gdje se jamice nalaze ispod sloja prljavštine i korozijskih produkata

- Galvanska korozija na mjestima čeličnih zavora, koja može dovesti do nastanka korozijskih produkata čelika velikog volumena i uzrokovati štetu na zavarima. [14]

2.3.4. Rak bronce

Za stabilnost bronce najopasnija je prisutnost bakrovog klorida (CuCl) kao produkta korozije. U reakciji bakrovog klorida s vlagom i zrakom dolazi do procesa poznatog pod nazivom „rak bronce“ koji u izrazitim slučajevima može dovesti do pretvaranja čvrstog predmeta u prah. Rak bronce je vrsta jamičaste korozije kod koje dolazi do aktivnog otapanja područja ispod sloja kuprita čime ono postaje anodno mjesto te depozicije korozijskih produkata iznad sloja kuprita odnosno katodnog mjesta. Zaštitni sloj kuprita ne može se ponovno formirati zbog nedostatka kisika te dolazi do nastanka jamica. Prisutnost kloridnih iona utječe na stabilnost oksidacijskih stanja metala i mijenja brzinu odvijanja korozijskih procesa na površini bronce. Izvor kloridnih iona može biti podzemna voda, aerosol, morska voda itd. [15]

2.4. Zaštita bronce od korozije

2.4.1. Metode zaštite bronce od korozije

Metode za zaštitu bronce od korozije najčešće se koriste na povijesnim objektima, artefaktima i skulpturama, rjeđe je njihova primjena zamjetna na konstrukcijama. Primjenom određene metode zaštite smanjuje se negativan korozivni utjecaj atmosfere i brzina devastacije spomenika kulturne baštine. Zaštita bi trebala pružiti vodootporan, hidrofoban i kemijski stabilan zaštitni sloj. U tu svrhu koriste se najčešće voskovi, lakovi i inhibitori korozije. [14]

Voskovi se nalaze u širokoj primjeni za zaštitu brončanih predmeta koji su izloženi atmosferskim uvjetima. Koriste se u različitim formulacijama i ovisno o tome nanose se na različite načine. Prirodni kao i sintetski voskovi nanose se najčešće na zagrijanu brončanu površinu ili pri sobnoj temperaturi, međutim mogu se nanijeti i kao „hladni“ završni premaz preko laka. Njihovo zaštitno djelovanje temelji se na barijernom

svojstvu niske permeabilnosti za vlagu i plinovite onečišćivače. Prednost voskova je što nemaju tendenciju prema umrežavanju lanaca te im je time olakšano uklanjanje s površine. Nadalje, imaju sposobnost samooporavka u slučaju nastanka ogrebotina ili rupica pri čemu vosak može omekšati i distribuirati se preko oštećenog mjesta već pri sobnim temperaturama. [11] S druge strane postoje i nedostaci, jedan od njih jest što voskovi pružaju kratkotrajnu zaštitu, ovisno o korozivnosti atmosfere i debljini nanesenog sloja životni vijek im je maksimalno dvije godine. Također, s vremenom gube i elastičnost i fleksibilnost što rezultira smanjenjem zaštitnih svojstava. Kada do toga dođe, vosak se mora uklanjati ili kemijskim ili mehaničkim putem što može oštetiti površinu ukoliko se postupak ne provede na pravilan način. Primjena voska dovodi i do promjene boje brončane površine pogotovo kada se radi o predmetima prekrivenima zelenom patinom. Najmanja promjena boje štice materijala zamjetna je prilikom upotrebe pčelinjeg voska. Pčelinji vosak je najčešće korišteni tradicionalni premaz za bakrene i brončane skulpture. Za primjenu na povijesnim artefaktima razrjeđuje se sa benzinom i tvori tanki, prozirni, zaštitni sloj debljine 50-100 μm . Prednosti upotrebe pčelinjeg voska su hidrofobnost, neznatne promjene u boji i izgledu površina na koje se nanosi, jednostavno uklanjanje te nepromijenjen izgled tijekom degradacije pri čemu ne utječe ni na izgled samog predmeta. Nedostatak mu je relativno kratko vrijeme trajanja zaštite prilikom izloženosti sunčevim zrakama gdje dolazi do kidanja esterskih veza i gubljenja zaštitnih svojstava. Mikrokristalni voskovi su sintetski voskovi nastali kao mješavina ugljikovodika s linearnim, cikličkim ili razgranatim lancima. Nanose se u tankim slojevima dajući svijetle i glatke premaze. Trajnost mikrokristalnih voskova je do jedne godine, a njihovo uklanjanje je složenije negoli u slučaju pčelinjeg voska. Većina komercijalnih voskova temelji se na strukturi mikrokristalnih voskova uz dodatak inhibitora korozije čime se postižu bolja zaštitna svojstva. [14]

Lakovi se kao zaštita koriste najčešće na artefaktima koji su pohranjeni u muzejima u uvjetima kontroliranog okoliša te se u pravilu primjenjuju kao završno sredstvo u postupku zaštite. Tri su vrste lakova na bazi polimera koja se trenutno najviše upotrebljavaju, a to su celulozni nitrat te akrilni i vinilni polimeri.

Nitrocelulozni lakovi svoju primjenu često pronalaze u muzejima za zaštitu bronce, mjedi i srebrovih legura. Primjena u uvjetima kontroliranog okoliša je nužna jer prilikom izloženosti UV zrakama i velikoj vlažnosti dolazi do oštećenja ove vrste lakova. Iz navedenih razloga zamijenjeni su lakovima na bazi akrilnih polimera. Najviše korišteni akrilni lakovi za očuvanje i restauraciju spomenika kulturne baštine su *ParaloidB72* i *Incralac*. *Incralac* zbog svoje velike molekulske mase pruža dobru zaštitu te se često koristi za očuvanje brončanih skulptura izloženih atmosferskom utjecaju. Unatoč tome, studije su pokazale da *Incralac* pruža dobru zaštitu do dvije godine, a nakon toga gubi svoju funkciju te zbog slabih adhezivnih sila između laka i bronce može doći do lokalne korozije ispod sloja laka. Poznatiji lakovi na bazi vinilnih polimera su *Rhodopas M* i *Pioloform* koji se također koriste za očuvanje arheoloških artefakata. Uzimajući sve u obzir, lakovi se općenito smatraju kratkotrajnom metodom zaštite, ali zbog neznatnih promjena vanjskog izgleda predmeta nakon njihova nanošenja imaju široku primjenu za različite vrste metalnih površina. [16] Ponekad se voskovi i lakovi kombiniraju s inhibitorima korozije kako bi se postigla bolja zaštita, kao što je slučaj kod *Incralac*-a koji sadrži benzotriazol, uobičajeni inhibitor korozije bakra i njegovih legura.

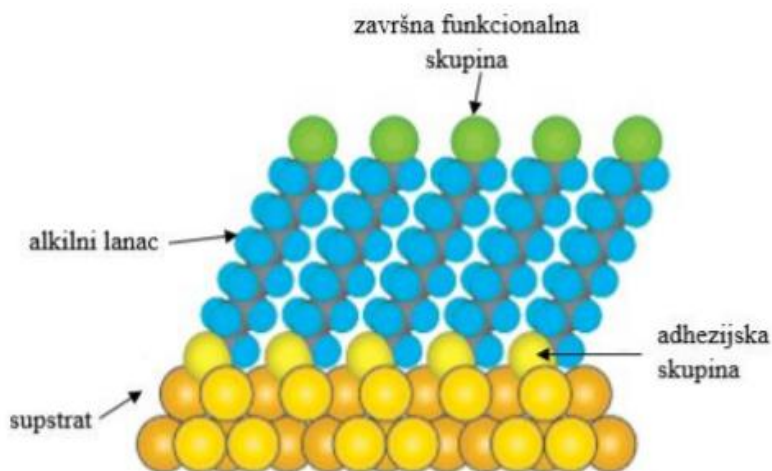
2.5. Samoorganizirajući monoslojevi

Samoorganizirajući monoslojevi (SAM – *Self Assembled Monolayers*) su visoko uređeni molekularni sustavi koji nastaju spontano, kemisorpcijom na površini supstrata u sustavima krutina - kapljevina i krutina - plin. Takav princip predstavlja jednostavan način organizacije željenih organskih molekula različitih završnih funkcionalnih skupina pr. -SH, -COOH-, -CH₃, -NH₂ na površini metala. Završna funkcionalna skupina SAM-a određuje svojstva monosloja kao što su hidrofilnost ili hidrofobnost površine, reaktivnost i naboj. [18] Do formiranja SAM-a dolazi uranjanjem supstrata u otopinu površinski aktivne tvari odnosno adsorbata. Molekule koje se koriste kao SAM-ovi sastoje se od tri dijela: glave, repa i završne skupine (slika 1.). Glava molekule (adhezijska skupina) su ioni ili polarne skupine koje navode molekulu do površine

supstrata. Glava molekule se spontano procesom kemisorpcije adsorbira na oksidiranu/neoksidiranu površinu metala, a između susjednih hidrofobnih dijelova molekula djeluju slabe privlačne sile poput van der Waalovih, ion - dipolnih veza i vodikove veze koje za posljedicu imaju formiranje gusto i uredno složenih slojeva na površini metala. [19]

Završna skupina određuje svojstva SAM-om modificirane površine pa je odabirom završne skupine moguće utjecati na hidrofilnost odnosno hidrofobnost površine. Karakteristike SAM-ova su:

- nizak stupanj defekta u filmu
- mogu se formirati na nepravilnim i grubim vanjskim površinama kao i na unutrašnjim površinama
- promjenom molekularnih supstituenata mogu se mijenjati svojstva SAM-ova
- ukoliko dođe do oštećenja SAM-ova, mogu biti obnovljeni *in situ*
- za prekrivanje velike površine dostatne su male količine materijala



Slika 3. Struktura samoorganizirajućeg monosloja [20]

Za pripravu SAM-a visoke uređenosti, gustoće i homogenosti potrebno je zadovoljiti nekoliko uvjeta. Glava molekule mora imati afinitet prema metalnoj površini. Duljina ugljičnog lanca u alkilnim/arilnim skupinama određuje kompaktnost sloja pa stoga lanac mora imati više od osam C atoma jer u suprotnom neće nastati

struktura zadovoljavajuće gustoće. Ukoliko hidrofobni dio molekule ne sadrži nikakav supstituent ili dvostruku/trostruku vezu, dobiveni film bit će kompaktniji jer navedeni čimbenici sprječavaju pravilno, gusto slaganje molekula te dolazi do povećane permeabilnosti filma. Ostali faktori koji utječu na formiranje monoslojeva zadovoljavajuće kvalitete su: površina supstrata, korišteno otapalo, priroda adsorbata, koncentracija adsorbata, temperatura itd. Jedna od važnih prednosti SAM-ova jest mogućnost njihove pripreme u laboratoriju jednostavnim metodom uranjanja supstrata u željenu otopinu. SAM se može nanijeti na dva načina: iz vodene ili organske otopine. Nedostatci nanošenja SAM-a iz vodene otopine su niska koncentracija aktivne komponente i duže vrijeme formiranja filma zbog čega postoji veća šansa neželjenog korozivnog oštećenja površine. Općenito, organska otapala poput etanola, tetrahidrofurana i kloroforma nemaju navedene nedostatke, ali za primjenu na industrijskoj skali, zbog onečišćenja okoliša, nisu najpogodniji. [19] Za karakterizaciju SAM-a mogu se koristiti različite metode, a neke od njih su mjerenje kontaktnog kuta i stupnja kvašenja, spektroskopske tehnike poput infracrvene spektroskopije s Fourierovim transformacijama (FTIR), Ramanove spektroskopije (AFM), pretražne tunelirajuće mikroskopije (STM), fluorescentne spektroskopije itd. [21] Zbog svoje guste i stabilne strukture, pri čemu dugi alkilni lanci čine barijeru korozivnim čimbenicima, SAM-ovi pronalaze primjenu u području zaštite od korozije. [22] Najistraživanija skupina SAM-ova su tioli za primjenu na zlatu, dok su nešto manje istraživane dugolančane organske kiseline primjerice karboksilne, hidroksaminske i fosfonske. Navedene skupine organskih kiselina korištene su za proučavanje primjenjivosti samoorganizirajućih monoslojeva kao inhibitora korozije. Veza koju organske kiseline tvore sa površinom određenih metala pokazala se stabilnija i jača u odnosu na vezu između tiola i površine zlata. [23]

2.6. Fosfonske kiseline

Fosfonske kiseline su oksokiseline sa tetravalentnim fosforovim atomom u oksidacijskom stanju +5 koji je povezan s dvije hidroksilne skupine kovalentnim vezama i dvostrukom kovalentnom vezom za kisik. Četvrta kovalentna veza je mjesto gdje se mogu vezati različite funkcionalne skupine, ali najčešće je to ugljik. Topljive su u polarnim otapalima i nemaju miris. Porastom dužine lanca raste molekulska masa te im se mijenja agregatno stanje.

Fosfonske kiseline se koriste za različite namjene. Često se upotrebljavaju kao ligandi u organsko - anorganskim spojevima, kao dentalni adhezivi, dodatak gnojivima te se mogu pronaći u mnogim bjelančevinama i lipidima. Posljednjih godina fosfonske kiseline se sve više upotrebljavaju za modifikaciju površina zbog njihove mogućnosti formiranja robustnih hidrolitičkih monoslojeva na površinama materijala. [24]

Primjena fosfonskih kiselina kao samoorganizirajućih monoslojeva moguća je zbog vrlo stabilne veze fosfor - ugljik. Do formiranja SAM-ova dolazi vezanjem funkcionalne skupine fosfonske kiseline na oksidiranu metalnu površinu procesom kiselo - bazne katalizirane kondenzacije. Proces se odvija u tri koraka; prvo dolazi do vezanja funkcionalne skupine fosfonske kiseline na površnu metala vodikovom vezom, zatim dolazi do kiselo - bazne reakcije između P-OH grupe i -OH grupe na površini metala i nastajanja mono i bidentantnih veza uz nastajanje vode i odgovarajuće soli. U zadnjem koraku nastaju tridentante veze formiranjem vodikovih veza između fosfatne skupine i hidroksilne skupine na površini metala, ovaj korak ujedno je zaslužan za funkciju samoorganiziranja molekula. Dakle, nastanak visoko uređenih i gusto pakiranih SAM-ova fosfonskih kiselina posljedica je nastanka vodikove veze u spomenutoj kiselo - baznoj reakciji te kovalentne veze između $-PO(OH)_2$ grupa sa oksidnim/hidroksilnim skupinama na površini metala. Na antikorozivno djelovanje fosfonskih SAM-ova utječe duljina alkilnog lanca, koncentracija adsorbata i vremenski period uranjanja supstrata. [19]

2.7. Superhidrofobnost površine

Superhidrofobne površine izazvale su veliki interes znanstvenika zbog mogućnosti njihove primjene za različite namjene primjerice za antikorozivno djelovanje, samočišćenje površine, separaciju fluida, filtriranje itd. Superhidrofobnu površinu možemo definirati kao površinu koja pokazuje kontaktni kut s vodom veći od 150° gdje kontaktni kut predstavlja kvantitativnu mjeru kvašenja krutine kapljevino. [25]

Koliko će određena površina biti hidrofobna ovisiti će o dva faktora: energiji i morfologiji površine. Što je energija površine niža to je hidrofobnost veća. Morfologija površine ima bitnu ulogu kod kvašenja koje određuje afinitet između dvije faze u kontaktu, a posljedica je djelovanja intermolekulnih sila. Prema Wenzelovoj teoriji što je površina hrapavija to će hidrofobnost biti veća jer kapljevina ispunjava žljebove neravne površine te se stvaraju zračni džepovi koji doprinose povećanju kontaktnog kuta između čvrste površine i kapljevine. Ovisno o kontaktnom kutu, imamo četiri slučaja kvašenja: potpuno kvašenje ($\theta < 10^\circ$), hidrofilne površine ($\theta < 90^\circ$), hidrofobne površine ($\theta > 90^\circ$) i superhidrofobne površine ($\theta > 150^\circ$). [25,26]

Za postizanje superhidrofobnosti površine koriste se organski i anorganski materijali. Organski materijali sami po sebi su hidrofobni, a za njihovu primjenu nužna je hrapavost površine. Anorganski materijali su hidrofilni te je za njihovu primjenu bitno da je površina prethodno obrađena. Metode pripreve superhidrofobnih površina možemo podijeliti u dvije kategorije: pripravu hrapave površine od materijala niske površinske energije ili modifikaciju već hrapave površine s materijalom niske površinske energije. Neke od metoda koje se koriste su: sol - gel proces, nanošenje sloj po sloj, jetkanje, litografija, kemijska i elektrokemijska depozicija, sprej tehnika, laser tehnika itd. [26]

Uspoređujući navedene metode, s industrijskog gledišta elektrodepozicija je relativno izvediva i ekonomski povoljna metoda koja omogućuje jednostavan „*scale up*“ za industrijsku proizvodnju te stoga ima veliki potencijal. Jetkanje kao metoda je vrlo jeftina i efektivna, međutim prilikom jetkanja koriste se kemikalije

koje su često štetne za okoliš. S druge strane, sprej i laser tehnike čine se ekološki najprihvatljivije od svih metoda. [27]

Općenito, formiranje superhidrofobnih prevlaka na površini materijala štiti isti od utjecaja vlage i okolišnih faktora te usporava elektrokemijske reakcije na površini. Stoga, ovakav način zaštite materijala može uvelike poboljšati njegovu korozijsku otpornost posebice u agresivnim medijima. Dakle superhidrofobnost, kada ju materijal posjeduje, može poslužiti kao idealno rješenje u zaštiti metala pr. magnezija, aluminija, bakra, cinka od korozije. Kako bi se formirala superhidrofobna površina potrebno je postići hrapavost površine i smanjiti površinsku energiju materijala. Kada je postignuta hrapavost površine, na površini nastaju izbočenja i udubine koja čine površinu nehomogenom. Takva nehomogena površina rezultira time da zrak ostane zarobljen u udubinama između izbočina, posljedično kada agresivni ioni poput kloridnih iona iz okoliša ili korozivnog medija napadnu površinu materijala neće doći do korozije jer zrak u udubinama smanjuje direktan kontakt između korozivnog čimbenika i površine materijala. [27]

U prijašnjim istraživanjima pokazano je kako se formiranjem superhidrofobne površine snižava gustoća korozijske struje te se korozijski potencijal pomiče prema pozitivnijim vrijednostima. U ovom radu korištena je heksadecil - fosfonska kiselina (HDPa) pomoću koje su na površini formirani samoorganizirajući monoslojevi koji zbog gusto pakirane strukture čine barijeru prijenosu vlage, kisika i agresivnih iona do površine materijala s čime je postignuta željena superhidrofobnost površine. [28,29]

U budućnosti, ono na što je potrebno staviti naglasak kod istraživanja superhidrofobnih površina s ciljem dugotrajne zaštite od korozije je: stabilnost superhidrofobnih površina, sposobnost samozacjeljivanja površine i primjena premaza koji osim što omogućuju superhidrofobnost u sastavu sadrže i inhibitor. Kada govorimo o stabilnosti superhidrofobnih površina, ono što se nameće kao problem jest njihova porozna struktura zbog koje nemaju visoku mehaničku izdržljivost. Posljedično dolazi do oštećenja takvih površina djelovanjem vanjskih sila što za ishod ima smanjenje hidrofobnosti površine. Vođeni tim zahtjevima, u

ovom istraživanju željeli smo staviti fokus upravo na ispitivanje stabilnosti superhidrofobnih površina nastalih formiranjem SAM-ova na površini bronce. [30]

Zaključno, metali i legure izloženi zraku stvaraju na površini sloj oksida koji im pruža zaštitu od korozije, međutim u uvjetima visoke vlažnosti, agresivnih zagađivača okoliša i sl. dolazi do oštećenja zaštitnog oksidnog sloja. Uzimajući u obzir prethodno navedena svojstva, superhidrofobnost kao način zaštite metala predstavlja vrlo modernu, uspješnu i ekološki prihvatljivu metodu u zaštiti od korozije. [30]

3. MATERIJALI I METODE RADA

3.1. Provedba eksperimenta

3.1.1. Postupak pripreme radnih elektroda

Uzorci metala bronce RG7 (tablica 1.) pripremljeni su prvo mehaničkom obradom na brusnom papiru granulacije 80 i 800. Potom su uzorci odmašćeni etanolom u ultrazvučnoj kupelji u trajanju od tri minute, nakon čega su isprani vodovodnom i redestiliranom vodom. Na uzorke je zatim zalemljena bakrena žica i tako pripremljeni uzorci se stavljaju u kalup i zalijevaju dvokomponentnom epoksidnom smolom te suše 24 sata. Nakon stvrdnjavanja smole slijedi brušenje na brusnom papiru granulacije 800,1200 i 2500 te kao završni korak poliranje glicinom (Al_2O_3) s veličinom čestica $1\ \mu\text{m}$.

Tablica 1. Sastav bronce RG7

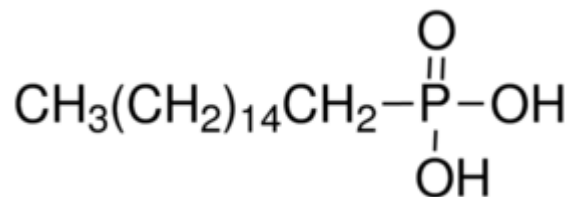
	Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	Sb	P
w _t ,%	83,25	5,60	5,85	4,58	0,13	0,47	0,12	0,02



Slika 4. Postupak pripreme radnih elektroda

3.1.2. Postupak pripreme otopina

Za pripremu otopina fosfonske kiseline korišten je komercijalni spoj heksadecil - fosfonska kiselina, HDPA (97%). Struktura HDPA prikazana je na slici 5.



Slika 5. Struktura HDPA

Pripravljene su otopine HDPA dviju koncentracija 0,01 M i 0,001 M. Otopina koncentracije 0,01 M pripremljena je otapanjem HDPA, $m = 0,30642$ g u 96% etanolu, a otopina koncentracije 0,001 M otapanjem, $m = 0,030642$ g u 96% etanolu u tikvicama od 100 mL. Dodatna ispitivanja provedena su i sa vodenim otopinama HDPA iste koncentracije.

3.1.3 Postupak formiranja samoorganizirajućih monoslojeva

Postupak formiranja monoslojeva sastoji se od tri osnovna koraka: oksidacije, adsorpcije i sušenja. Nakon poliranja uzoraka glinicom slijedi odmašćivanje etanolom u ultrazvučnoj kupelji u trajanju od 3 minute te ispiranje vodovodnom i redestiliranom vodom. Uzorci su pripremani na tri načina. U prvom načinu, uzorci se stavljaju u peć na oksidaciju pri temperaturi od 80°C na 24 sata. Nakon formiranja oksidnog sloja slijedi adsorpcija iz otopine kiseline HDPA određene koncentracije (0,01 M ili 0,001 M) na površinu uzorka koja se provodi u peći pri temperaturi od 40°C u trajanju 20 sati. Posljednji korak je sušenje na temperaturi 80°C tijekom 5 sati. Kod drugog načina pripreme sva tri koraka provedena su pri sobnoj temperaturi. Nakon što su uzorci odmašćeni i isprani stavljeni su na oksidaciju pri sobnoj temperaturi 24 sata. Kada je oksidni sloj formiran slijedi adsorpcija iz otopine kiseline HDPA koncentracije 0,01 M na površinu uzorka također pri sobnoj temperaturi tijekom 20 sati te naposljetku sušenje 5 sati. U trećem načinu pripreme uzorci su nakon

odmašćivanja i ispiranja stavljeni na oksidaciju u peć pri temperaturi od 80°C na 24 sata, potom slijedi adsorpcija iz vodene otopine HDPA u peći pri temperaturi od 40°C tokom 20 sati. Posljednji korak je sušenje na temperaturi od 80°C tijekom 5 sati.

3.2. Elektrokemijska korozivna ispitivanja istosmjernom strujom

Elektrokemijske tehnike s istosmjernom strujom (DC tehnike) nazivaju se još i polarizacijska mjerenja. Korozija metala i legura koji su u doticaju s vodenim medijem odvija se elektrokemijskim putem pa se primjenom elektrokemijskih tehnika mogu ispitati korozivni fenomeni. Polarizacijska mjerenja temeljena su na mjerenju odziva struje u ovisnosti o promjeni potencijala elektrode koja je izrađena od materijala koji se želi ispitati i uronjena u korozivni medij koji predstavlja simulaciju stvarnih uvjeta. Ovom vrstom mjerenja mogu se odrediti sljedeći parametri: polarizacijski otpor tj. brzina korozije, korozivni potencijal, korozivna struja i nagibi Tafelovih pravaca. Određeni parametri govore o korozivnim svojstvima ispitivanog materijala u korozivnom okolišu. Općenito, korozivni proces pod aktivacijskom kontrolom opisuje se Wagner - Traudovom jednačinom (1):

$$j = j_{kor} \left(e^{\frac{2,303(E-E_{kor})}{b_a}} - e^{-\frac{2,303(E-E_{kor})}{b_k}} \right) \quad (1)$$

gdje je j gustoća struje, E potencijal elektrode, E_{kor} korozivni potencijal, j_{kor} korozivna struja i b_a , b_k anodni i katodni Tafelovi nagibi.

Korištenjem polarizacijskih mjerenja moguće je usporediti djelotvornost inhibitora, odrediti korozivnu otpornost metala i legura u ovisnosti o različitim metodama površinske zaštite i obrade, provoditi korozivni monitoring na terenu ili u laboratoriju. [13]

3.2.1. Metoda Tafelove ekstrapolacije

Metoda Tafelove ekstrapolacije počiva na temeljnoj jednadžbi elektrokemijske kinetike odnosno Butler - Volmerovoj jednadžbi (2) :

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (2)$$

j - gustoća struje [$A \cdot m^{-2}$];

j_0 - gustoća struje izmjene [$A \cdot m^{-2}$];

η - prenapon [V], $\eta = E - E_0$;

z - broj elektrona;

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

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

T - termodinamička temperatura [K];

α - koeficijent prijenosa (0-1);

U području velikih anodnih prenapona ($\Delta E \gg 0$) katodna komponenta struje može se zanemariti te je ukupna struja jednaka anodnoj komponenti. U području velikih katodnih napona polarizacije ($\Delta E \ll 0$) anodna komponentna struje može se zanemariti, a ukupna struja se aproksimira katodnom komponentnom. Stoga se povećanjem prenapona reakcija redukcije usporava, dok se ubrzava reakcija oksidacije. Kada je prenapon toliko velik da se struja redukcije može zanemariti, Butler - Volmerova jednadžba poprima sljedeći oblik (3):

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (3)$$

koji logaritmiranjem prelazi u (4) :

$$\eta = \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 + \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j \quad (4)$$

koji se može pisati u obliku (5) :

$$\eta = a + b \log j \quad (5)$$

Oblik jednadžbe (5) naziva se Tafelova jednadžba, njezini parametri su :

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

$$a_k = \frac{2,303RT}{zF} \log j_0 \quad (7)$$

$$b_a = \frac{2,303RT}{(1-\alpha)zF} \quad (8)$$

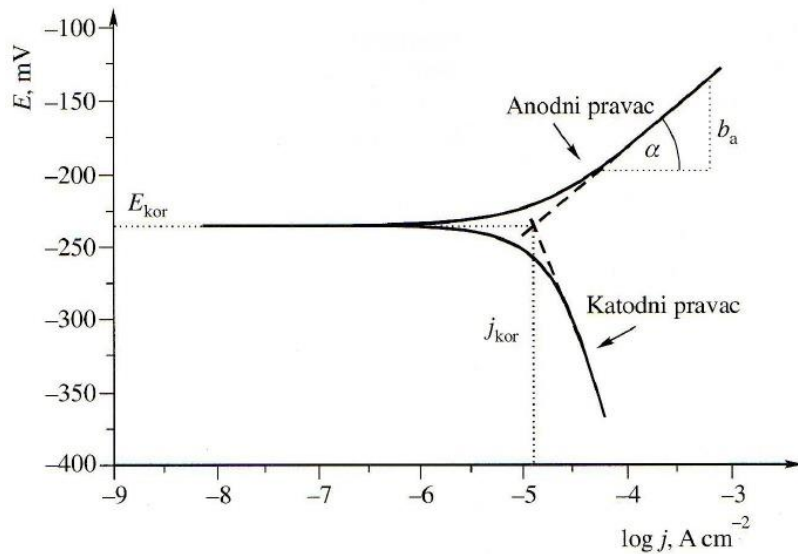
$$b_k = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \quad (9)$$

gdje je: : α_a – odsječak anodnog Tafelovog pravca

α_k – odsječak katodnog Tafelovog pravca

b_a - nagib anodnog Tafelovog pravca

b_k - nagib katodnog Tafelovog pravca



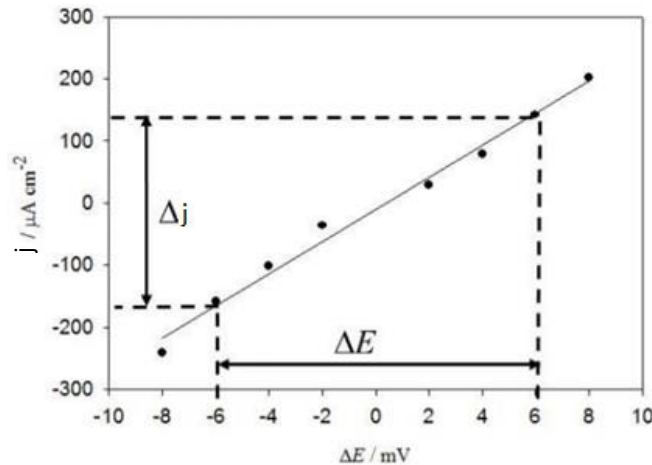
Slika 6. Princip Tafelove ekstrapolacije [10]

Rezultati koji su dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širem području potencijala od korozivskog potencijala ($E = E_{kor} \pm 250 \text{ mV}$) grafički se prikazuju u polulogaritamskom obliku ($E - \log j$). Ekstrapolacijom pravaca u područje nižih napona polarizacije, u točki njihovog sjecišta, definiran je korozivski potencijal (E_{kor}) i gustoća korozivske struje (j_{kor}), a nagibi b_a i b_k odgovaraju Tafelovim nagibima. [10,13]

3.2.2. Metoda linearne polarizacije

Polarizacijski otpor je pokazatelj otpora metala prema koroziji i definira se nagibom krivulje potencijal - struja u blizini korozivskog potencijala ($E = E_{kor} \pm 15 \text{ mV}$). Odnos struje i potencijala u tom području je linearan. Dakle, polarizacijski otpor može se odrediti iz nagiba polarizacijske krivulje u području malih napona polarizacije te se iz njega može odrediti korozivska struja pomoću anodnog i katodnog Tafelovog nagiba ukoliko su oni poznati. Stern - Gearyeva jednačba za polarizacijski otpor glasi (10):

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta j} = \frac{b_a b_k}{2,303 j_{kor} (b_a + b_k)} = \frac{B}{j_{kor}} \quad (10)$$



Slika 7. Prikaz ovisnosti struje o potencijalu u blizini korozijskog potencijala [13]

Mjerenje linearnog polarizacijskog otpora koristi se i u laboratoriju i na terenu. Prednosti metode linearnog polarizacijskog otpora su: mogućnost dobivanja podataka o brzini korozije u roku od nekoliko minuta, metoda je prikladna za vodene medije te se iznenadne promjene u sustavu mogu brzo detektirati, može se koristiti za brzu usporedbu djelovanja korozivskih inhibitora, metoda je ekonomična i može se kombinirati s drugim elektrokemijskim mjerenjima. Nedostaci metode su: mogućnost upotrebe samo u sustavima s visokom vodljivošću, specifične elektrodne reakcije i polarizacijski koeficijenti mogu biti nepoznati, pojava lokalizirane korozije može utjecati na vrijednost brzine korozije dobivene ovom metodom.

3.3. Elektrokemijska korozivska ispitivanja izmjeničnom strujom

Elektrokemijska korozivska ispitivanja izmjeničnom strujom (AC tehnike) temelje se na tome da se na elektrodi od metala ili legure koja se ispituje nameće naponska pobuda sinusoidalnog oblika te se prati strujni odziv. Za razliku od tehnika koje se temelje na istosmjernoj struji gdje dolazi do narušavanja sustava što za posljedicu ima promjenu površine elektrode, kod tehnika s izmjeničnom strujom to nije slučaj. Iz tog razloga metodama s izmjeničnom strujom daje se prednost kod istraživanja elektrokemijskih reakcija na

granici faza. AC metode ne uključuju linearnu promjenu potencijala pa je moguća njihova primjenjivost u otopinama niske vodljivosti gdje DC metode pokazuju velike pogreške. [10,13]

3.3.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je metoda koja se temelji na izmjeničnoj struji. Princip metode je odziv strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkcija frekvencije. Ulazna harmonička perturbacija potencijala je promjenjive frekvencije, najčešće od 1 mHz do 10 kHz, a tokom mjerenja elektroda može biti polarizirana ili na korozivskom potencijalu. [13]

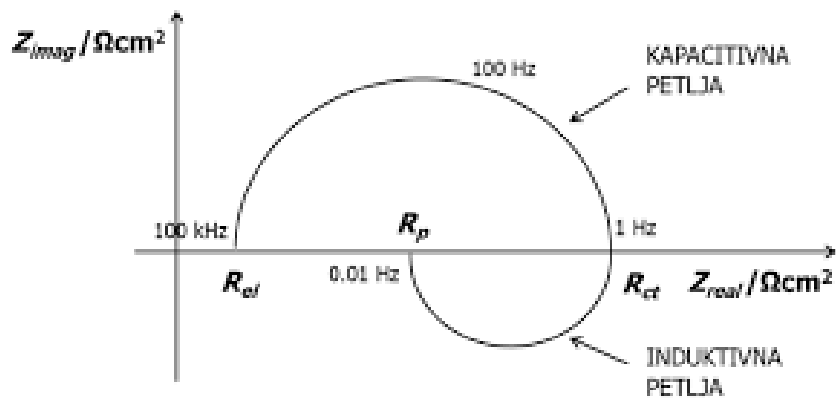
Za razliku od istosmjernih struja gdje je frekvencija jednaka nuli, u slučaju izmjeničnih struja frekvencija je različita od nule te vrijedi jednažba (11):

$$E = I \cdot Z \quad (11)$$

gdje Z predstavlja Faradaysku impedanciju koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje.

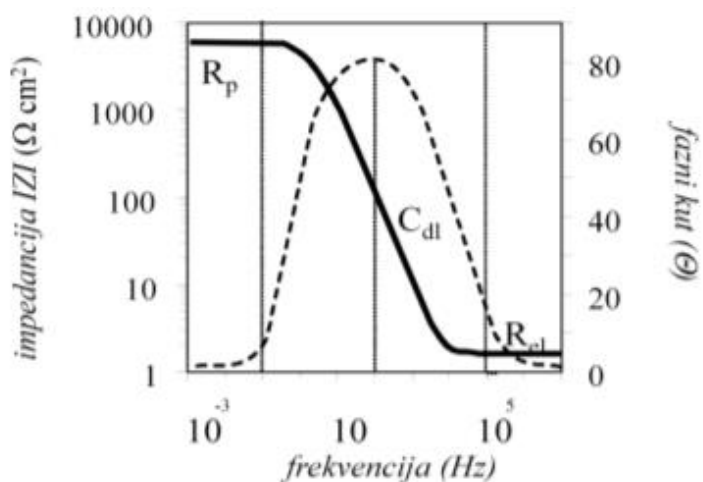
Faradayska impedancija je složeni otpor i predstavlja ukupni otpor strujnog kruga. U najjednostavnijoj kombinaciji sastoji se od serijskog spoja induktivnog otpora R_s i pseudokapaciteta C_s .

Nakon završenog ispitivanja dobiveni rezultati mogu se prikazati na dva načina: u Nyquistovom i Bodeovom prikazu. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije Z_{imag} u odnosu na realnu komponentu Z_{real} za svaku pobudnu frekvenciju (slika 8.).



Slika 8. Nyquistov prikaz za jednostavan elektrokemijski sustav [10]

Bodeov dijagram prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije $|Z|$ i faznog kuta θ , o logaritmu frekvencije f (slika 9.).



Slika 9. Bodeov prikaz za jednostavan elektrokemijski sustav [10]

3.4. Metode karakterizacije površine

Kako bi se dobile informacije o površinskom području uzorka, provodi se analiza površine. Ona osigurava informacije o kemijskom sastavu, fizičkoj strukturi, izgledu uzorkovanog područja te o razini prisutnosti nečistoća. [31]

3.4.1. Kontaktni kut

Kontaktni kutevi između kapljevite i krute faze mogu se odrediti na makroskopskoj i mikroskopskoj razini. Na makroskopskoj razini, kontaktni kutevi bitni su kod određivanja kvašenja nekog materijala u određenoj laboratorijskoj sredini nakon čega slijedi predviđanje razine kvašenja za taj isti materijal, ali u drugom tehnološkom procesu. Kontaktni kutevi na mikroskopskoj razini koriste se za utvrđivanje površinske kemije sintetiziranih samoorganizirajućih monoslojeva. [32]

Metoda određivanja kontaktnog kuta na čvrstoj površini je vrlo jednostavna i zbog toga ima široku primjenu kod određivanja međufaznih napetosti u sustavima krutina - para i krutina - tekućina. Iz Youngovog izraza (12) može se procijeniti površinska napetost na temelju izmjerenih kontaktnih kuteva

$$\gamma_{lv} \cdot \cos \theta_Y = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (12)$$

gdje je θ_Y Youngov kontaktni kut, a γ_{lv} , γ_{sv} i γ_{sl} su međufazne napetosti u sustavima tekućina - para, krutina - para i krutina - tekućina. Youngov kontaktni kut i površinska napetost za sustav tekućina - para γ_{lv} su veličine iz izraza (12) koje se mogu mjeriti.

Većina površina je hrapava i heterogena i u slučaju hrapavih površina, izmjereni kontaktni kut je znatno veći u odnosu na kemijski identičnu glatku površinu te se zato hrapave površine ne mogu opisati Youngovim izrazom. Posljedica hrapavosti i heterogenosti površine je histereza opisana izrazom (13):

$$H = \theta_a - \theta_r \quad (13)$$

gdje je θ_a kontaktni kut napredujuće tekućine, a θ_r kontaktni kut unazadujuće tekućine.

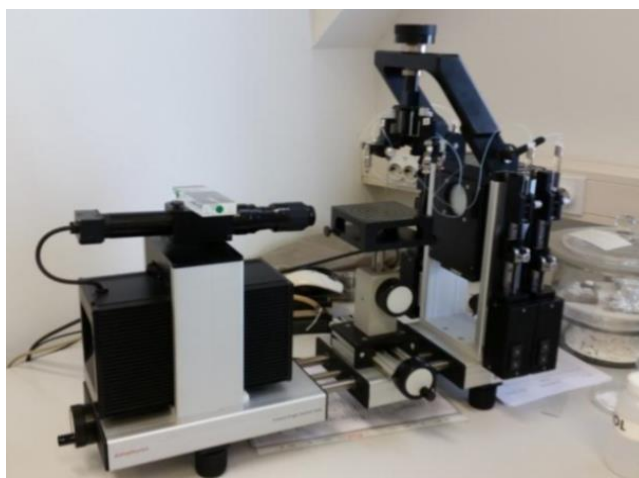
Zaključno, na idealnim čvrstim površinama nema histereze kontaktnog kuta te je eksperimentalni kontaktni kut jednak θ_Y , međutim na hrapavim čvrstim površinama θ_a i θ_Y nisu jednaki i zato se ne mogu opisati Youngovom jednadžbom. [33]

Kontaktni kut može se odrediti na pet načina: metodom viseće kapi, metodom Wilhelmy ploče, metodom zarobljenog mjehurića zraka, metodom kapilarnog uspona i metodom položene kapi. [34]

Najčešće korištena metoda je metoda viseće kapi gdje se kontaktni kutevi mjere pomoću uređaja koji se naziva goniometar. Radi na principu taloženja kapi tekućine na površinu te potom slijedi ručno postavljanje tangente na kap u odnosu na bazu. [33] Goniometar upotrebljava optički sistem koji snima profil tekuće kapi na čvrstoj površini, koristi se kamera visoke rezolucije i uređaj koji mogu vrlo detaljno snimiti i analizirati kontaktni kut. U konačnici, kontaktni kut je kut koji nastaje između međudjelovanja tekuće i čvrste faze i tekuće i parne faze. [34]

Mjerenje kontaktnog kuta provedeno je pri atmosferskim uvjetima na uređaju DataPhysics OCA 20 Instruments GmbH metodom položene kapi.

Volumen testne kapljevine od 1 μL injektira se na površinu uzorka. Goniometar preko video sustava projicira sliku kapljice na zaslon računala i na taj način određuje poziciju kapljice s točnošću od ± 1 mm.



Slika 10. Goniometar DataPhysics OCA 20 Instruments GmbH

3.4.2. Optička mikroskopija

Optički mikroskopi u kombinaciji s digitalnom kamerom koriste se za snimanje vrlo tankih optičkih sekcija i danas su osnovna oprema većine istraživačkih instituta. [35] Rezolucija konvencionalnih optičkih mikroskopa ograničena je veličinom submikroskopskih čestica i ona odgovara valnim duljinama u području vidljive svjetlosti (400-700 nm). Optička mikroskopija je tehnika kojom se analizira površina metala kako bi se utvrdila prisutnost pukotina te korozivskih i erozijskih onečišćenja. Osim metala, ova tehnika pogodna je i za ispitivanje nemetala poput plastike, keramike i elastomera. Ova tehnika daje nam kvantitativne informacije o površini ispitivanog uzorka. [31]

Optička mikroskopija provedena je pomoću digitalnog mikroskopa Dino-Lite Pro AM7013MZT. Uzorci su snimljeni pri povećanju od 50 i 250 puta.



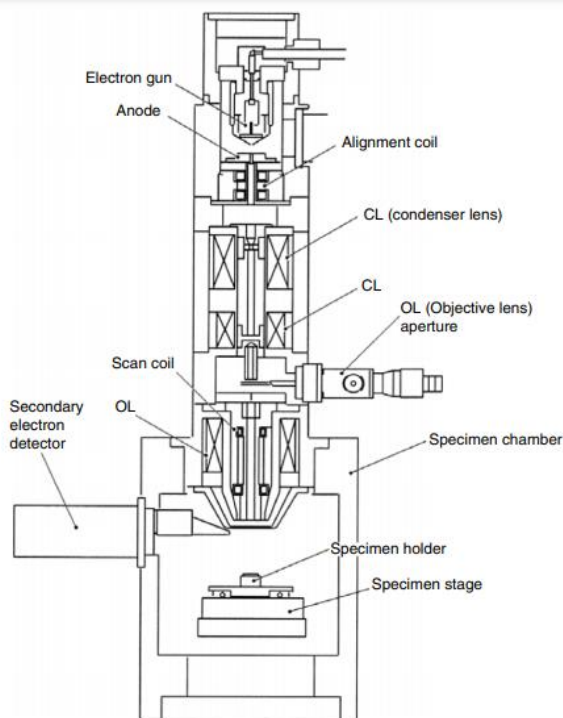
Slika 11. Optički mikroskop Dino-Lite Pro AM7013MZT

3.4.3. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Pretražna elektronska mikroskopija daje informacije o kristalnoj strukturi, površinskoj topografiji, kemijskom sastavu i električnom ponašanju na gornjem sloju (do 1 μm) uzorka. U usporedbi s optičkom mikroskopijom, pretražna elektronska mikroskopija je znatno naprednija i ima značajnije prednosti. Kod SEM-a se mogu postići vrlo velika povećanja (do 1.000.000x) s razlučivošću od 1 nm te SEM koristi veliku dubinsku oštrinu pa je zato veći dio površine uzorka, bez obzira na hrapavost površine, istovremeno fokusiran. [36]

Pretražni elektronski mikroskop sastoji se od elektronskog topa koji proizvodi elektrone i ubrzava ih na energetske nivo od 0,1 do 30 keV. Pošto je promjer elektronskog snopa prevelik da se formira slika visoke rezolucije, koriste se elektromagnetske leće koje usmjeravaju elektronski snop odnosno smanjuju „sliku“ izvora emisije kako bi se na površini uzorka mogla stvoriti uska sonda elektrona. Kod SEM-a se u koloni koriste jedan ili više otvora koji isključuju raspršene elektrone i kontroliraju sfernu aberaciju na leći. Da bi elektronski snop mogao nesmetano putovati bez raspršivanja potrebno je osigurati vakuumsku okolinu.

Zavojnice za skeniranje elektronskog snopa te sustav za detekciju i obradu signala omogućuju promatranje i snimanje slike površine uzorka u stvarnom vremenu. [37]



Slika 12. Dijelovi SEM-a [37]

SEM djeluje na principu snopa elektrona koji se fokusira u malu sondu koja prelazi po površini analiziranog uzorka. Snop elektrona usmjeren na površinu uzorka uzrokuje ionizaciju površine dubine nekoliko mikrometara. Posljedica interakcije snopa elektrona s materijalom je emisija elektrona i fotona uz istovremeno prodiranje elektrona kroz površinu uzorka zato jer energije i valne duljine emitiranog x - zračenja tijekom deeksitacije odgovaraju energijama elemenata prisutnim na površinskom sloju uzorka. Emitirane čestice sakupljaju se odgovarajućim detektorom i na taj način se dobivaju informacije o površini uzorka. [31]

Morfologija površine bronce ispitana je pretražnim elektronskim mikroskopom Vega 3 SEM TESCAN.



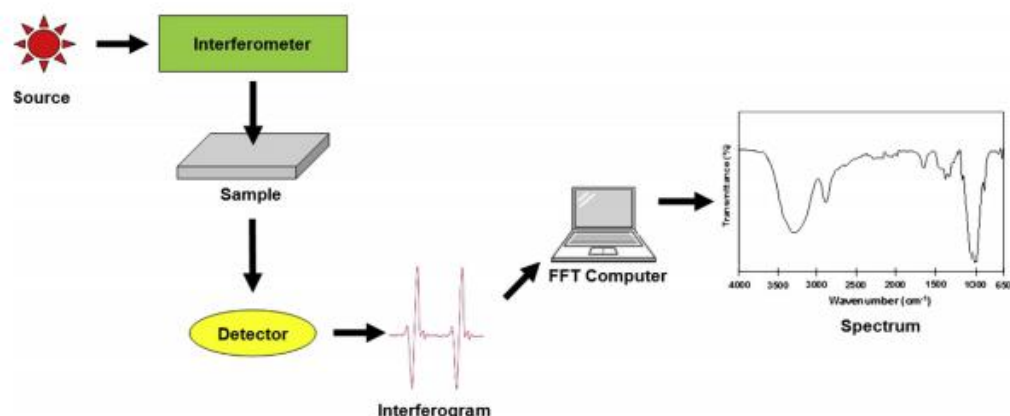
Slika 13. Pretražni elektronski mikroskop

3.4.4. Fourierova transformacijska infracrvena spektroskopija (FTIR)

Fourierova transformacijska infracrvena spektroskopija (FTIR) je jedna od najvažnijih tehnika za određivanje funkcionalnih grupa i mogućih molekulskih veza između kemijskih spojeva u uzorku. Za identifikaciju različitih kemijskih komponenti važan je položaj signala na apsorpcijskoj vrpci te karakteristični valni brojevi.

FTIR analiza provodi se na uređaju koji se naziva spektrofotometar. Uređaj radi na principu proizvodnje snopa infracrvenog zračenja koji se emitira iz izvora. Snop prolazi kroz interferometar gdje se odvija rekombinacija zraka s različitim duljinama puta i stvara se interferogram. Nakon toga, snop prolazi kroz područje uređaja gdje je smješten uzorak pri čemu uzorak apsorbira specifične frekvencije koje su za njega jedinstveno karakteristične. Detektor mjeri signale interferograma istovremeno za sve frekvencije te se u

međuvremenu postavlja svjetlosna zraka koja predstavlja „referencu“. U konačnici se željeni spektar dobiva tako da se interferogramu oduzme pozadinski spektar od spektra uzorka. [38]



Slika 14. Princip rada FTIR spektrofotometra [38]

Infracrvena spektroskopija istražuje molekularne vibracije funkcionalnih grupa kojima odgovaraju karakteristične infracrvene apsorpcijske vrpce. [39] FTIR spektar podijeljen je na četiri regije i svaka od njih je karakteristična za pojedinu vrstu veze. Jednostruka veza pojavljuje se na višim valnim brojevima ($2500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$), trostruka veza se pojavljuje na valnim brojevima između 2000 i 2500 cm^{-1} , a dvostruka na valnim brojevima između 1500 i 2000 cm^{-1} uz moguća odstupanja za svaku od navedenih vrsta veze. Područja na niskim valnim brojevima ($650\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$) karakteristična su za molekulu u cjelini te se zato koriste za njenu identifikaciju. [38]

Kod FTIR-a se infracrveno zračenje propušta kroz uzorak te potom uzorak dio zračenja apsorbira, a dio propušta. Dobiveni spektar uzorka označava apsorpcijske vrpce koje odgovaraju frekvencijama vibracija veza između atoma ispitivanog metala. [39]

FTIR-ATR mjerenja provedena su na uređaju IRTracer-100 opremljenim MCT detektorom, marke Shimadzu. Mjerenja su provedena u području od 4000 do 650 cm^{-1} s rezolucijom od 4 cm^{-1} uz 500 skeniranja po uzorku.



Slika 15. IRTracer-100

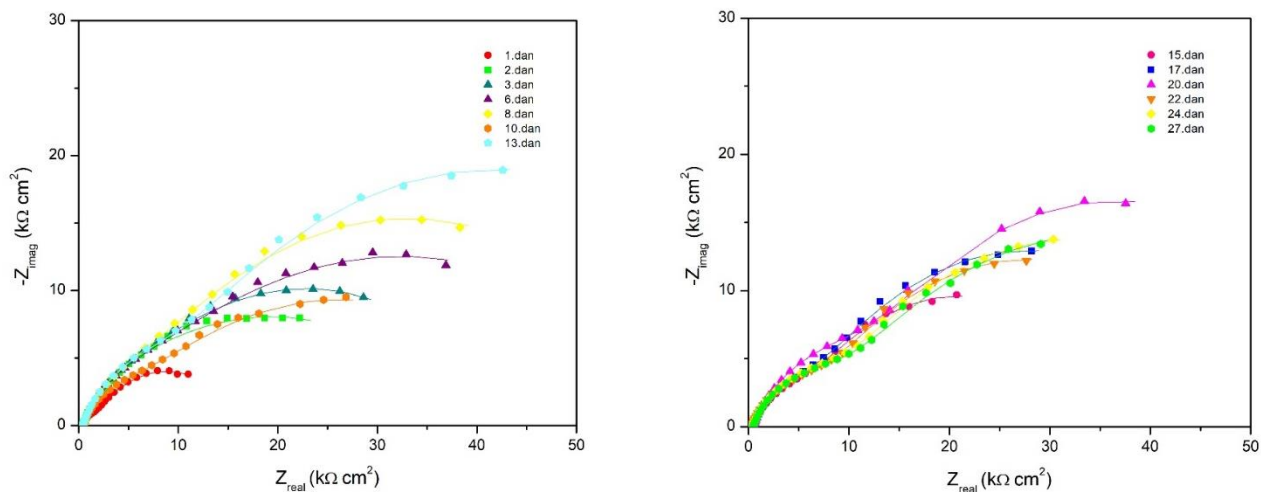
4. REZULTATI

Svojstva samoorganizirajućih slojeva ovise o više parametara; tijekom ovog istraživanja stavljen je naglasak na tri parametra: utjecaj temperature adsorpcije i sušenja, utjecaj koncentracije fosfonske kiseline te utjecaj otapala. Za ispitivanja je korištena heksadecil - fosfonska kiselina (HDPa) pri nižoj 0,001 M i višoj 0,01 M koncentraciji iz koje se formira zaštitni monosloj na prethodno oksidiranoj površini bronce. Kao moguća otapala korišteni su etanol i voda. Također je ispitan i utjecaj temperature sušenja. Karakterizacija zaštitnih svojstava tako dobivenih filmova provedena je u otopini kisele kiše, pH=5 simulirajući na taj način korozivne uvjete kojima su izložene brončane skulpture. Istraživanja su provedena metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije, polarizacijskim mjerenjima te metodama površinske analize.

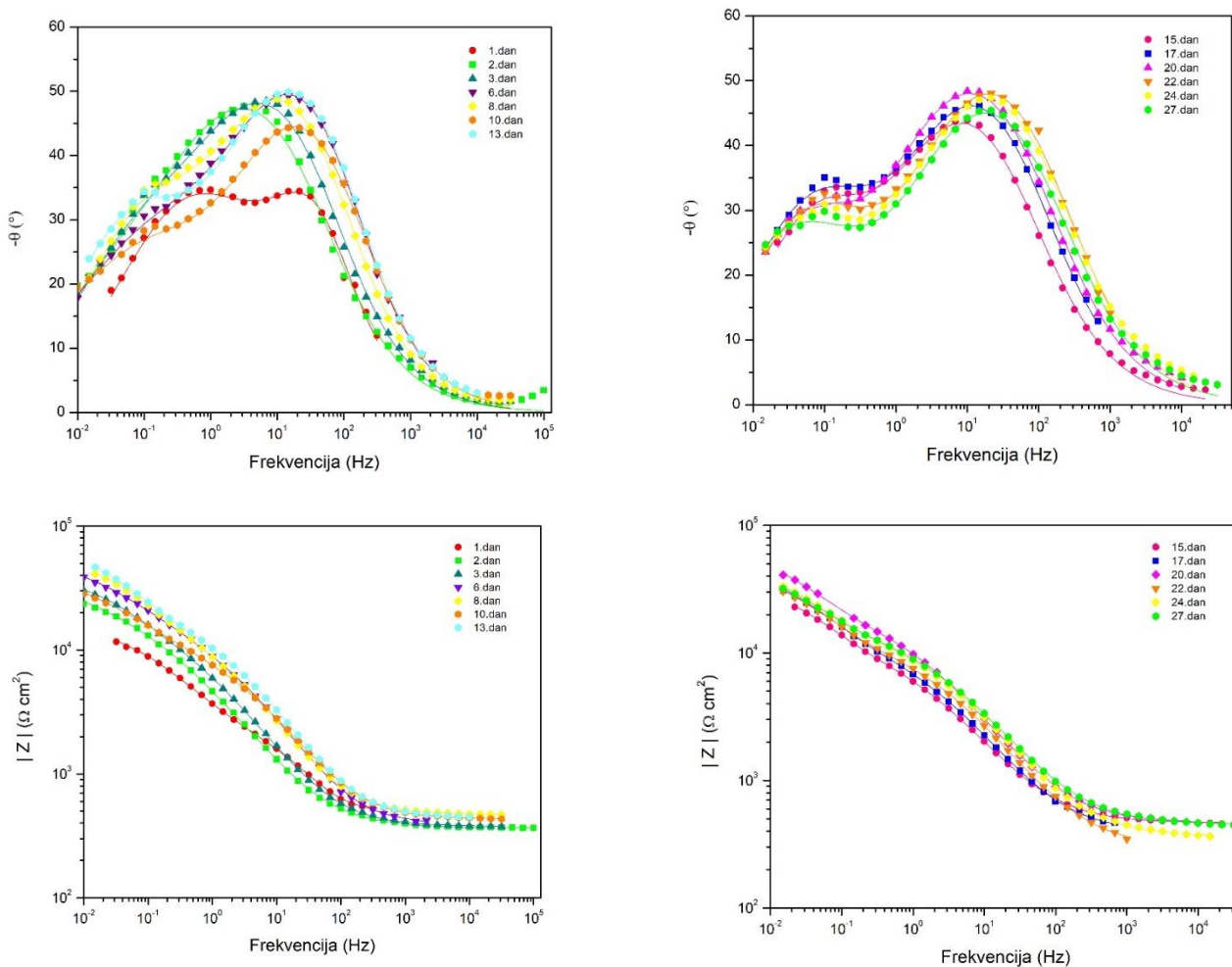
4.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Kako bi se utvrdio stupanj zaštite koju bronci daju različito pripremljeni filmovi HDPa kao i trajnost takvih filmova, praćena su elektrokemijska svojstva zaštićenih i nezaštićenih uzoraka kroz višetjedno izlaganje korozivnom mediju.

4.1.1. Netretirani uzorci

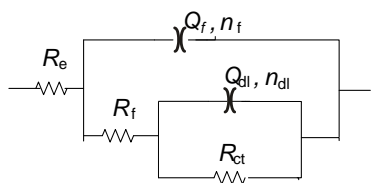


Slika 16. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za netretirane uzorke bronce



Slika 17. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za netretirane uzorke bronce

Impedancijski spektri analizirani su pomoću ekvivalentnog električnog kruga $2RQ$ prikazanog na slici 18. koji opisuje ponašanje metala koji na površini ima stabilan oksidni film. R_f predstavlja otpor oksida, R_{ct} otpor prijenosu naboja. Q predstavlja CPE (*Constant Phase Element*) odnosno modificirani kapacitivni element koji je uveden radi boljeg opisa realnih površina koje odstupaju od idealnog kapacitivnog ponašanja pri čemu Q_f opisuje kapacitivno ponašanje oksidnog filma, a Q_{dl} kapacitet dvosloja. Koeficijenti η_f i η_{dl} opisuju odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja.



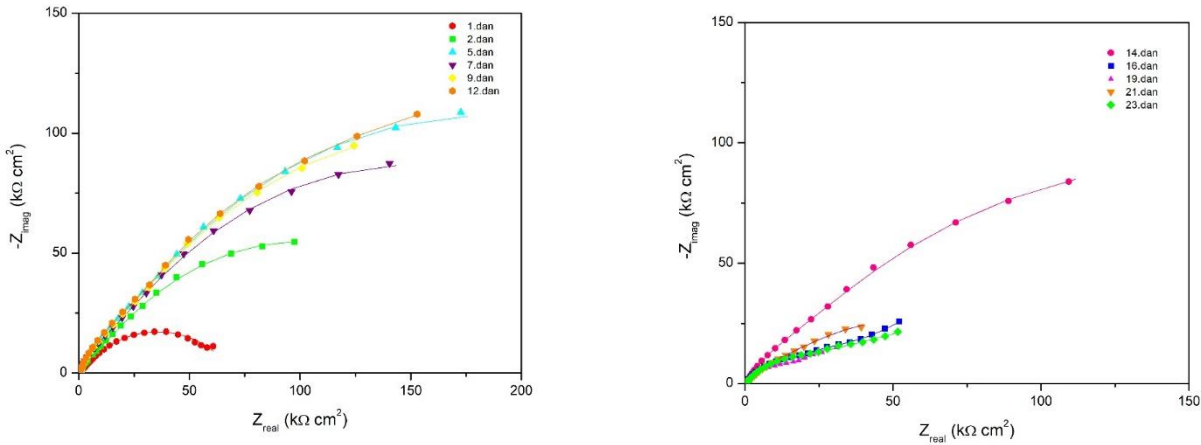
Slika 18. Ekvivalentni električni krug $2RQ$

Tablica 2. Impedancijski parametri za netretirane uzorke bronce

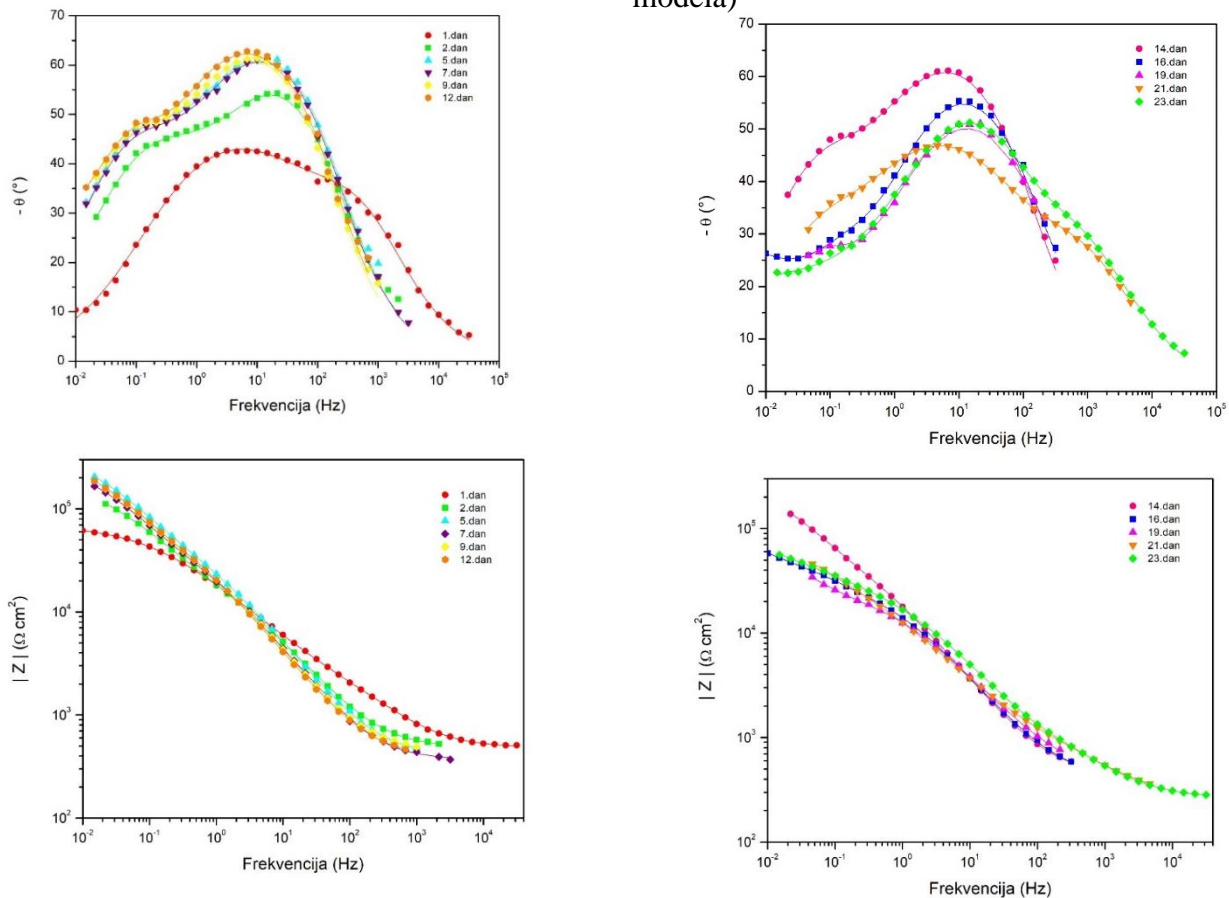
Dan	$R_f / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	n_f	$Q_f / \mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$	$R_{ct} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	n_{dl}	$Q_{dl} / \mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$
1.	1,52	0,86	13,19	14,36	0,61	106,9
2.	14,14	0,68	53,20	23,71	0,50	134,3
3.	12,8	0,71	34,87	30,48	0,60	83,83
6.	9,22	0,73	15,11	52,19	0,50	59,64
8.	12,32	0,74	17,95	48,02	0,62	55,15
10.	7,16	0,73	15,66	40,57	0,50	88,63
13.	13,15	0,75	13,50	61,88	0,64	61,1
15.	9,34	0,70	28,94	26,87	0,70	118,3
17.	9,52	0,72	22,63	40,25	0,66	94,26
20.	16,97	0,70	17,94	45,93	0,71	90,80
22.	9,52	0,72	17,67	39,47	0,66	104,2
24.	12,23	0,70	17,01	42,83	0,67	10,72
27.	11,82	0,70	15,87	47,98	0,63	111,9

4.1.2. Uzorci bronce tretirani sa 0,01 M HDPa pri sobnoj temperaturi

Prva metoda kojom su pripremani zaštitni filmovi HDPa uključivala je korištenje etanola kao otapala te adsorpciju i sušenje filma na sobnoj temperaturi.

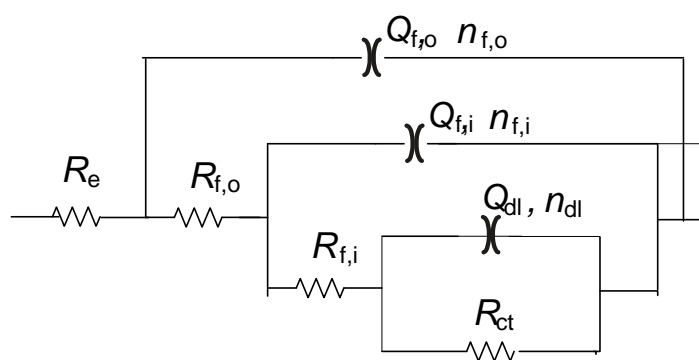


Slika 19. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za uzorke bronce tretirane s 0,01 M HDPa pri sobnoj temperaturi (simboli predstavljaju eksperimentalne podatke, a linije podatke dobivene iz modela)



Slika 20. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za uzorke bronce tretirane s 0,01 M HDPa pri sobnoj temperaturi

Impedancijski spektri tretirane bronce analizirani su pomoću ekvivalentnog električnog kruga $2RQ$ (slika 18.) za prvih 19 dana izlaganja korozivnom mediju i $3RQ$ modelom prikazanim na slici 21. za preostala mjerenja. Odabir modela temeljen je na broju maksimuma faznog kuta na Bodeovom prikazu pojedinog spektra kao i na slaganju eksperimentalnih podataka s podacima dobivenih modelom.



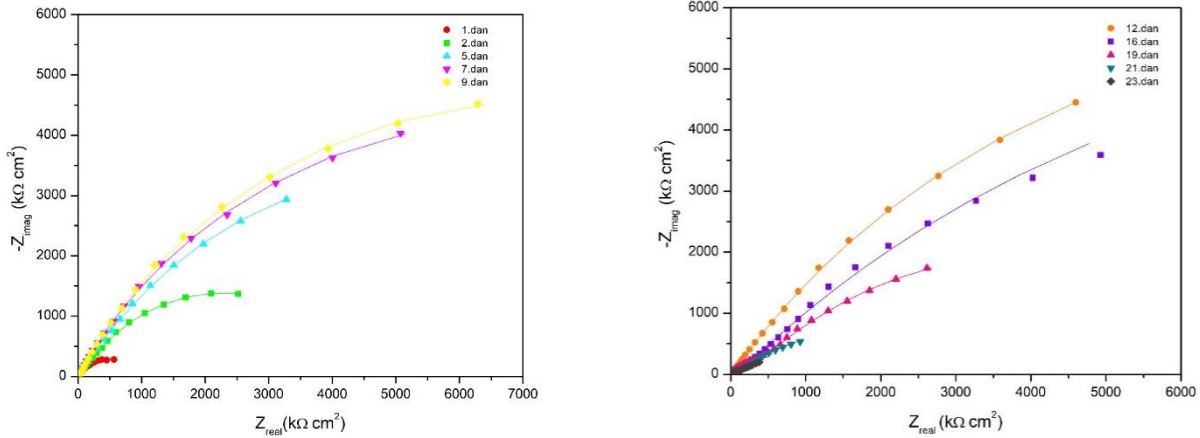
Slika 21. Ekvivalentni električni krug $3RQ$

Tablica 3. Impedancijski parametri za uzorke bronce tretirane s 0,01 M HDPA pri sobnoj temperaturi

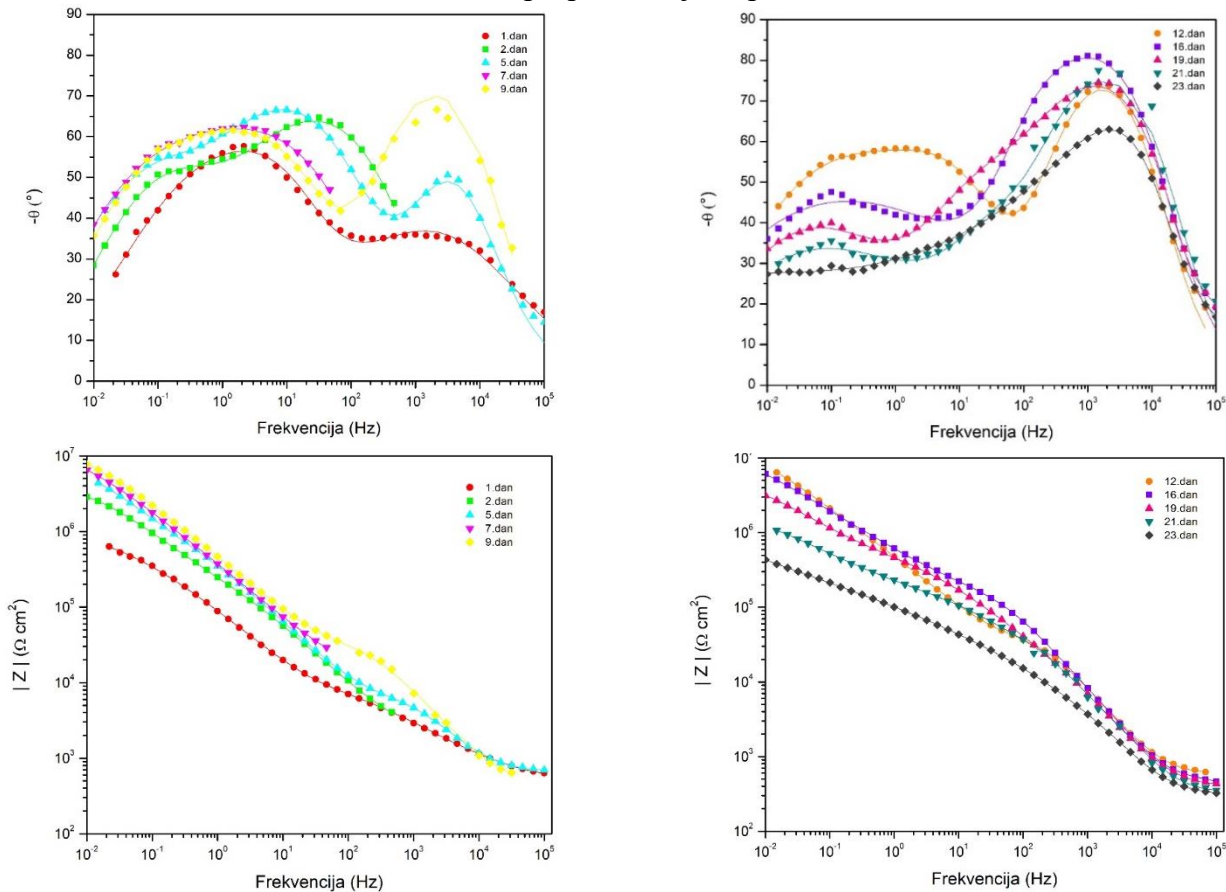
Dan	$R_{f,o}/k\Omega$ cm^2	$n_{f,o}$	$Q_{f,o}/\mu S$ $s^n cm^{-2}$	$R_{f,i}/k\Omega$ cm^2	$n_{f,i}$	$Q_{f,i}/\mu S$ $s^n cm^{-2}$	$R_{ct}/k\Omega$ cm^2	n_{dl}	$Q_{dl}/\mu S$ $s^n cm^{-2}$
1.				2,20	0,73	3,15	67,84	0,56	13,77
2.				21,12	0,76	8,02	175,50	0,63	15,40
5.				48,41	0,78	7,59	304,80	0,68	11,98
7.				39,57	0,78	8,83	252,10	0,67	14,97
9.				53,86	0,78	9,34	270,40	0,71	14,78
12.				74,71	0,78	10,07	158,30	0,87	15,31
14.				52,64	0,78	11,08	245,10	0,70	16,71
16.				26,48	0,75	12,31	16,90	0,87	53,69
19.				24,06	0,69	14,70	24,06	0,82	32,35
21.	0,98	0,71	4,94	39,93	0,63	15,80	61,64	0,69	41,78
23.	1,78	0,67	7,63	22,71	0,80	2,72	187,10	0,40	54,34

4.1.3. Uzorci bronce tretirani sa 0,01 M HDPa pri povišenoj temperaturi

Idući korak u istraživanju odnosio se na ispitivanje utjecaja temperature na nastanak filma, s obzirom da je poznato da kod povišene temperature može doći do boljeg vezanja molekula organske kiseline na metalnu površinu, ali i reorganizacije molekula u filmu.



Slika 22. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za uzorke bronce tretirane s 0,01 M HDPa pri povišenoj temperaturi



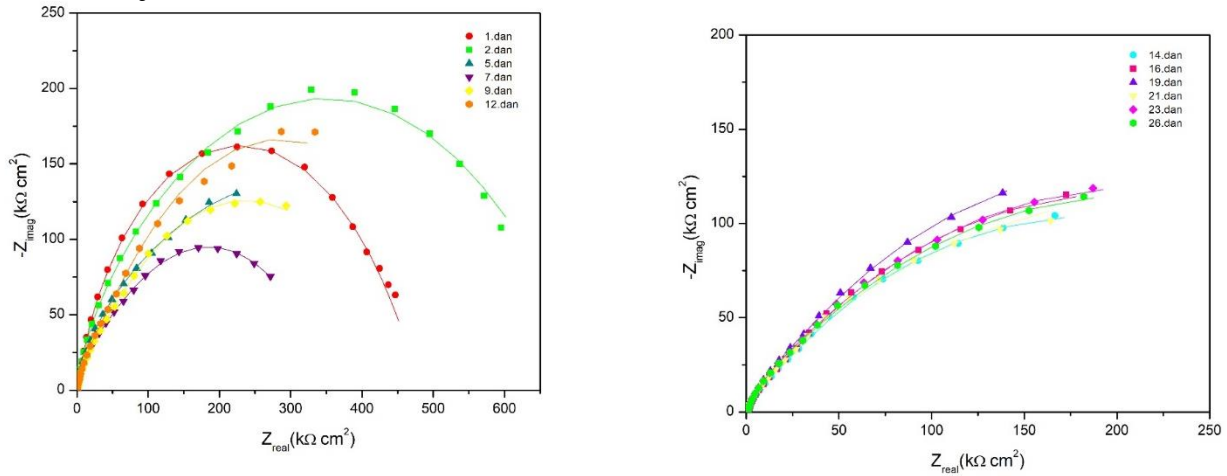
Slika 23. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za uzorke bronce tretirane s 0,01 M HDPa pri povišenoj temperaturi

Tablica 4. Impedancijski parametri za uzorke tretirane s 0,01 M HDPA pri povišenoj temperaturi

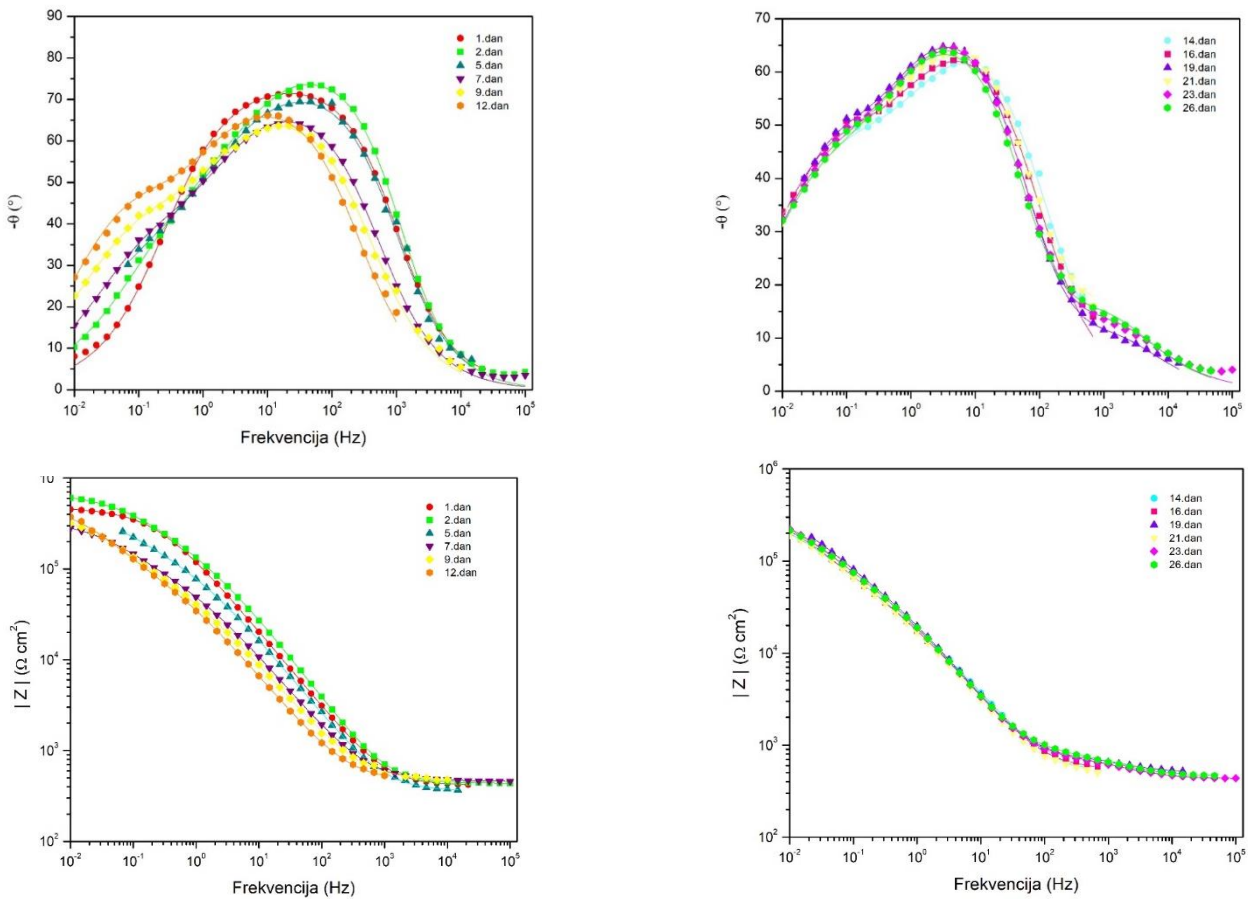
Dan	$R_{f,o} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$n_{f,o}$	$Q_{f,o} / \mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$	$R_{f,i} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$n_{f,i}$	$Q_{f,i} / \mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$	$R_{ct} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	n_{dl}	$Q_{dl} / \mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$
1.				12,18	0,58	2,08	1026,00	0,87	1,14
2.				330,3	0,80	0,61	4230,00	0,67	0,90
5.	7,54	0,86	0,09	738,50	0,83	0,40	10740,00	0,64	0,58
7.				4929,00	0,74	0,67	9123,00	0,57	0,25
9.	35,97	0,92	0,04	962,50	0,80	0,38	14260,00	0,58	0,24
12.	43,80	0,95	0,03	761,00	0,79	0,35	19040,00	0,60	0,32
16.	0,41	0,93	0,02	152,30	1,00	0,01	22570,00	0,56	0,64
19.	60,59	0,91	0,04	454,80	0,66	0,26	7457,00	0,59	1,10
21.	53,02	0,92	0,04	93,49	0,81	0,25	3073,00	0,51	2,54
23.	0,39	0,42	3,42	223,90	0,95	0,04	6628,00	0,33	4,32

4.1.4. Uzorci bronce tretirani sa 0,001 M HDPA

S obzirom da su u prethodnom koraku dobiveni izvrsni rezultati, u ovom koraku ispitano je da li se sličan stupanj zaštite može dobiti uz smanjeni utrošak HDPA, odnosno pripremom filma iz otopine manje koncentracije.



Slika 24. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za uzorke bronce tretirane s 0,001 M HDPA



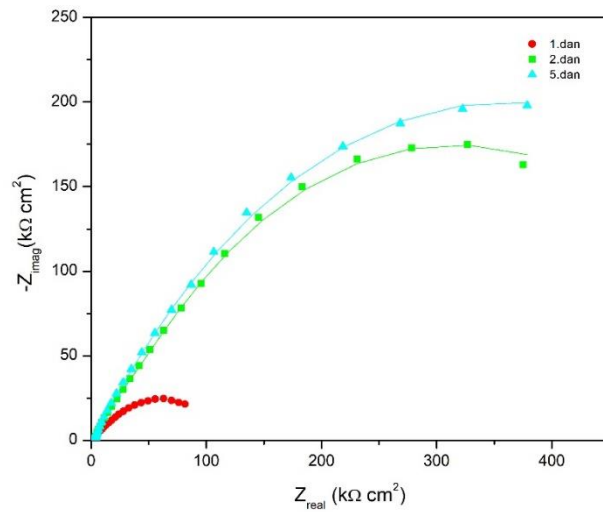
Slika 25. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za uzorke bronce tretirane s 0,001 M HDPA

Tablica 5. Impedancijski parametri za uzorke tretirane s 0,001 M HDPa

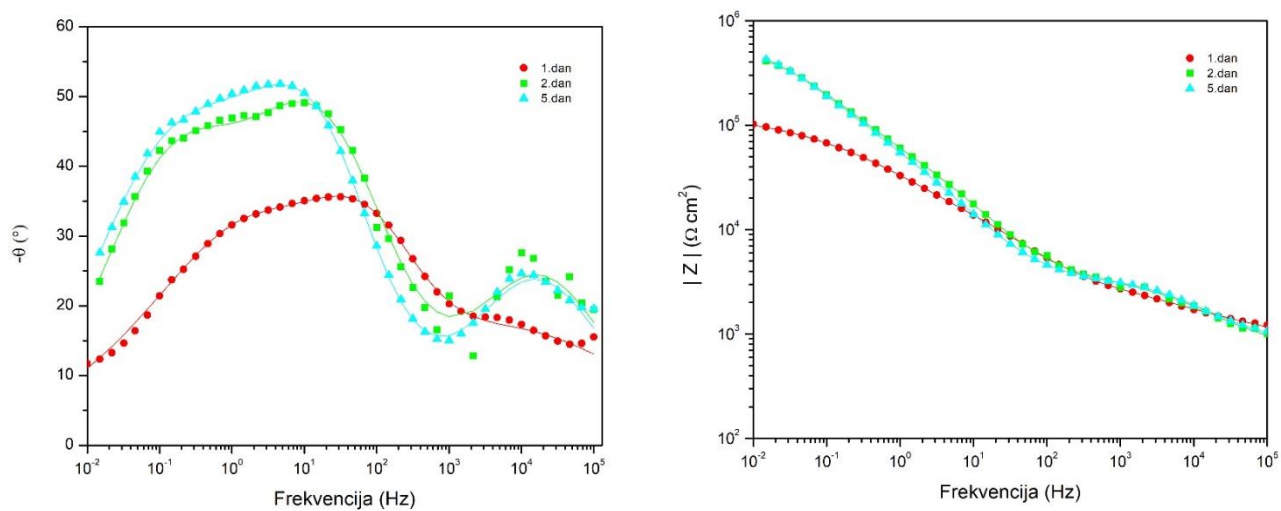
Dan	$R_{f,o} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$n_{f,o}$	$Q_{f,o} / \mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$	$R_{f,j} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	n_{dl}	$Q_{f,i} / \mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$	$R_{ct} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	n_{dl}	$Q_{dl} / \mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$
1.				0,42	0,42	0,57	497,60	0,85	1,37
2.				110,00	0,89	0,84	610,60	0,56	2,14
5.				91,03	0,84	1,77	537,50	0,50	4,83
7.				79,18	0,81	3,19	273,70	0,62	7,73
9.				80,36	0,79	4,23	376,40	0,62	8,15
12.				93,07	0,81	5,23	454,50	0,68	8,69
14.				38,54	0,81	9,73	332,10	0,61	14,75
16.				45,07	0,81	10,68	354,20	0,63	14,39
19.	0,34	0,76	3,74	74,10	0,86	6,31	339,70	0,69	13,09
21.	0,61	0,50	13,28	529,40	0,90	5,61			
23.	0,44	0,71	5,45	75,88	0,87	5,75	335,10	0,64	14,06
26.	0,54	0,71	5,20	77,99	0,86	6,01	328,70	0,63	15,05

4.1.5. Uzorci bronce tretirani s 0,001 M HDPa i vodom kao otapalom

Cilj idućeg koraka bio je utvrditi može li se etanol, kao uobičajeno otapalo kod pripreme SAM-ova, zamijeniti vodom, kao jeftinijim i ekološki prihvatljivijim otapalom.



Slika 26. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za uzorke bronce s vodom kao otapalom

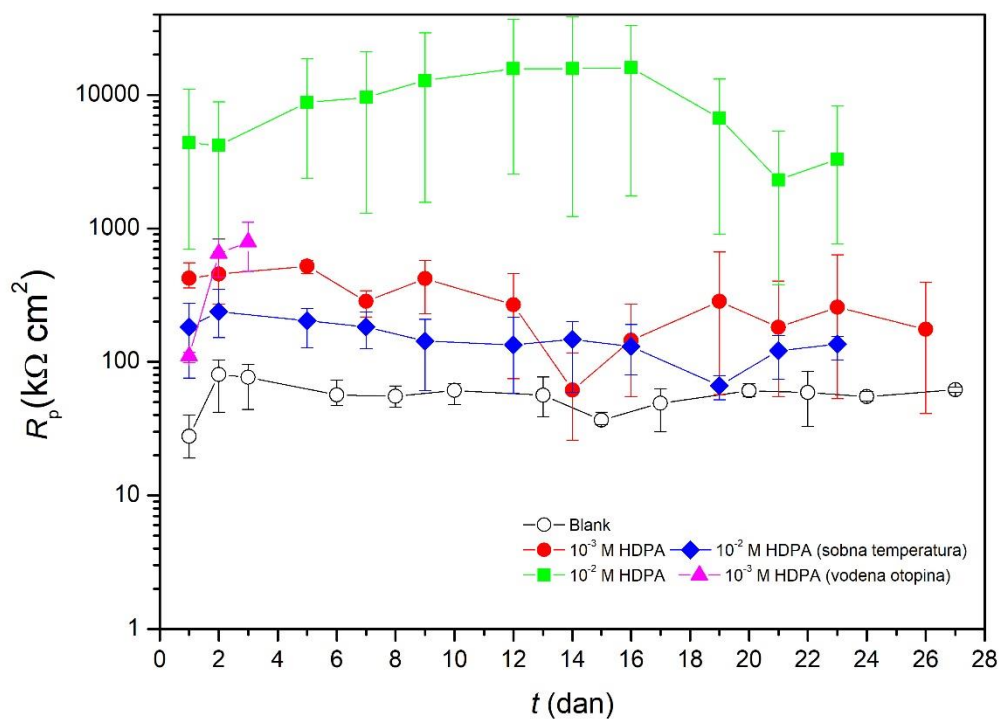


Slika 27. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za uzorke bronce s vodom kao otapalom

Tablica 6. Impedancijski parametri za uzorke s vodom kao otapalom

Dan	$R_{f,o}/k\Omega\text{ cm}^2$	$n_{f,o}$	$Q_{f,o}/\mu\text{S s}^n\text{ cm}^{-2}$	$R_{f,i}/k\Omega\text{ cm}^2$	$n_{f,i}$	$Q_{f,i}/\mu\text{S s}^n\text{ cm}^{-2}$	$R_{ct}/k\Omega\text{ cm}^2$	n_{al}	$Q_{al}/\mu\text{S s}^n\text{ cm}^{-2}$
1.	2,89	0,68	0,43	71,01	0,78	2,69	646,10	0,61	4,24
2.	3,22	0,60	0,74	73,16	0,77	1,99	524,90	0,65	4,17
5.	11,86	0,73	0,52	164,90	0,78	0,60	2232,00	0,49	2,01

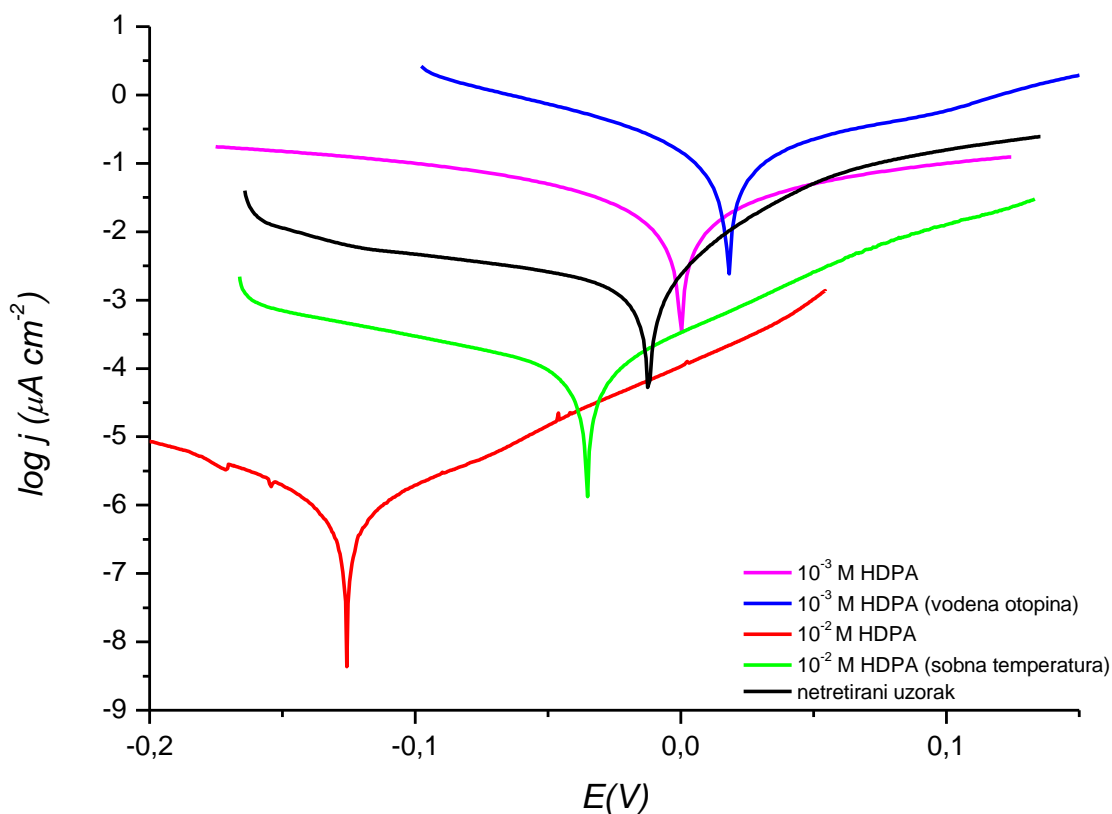
4.2. Linearna polarizacija



Slika 28. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu za netretirane i tretirane uzorke bronce

u otopini kisele kiše

4.3. Tafelova ekstrapolacija



Slika 29. Polarizacijske krivulje dobivene metodom Tafelove ekstrapolacije za netretirani uzorak i uzorke tretirane s 0,001 M i 0,01 M HDPa pri temperaturi od 40°C, uzorak tretiran s 0,01 M HDPa na sobnoj temperaturi te uzorak tretiran s 0,001 M HDPa, ali uz adsorpciju iz vode pri temperaturi od 40°C

Tablica 7. Parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije

Uzorak	E_{kor} (mV)	j_{kor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/dek)	$-\beta_k$ (mV/dek)
Netretirani uzorak	-12,12	1,7220	40,0	201,9
10 ⁻² M HDPa, sobna temperatura	-34,2	0,0860	58,5	121,9
10 ⁻² M HDPa, pri temperaturi od 40°C	-125,6	0,0008	65,3	67,1

10 ⁻³ M HDPA pri temperaturi od 40°C	-34,0	0,3815	54,0	179,0
10 ⁻³ M HDPA, vodena otopina	27,0	0,1367	111,0	106,0

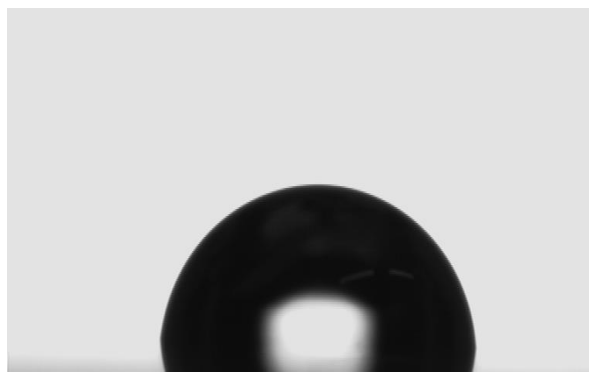
4.4. Površinske karakteristike bronce zaštićene SAM-ovima HDPA

Tablica 8. Vrijednosti kontaktnih kuteva vode za netretiran uzorak RG7 bronce i bronce sa zaštitnim filmovima HDPA prije izlaganja kiseloj kiši

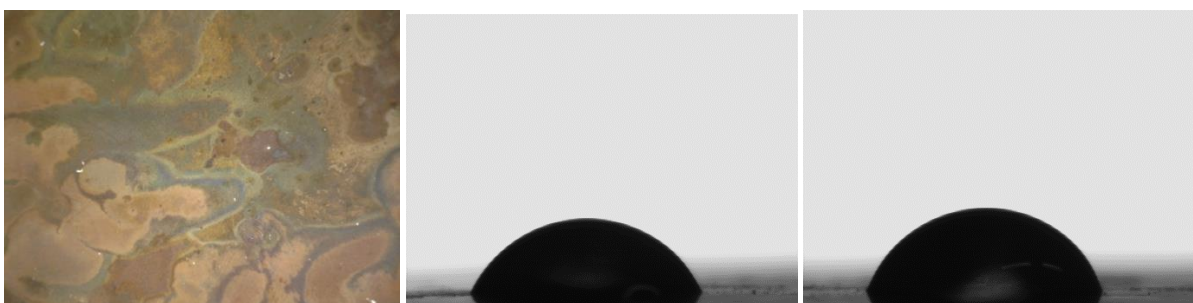
Uzorak	Netretirani uzorak	10 ⁻² M HDPA, sobna temperatura	10 ⁻² M HDPA	10 ⁻³ M HDPA	10 ⁻³ M HDPA, adsorpcija iz vodena otopina
Kontaktni kut, °	87,2 ± 2,2	90,8 ± 2,4	Nije moguće izmjeriti zbog prevelike hidrofobnosti	159,2 ± 2,7	139,3 ± 2,4

Tablica 9. Vrijednosti kontaktnih kuteva vode za netretiran uzorak RG7 bronce i bronce sa zaštitnim filmovima HDPA nakon tri tjedna izlaganja kiseloj kiši

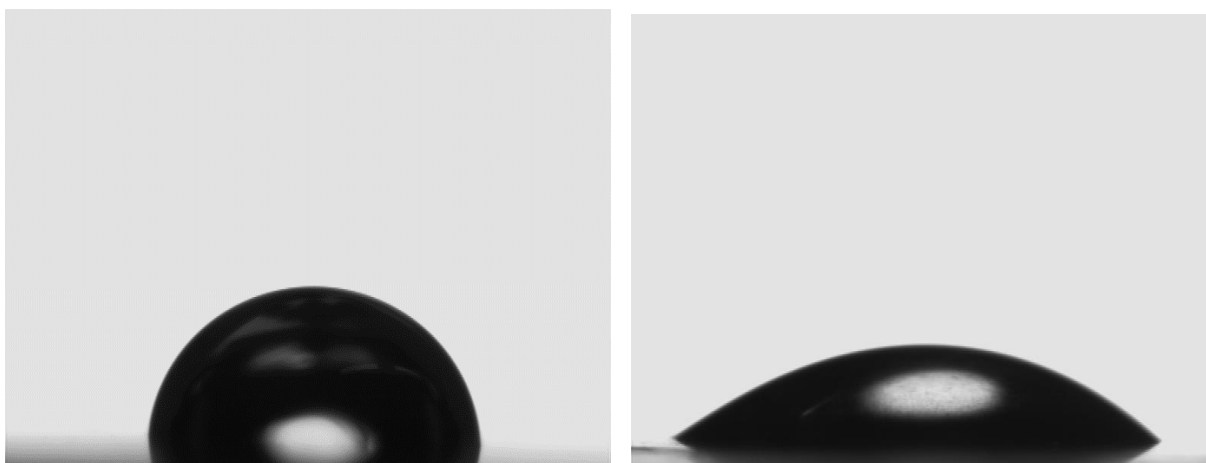
Uzorak	Netretirani uzorak	10 ⁻² M HDPA, sobna temperatura	10 ⁻² M HDPA	10 ⁻³ M HDPA	10 ⁻³ M HDPA, vodena otopina
Kontaktni kut, °	68,4 ± 4,3	47,9 ± 3,3	50,0 ± 4,2	49,2 ± 1,3	129,0 ± 2,5



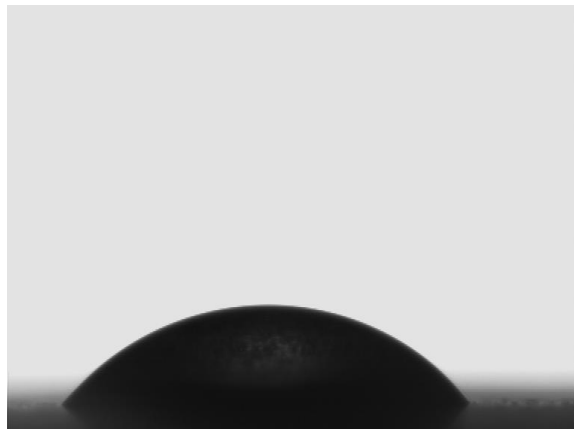
Slika 30. Kontaktni kut netretiranog uzorka RG7 bronce prije izlaganja kiseloj kiši



Slika 31. Površina netretiranog uzorka RG7 bronce s ljubičastim i zelenim područjima gdje su ljubičasta područja hidrofilnija od zelenih te kontaktni kutevi ljubičastog (lijevo) i zelenog (desno) područja nakon tri tjedna izlaganja kiseloj kiši

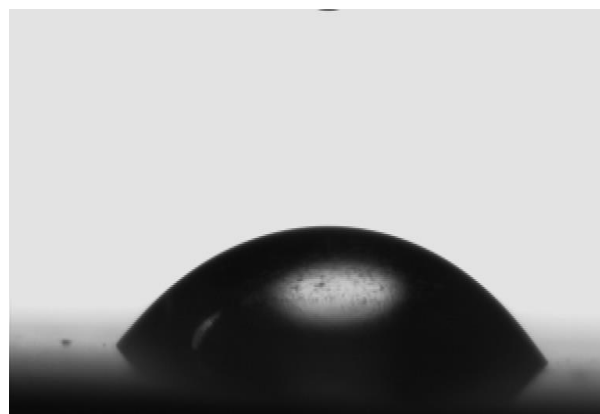
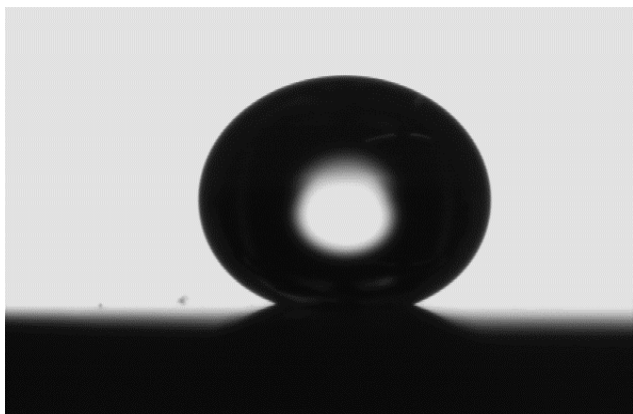


Slika 32. Kontaktni kut uzorka RG7 bronce tretiranog s 0,01 M HDPA pri sobnoj temperaturi prije izlaganja kiseloj kiši i nakon tri tjedna izlaganja kiseloj kiši

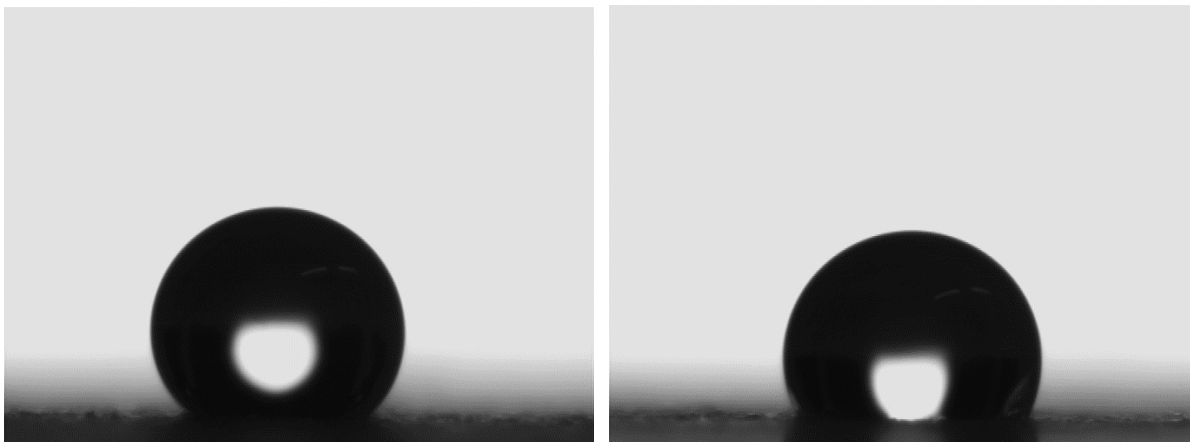


Slika 33. Kontaktni kut uzorka RG7 bronce tretiranog s 0,01 M HDPA pri 40°C prije i nakon tri tjedna izlaganja kiseloj kiši

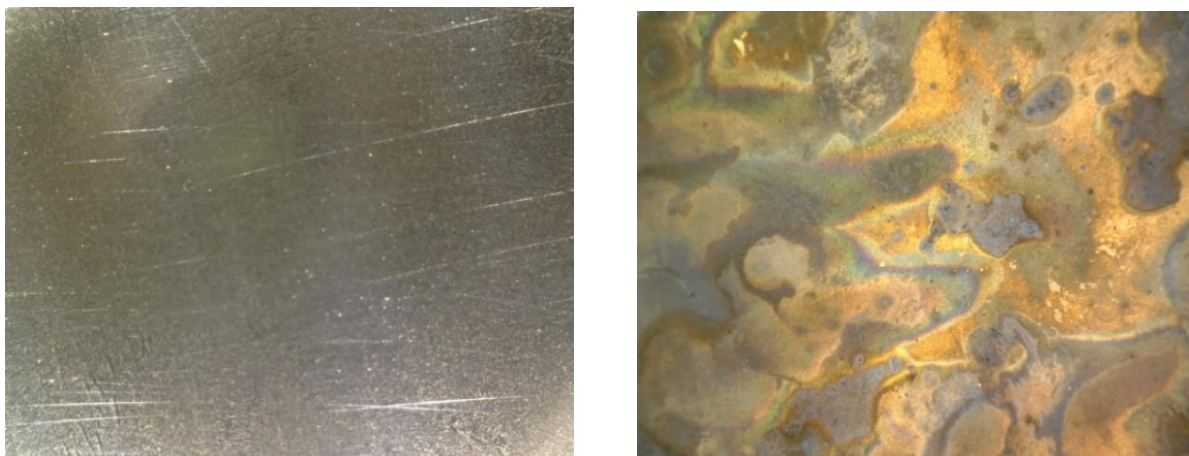
Kontaktni kut uzorka bronce tretiranog s 0,01 M HDPA pri 40°C prije izlaganja kiseloj kiši nije bilo moguće izmjeriti zbog prevelike hidrofobnosti.



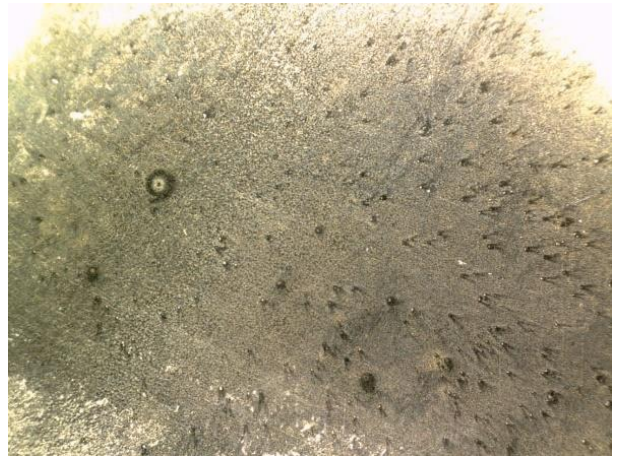
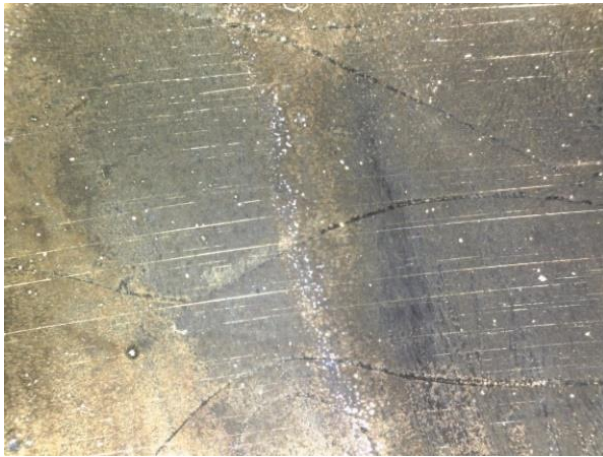
Slika 34. Kontaktni kut uzorka RG7 bronce tretiranog s 0,001 M HDPA pri 40°C prije izlaganja kiseloj kiši i nakon tri tjedna izlaganja kiseloj kiši



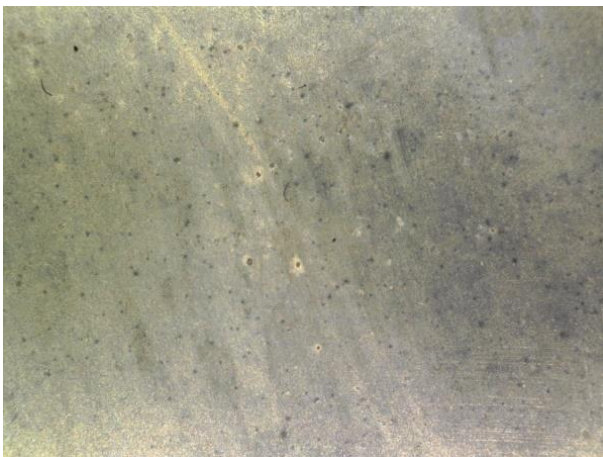
Slika 35. Kontaktni kut uzorka RG7 bronce tretiranog s 0,001 M HDPA uz adsorpciju iz vode pri 40°C prije izlaganja kiseloj kiši i nakon tri tjedna izlaganja kiseloj kiši



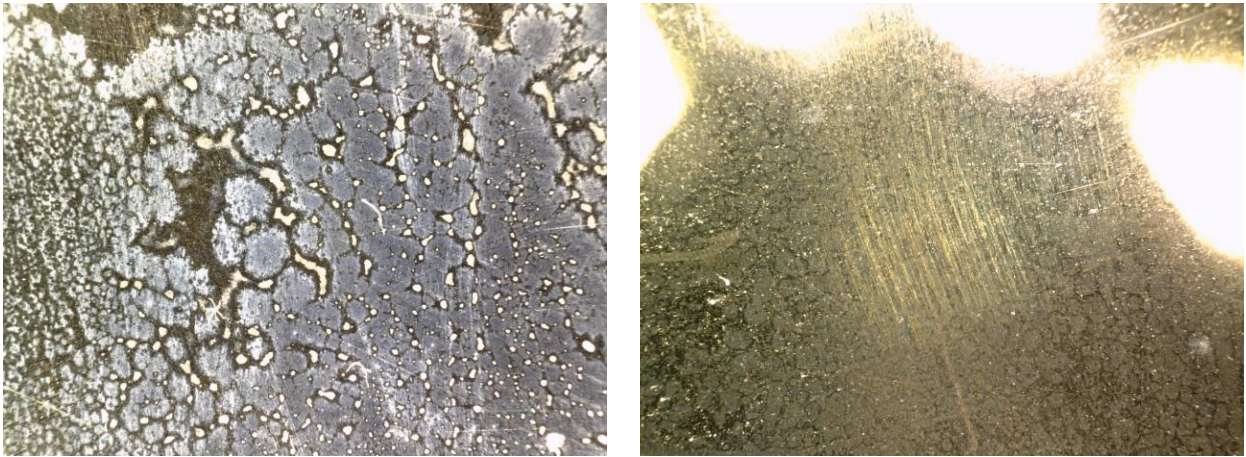
Slika 36. Slike dobivene optičkim mikroskopom za netretirani uzorak bronce pri povećanju od 50x prije i nakon tri tjedna izlaganja kiseloj kiši



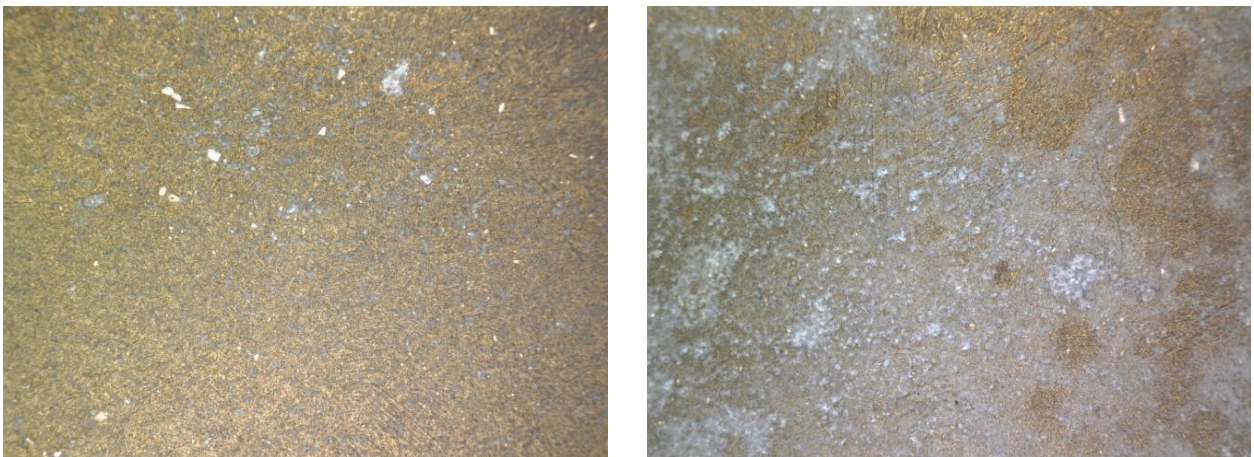
Slika 37. Slike dobivene optičkim mikroskopom za uzorak RG7 bronce tretiran s 0,01 M H₂O₂ pri sobnoj temperaturi uz povećanje od 50x prije i nakon tri tjedna izlaganja kiseloj kiši



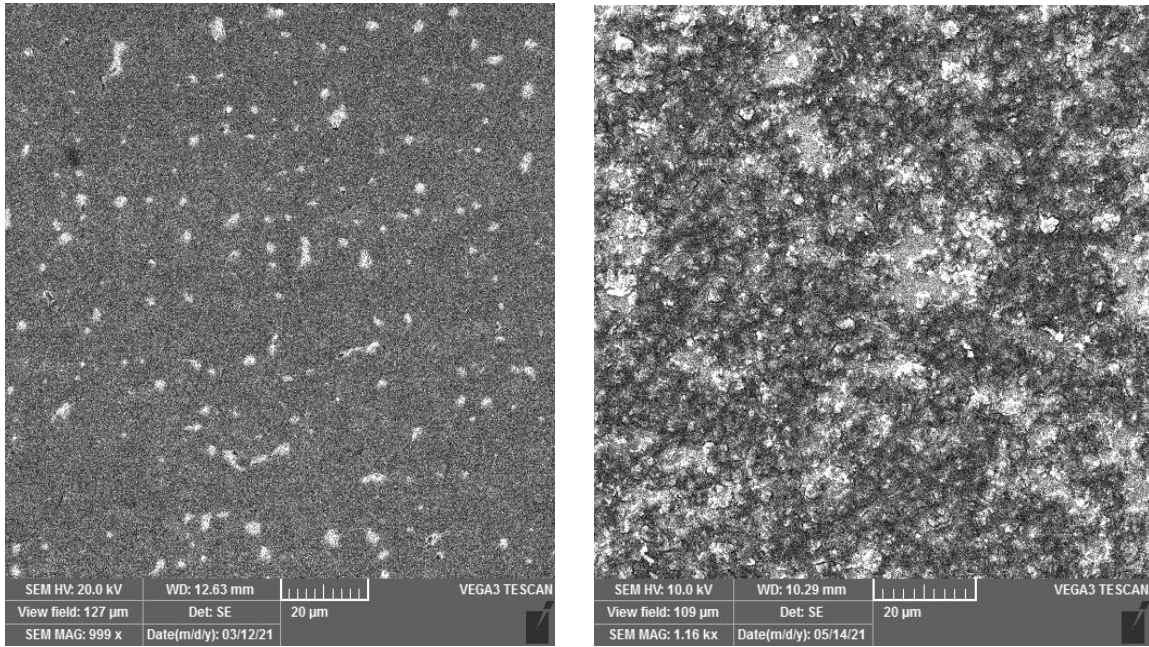
Slika 38. Slike dobivene optičkim mikroskopom za uzorak RG7 bronce tretiran s 0,01 M H₂O₂ pri temperaturi od 40°C uz povećanje od 50x prije i nakon tri tjedna izlaganja kiseloj kiši



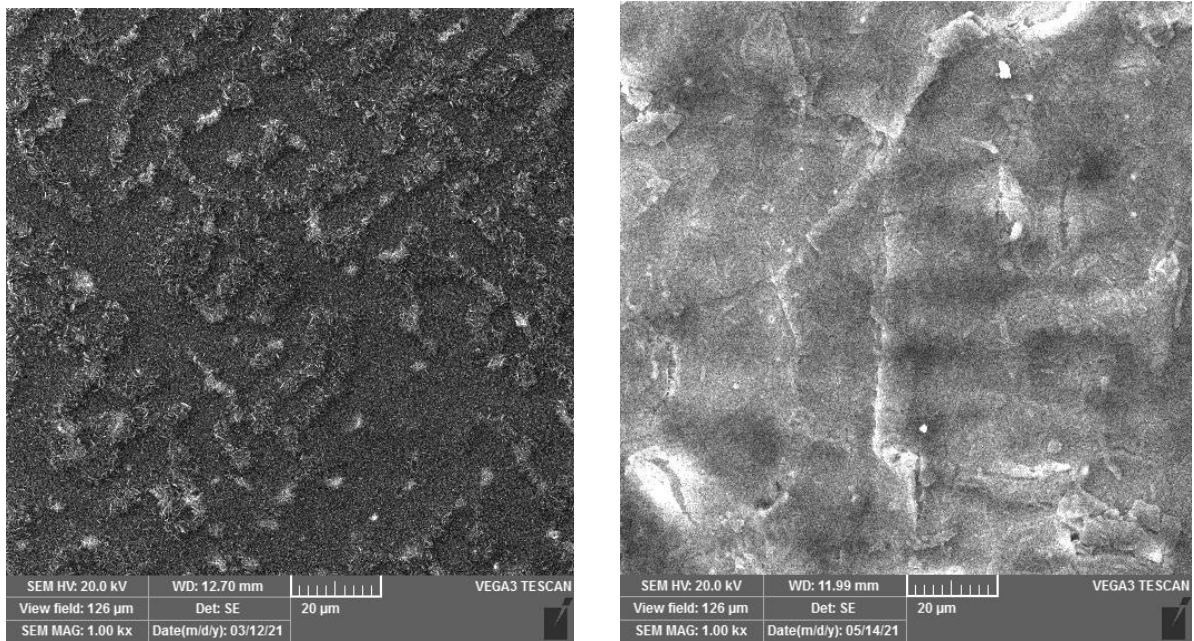
Slika 39. Slike dobivene optičkim mikroskopom za uzorak RG7 bronce tretiran s 0,001 M HDPA pri sobnoj temperaturi uz povećanje od 50x prije i nakon tri tjedna izlaganja kiseloj kiši



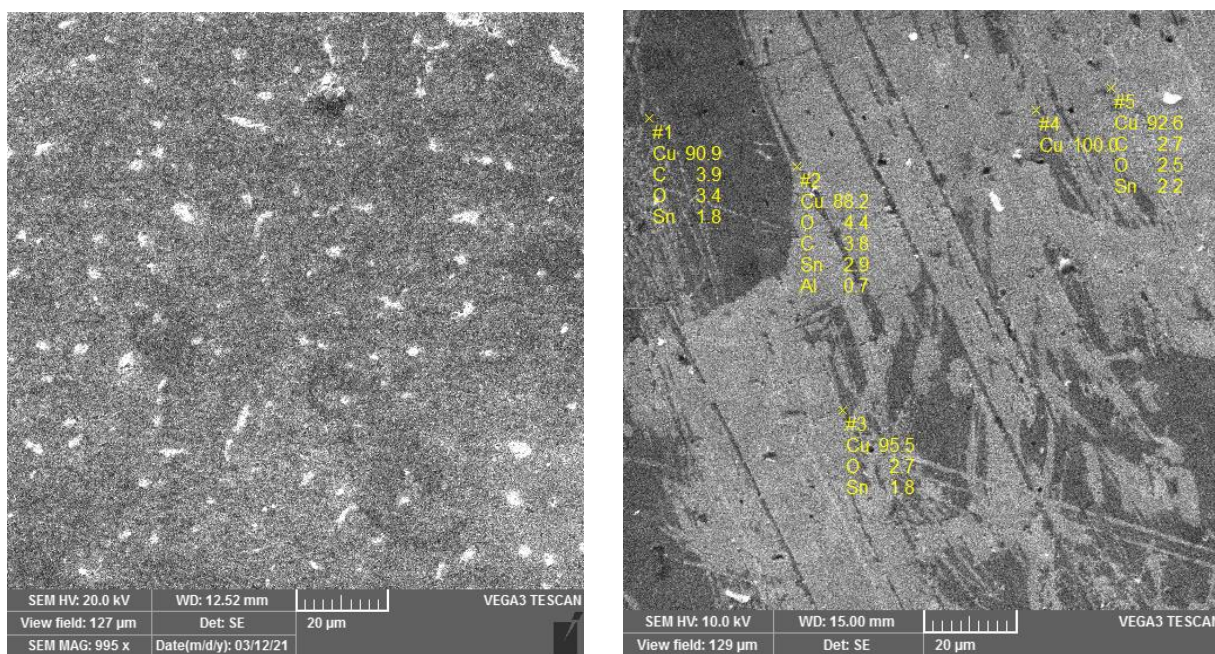
Slika 40. Slike dobivene optičkim mikroskopom za uzorak RG7 bronce tretiran s 0,001 M HDPA ali uz adsorpciju iz vode pri 40°C uz povećanje od 50x prije i nakon tri tjedna izlaganja kiseloj kiši



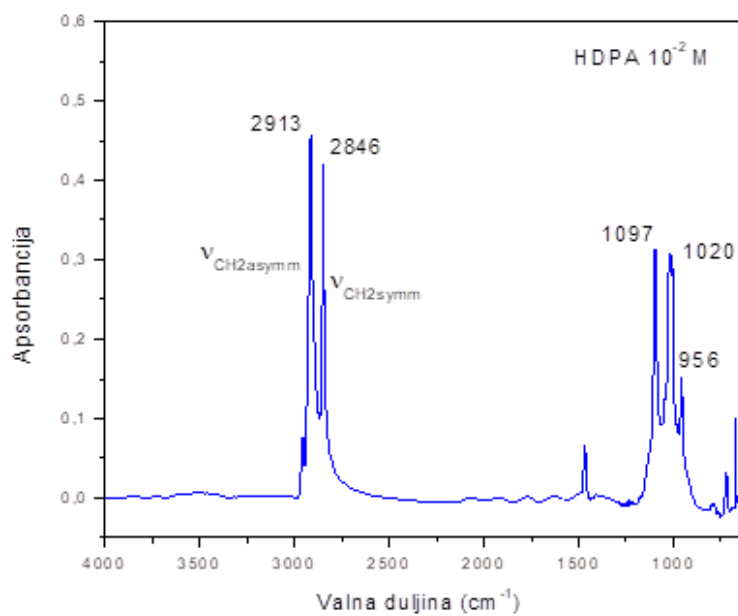
Slika 41. Izgled površine dobiven pretražnim elektronskim mikroskopom pri povećanju od 1000x za netretirani uzorak prije izlaganja kiseloj kiši i nakon tri tjedna izlaganja kiseloj kiši



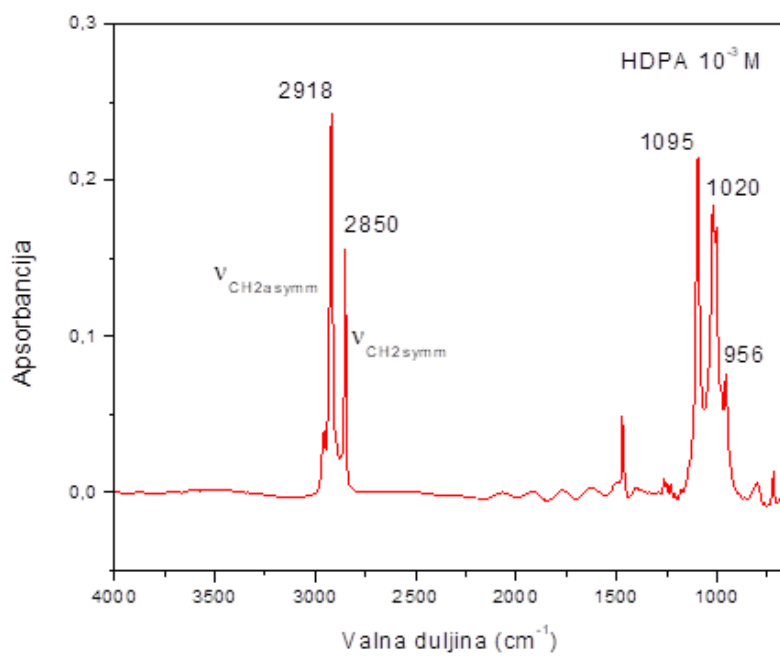
Slika 42. Izgled površine dobiven pretražnim elektronskim mikroskopom pri povećanju od 1000x za uzorak RG7 bronce tretiran s 0,01 M HDPA prije izlaganja kiseloj kiši i nakon tri tjedna izlaganja kiseloj kiši



Slika 43. Izgled površine dobiven pretražnim elektronskim mikroskopom pri povećanju od 1000x za uzorak RG7 bronce tretiran s 0,001 M HDPA prije izlaganja kiseloj kiši i nakon tri tjedna izlaganja kiseloj kiši



Slika 44. FTIR spektar za uzorak RG7 bronce tretiran s 0,01 M HDPa



Slika 45. FTIR spektar za uzorak RG7 bronce tretiran s 0,001 M HDPa

5. RASPRAVA

U ovom radu provedena je modifikacija površine bronce RG7 samoorganizirajućim monoslojevima heksadecil – fosfonske kiseline. Na površini bronce formiran je zaštitni film samoorganizirajućih monoslojeva čiji je cilj zaštititi broncu i poboljšati njezinu otpornost na korozivne čimbenike iz atmosfere. Ispitan je utjecaj promjene temperature adsorpcije, utjecaj koncentracije fosfonske kiseline i utjecaj promjene otapala. Za ispitivanje zaštitnih svojstava samoorganizirajućih monoslojeva korištene su elektrokemijske tehnike: elektrokemijska impedancijska spektroskopija, linearna polarizacija i Tafelova metoda ekstrapolacije. Karakterizacija površine brončanih uzoraka provedena je pretražnom elektronskom mikroskopijom, goniometrijom, Fourierovom transformacijskom infracrvenom spektroskopijom i korištenjem optičkog mikroskopa.

5.1. Netretirani uzorci

Grafički prikaz rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije za netretirane uzorke nalazi se na slikama 16. i 17. u obliku Nyquistovog i Bodeovog dijagrama. Iz Nyquistovog dijagrama vidljivo je da impedancija raste proporcionalno s vremenom do kraja drugog tjedna mjerenja nakon čega počinje opadati. Iz Bodeovog dijagrama za netretirani uzorak vrijednosti maksimuma krivulje faznog kuta nalaze se pri nižim frekvencijama, dok krivulje faznog kuta imaju dva maksimuma.

Impedancijski spektri analizirani su upotrebom ekvivalentnog električnog kruga prikazanog na slici 18. Impedancijski parametri prikazani su u tablici 2. Netretirani uzorak modeliran je sa $2RQ$ modelom. Vrijednosti otpora filma, u ovom slučaju oksida pošto se radi o netretiranom uzorku, ne ponašaju se proporcionalno s vremenom već naizmjenice rastu i padaju. Isto se uočava za vrijednosti kapaciteta filma i kapaciteta elektrokemijskog dvosloja.

5.2. Utjecaj promjene temperature adsorpcije i sušenja

Kako bi se ispitao utjecaj promjene temperature adsorpcije i sušenja na formiranje zaštitnih monoslojeva, uzorci su tretirani 0,01 M HDPa kiselinom te pri dvije različite temperature. Prvo su uzorci bronce stavljeni na adsorpciju i sušenje pri sobnoj temperaturi, nakon čega su vršena elektrokemijska ispitivanja uzoraka tijekom određenog vremenskog perioda. Potom je uslijedila adsorpcija pri 40°C i sušenje na 80°C na novim uzorcima koji su također elektrokemijski ispitani.

Grafički prikaz rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije za uzorak kod kojeg je adsorpcija vršena na sobnoj temperaturi prikazan je u Nyquistovom i Bodeovom dijagramu na slikama 19-20. Na slikama 22-23. nalaze se Nyquistovi i Bodeovi dijagrami za uzorak s adsorpcijom na višoj temperaturi. Iz Nyquistovih dijagrama za uzorak pri sobnoj temperaturi vidljivo je kako se impedancija povećava s vremenom te se najveća vrijednost impedancije postiže nakon dva tjedna nakon čega počinje opadati. Kod uzorka gdje je adsorpcija provedena pri temperaturi od 40°C uočava se također porast impedancije s vremenom te se najveće vrijednosti postižu tijekom prvog i drugog tjedna mjerenja. Usporedbom Nyquistovih dijagrama za obje vrste uzoraka uočljivo je kako se pri povišenoj temperaturi adsorpcije dobivaju puno veće vrijednosti impedancije u odnosu na vrijednosti za sobnu temperaturu. Iz Bodeovih dijagrama za uzorak pri sobnoj temperaturi adsorpcije, vrijednosti maksimuma krivulje faznog kuta nalaze se pri nižim frekvencijama, dok se za dijagrame uzorka pri povišenoj temperaturi adsorpcije uočava veliki pomak maksimuma prema višim vrijednostima frekvencije. Kod uzorka gdje je korištena povišena temperatura adsorpcije vidljiva su dva maksimuma faznog kuta za sve krivulje ispitivanih uzoraka.

Impedancijski spektri analizirani su upotrebom ekvivalentnih električnih krugova prikazanih na slikama 18. i 21., dok su impedancijski parametri prikazani u tablicama 3-4. Uzorak pri sobnoj temperaturi adsorpcije i sušenja modeliran je sa $2RQ$ modelom, osim za zadnja dva dana mjerenja. Set podataka $R_f-Q_f-n_f$ predstavlja otpor i kapacitet filma samoorganizirajućih monoslojeva, a set podataka $R_{ct}-n_{dl}-Q_{dl}$ korozijske procese na

površini bronce. Kod uzorka pri povišenoj temperaturi adsorpcije i sušenja korišten je $3RQ$ model jer dolazi do razdvajanja zaštitnog filma na unutarnji kompaktni i vanjski porozni sloj. Otpor zaštitnog filma za uzorak pri sobnoj temperaturi adsorpcije i sušenja raste s vremenom do kraja drugog tjedna mjerenja nakon čega počinje opadati. S druge strane, kod uzorka pri povišenoj temperaturi adsorpcije i sušenja vrijednosti otpora zaštitnoga filma su veće i uglavnom rastu s vremenom. Ovaj porast otpora filma ukazuje na vjerojatnu reorganizaciju molekula HDPA u strukturi filma uslijed kontakta s vodom. Najmanji otpori zaštitnoga filma dobiveni su za uzorak kod kojeg su adsorpcija i sušenje provedeni pri sobnoj temperaturi, a najveći otpori dobiveni su za uzorak s povišenom temperaturom adsorpcije i sušenja. Važno je također uočiti da vrijednosti kapaciteta filma i kapaciteta elektrokemijskog dvosloja počinju rasti nakon 9.-og dana izlaganja korozivnom mediju (tablica 3.) u slučaju filma formiranog na sobnoj temperaturi dok u slučaju filma dobivenog na povišenoj temperaturi ovaj porast uočavamo tek nakon 19.-og dana (tablica 4.). Ovaj porast vrijednosti kapacitivnih elementa može se povezati s ulaskom vode u zaštitni film. Vrijednosti impedancijskih parametara upućuju na činjenicu da se pri povišenoj temperaturi adsorpcije i sušenja formiraju filmovi s boljim zaštitnim svojstvima. Iz grafičkog prikaza ovisnosti linearne polarizacije o vremenu za netretirane i tretirane uzorke prikazanom na slici 28. također se uočava da su vrijednosti polarizacijskih otpora za uzorak tretiran s 0,01 M HDPA pri povišenoj temperaturi adsorpcije znatno veće od vrijednosti za netretirane uzorke. Vrijednosti polarizacijskih otpora za uzorak sa sobnom temperaturom adsorpcije i sušenja niže su u odnosu na uzorak s povišenom temperaturom.

Metodom Tafelove ekstrapolacije ispitana je djelotvornost zaštitnih svojstava samoorganizirajućih monoslojeva. Grafički rezultati mjerenja prikazani su za sve uzorke na slici 29., dok su vrijednosti prikazane u tablici 7. Gustoća korozivne struje za uzorak kod kojeg je adsorpcija i sušenje provedeno pri višoj temperaturi manja je za dva reda veličina od vrijednosti gustoće struje za uzorak pri sobnoj temperaturi.

5.3. Utjecaj promjene koncentracije kiseline

Povišena temperatura adsorpcije pokazala se uspješnom za formiranje zaštitnih monoslojeva te je daljnji cilj eksperimenta bio ispitati utjecaj različite koncentracije kiseline. U tu svrhu, korištena je HDPA kiselina dviju različitih koncentracija: 0,01 M i 0,001 M pri povišenoj temperaturi adsorpcije i sušenja.

Grafički prikaz rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije u Nyquistovom i Bodeovom dijagramu za uzorak tretiran s višom koncentracijom prikazan je na slikama 22-23. Na slikama 24-25. nalaze se Nyquistovi i Bodeovi dijagrami za uzorak tretiran s nižom koncentracijom kiseline. Iz Nyquistovog dijagrama za uzorak tretiran s nižom koncentracijom kiseline vidljivo je da se impedancija na početku mjerenja naglo poveća te se zatim smanjuje s vremenom. Vrijednosti impedancije za uzorak tretiran s višom koncentracijom kiseline znatno su veće. Maksimum krivulje faznog kuta za uzorak tretiran s nižom koncentracijom nalazi se pri nižim frekvencijama, dok se kod dijagrama za uzorak tretiran višom koncentracijom uočava pomak maksimuma u smjeru viših frekvencija. Za uzorak tretiran višom koncentracijom krivulje faznog kuta imaju dva maksimuma, dok to nije slučaj kod uzorka tretiranog s nižom koncentracijom. Modul impedancije odgovara ponašanju krivulja faznog kuta.

Impedancijski spektri analizirani su upotrebom ekvivalentnih električnih krugova prikazanih na slikama 18. i 21., dok su impedancijski parametri prikazani u tablicama 4-5. Kao i prije, uzorci su modelirani sa $2RQ$ i $3RQ$ modelom te vrijede iste oznake. Otpor zaštitnog filma kod uzorka tretiranog s nižom koncentracijom kiseline raste prve dane mjerenja te poslije opada do kraja mjerenja. Vrijednosti otpora za uzorak tretiran s višom koncentracijom znatno su više i rastu s vremenom. Impedancijski parametri govore da je formiranje samoorganizirajućih monoslojeva uspješnije uz upotrebu kiseline više koncentracije.

Vrijednosti polarizacijskog otpora puno su više za uzorak tretiran s 0,01 M kiselinom u usporedbi s vrijednostima za uzorak tretiran nižom 0,001 M koncentracijom (slika 28.).

Utjecaj promjene koncentracije ispitan je i metodom Tafelove ekstrapolacije, grafički prikaz rezultata nalazi se na slici 29. Korozijski potencijal približno je isti za oba slučaja, dok je vrijednost gustoće struje viša za uzorak tretiran s nižom koncentracijom. Iz dobivenih rezultata u tablici 7. može se zaključiti kako se bolja korozijska otpornost bronce postiže modifikacijom površine s kiselinom više koncentracije pri povišenoj temperaturi adsorpcije i sušenja.

5.4. Utjecaj promjene otapala

Utjecaj promjene otapala ispitan je korištenjem etanola i vode. Etanol je kao otapalo korišten u svim prethodno navedenim ispitivanjima koja su provedena u ovom radu. U svrhu ispitivanja mogućnosti korištenja ekološki prihvatljivijeg i jeftinijeg otapala, korištena je voda kao zamjena za etanol. Upotrebljena je kiselina niže koncentracije, pošto otapanje kiseline više koncentracije u vodi nije bilo moguće. Adsorpcija i sušenje su provedeni pri povišenoj temperaturi.

Grafički prikaz rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije u Nyquistovom i Bodeovom dijagramu prikazan je na slici 26-27. Iz Nyquistovog dijagrama zamjetan je rast impedancije s vremenom. Nadalje, u Bodeovom dijagramu maksimum krivulje faznog kuta postiže se pri nižim frekvencijama i krivulja posjeduje dva maksimuma. Mjerenja su prekinuta nakon pet dana, pošto je došlo do promjene u izgledu ispitivanog uzorka bronce što je nepoželjno kod zaštite spomenika kulturne baštine.

Impedancijski spektri analizirani su upotrebom ekvivalentnog električnog kruga prikazanog na slici 21., dok su impedancijski parametri prikazani u tablici 6. Otpor zaštitnog filma raste s vremenom, dok su njegove vrijednosti slične onima kod uzorka tretiranog s nižom koncentracijom pri sobnoj temperaturi adsorpcije i sušenja. Sve skupa gledajući, vrijednosti otpora su manje nego kod uzoraka gdje je korišten etanol kao otapalo. Iz impedancijskih parametara može se zaključiti kako je etanol pogodnije otapalo pri formiranju zaštitnih filmova na površini bronce.

Vrijednosti polarizacijskog otpora nalaze se između vrijednosti otpora za 0,001 M HDPA i 0,01 M HDPA pri sobnoj temperaturi adsorpcije i sušenja (slika 28.)

Rezultati Tafelove metode ekstrapolacije prikazani na slici 29. i u tablici 7. pokazali su da je vrijednost gustoće struje korozije manja nego kod uzorka tretiranog s 0,001 M kiselinom pri povišenoj temperaturi, ali veća u odnosu na oba uzorka tretirana s 0,01 M.

5.5. Karakterizacija površine

Provedena je karakterizacija površine netretiranog i tretiranih uzoraka RG7 bronce prije i nakon tri tjedna izlaganja kiseloj kiši mjerenjem kontaktnog kuta goniometrom te su dobiveni rezultati prikazani na slikama 30-35., a vrijednosti kontaktnih kutova u tablicama 8 i 9. Iznosi kontaktnih kutova za netretirani uzorak prije i nakon tri tjedna izlaganja kiseloj kiši upućuju na hidrofilnost koja je posljedica polarnog ponašanja oksidnih prevlaka na njegovoj površini. Kontaktni kut za uzorak bronce tretiran s 0,01 M HDPA pri sobnoj temperaturi prije izlaganja kiseloj kiši iznosi $90,8^\circ \pm 2,4^\circ$ i upućuje na hidrofobnost koja je posljedica orijentacije molekula unutar formiranog monosloja. Naime, polarni dio molekule HDPA kiseline u monosloju orijentira se prema površini uzorka, a nepolarni dio tj. alkilni lanci prema okolišu. Međutim, nakon tri tjedna izlaganja kiseloj kiši vrijednost kontaktnog kuta je pala na vrijednost $47,9^\circ \pm 3,3^\circ$ te je površina uzorka bronce postala hidrofilna što se može uočiti i na slici 32. gdje se kapljica proteže duž površine. Ovaj gubitak hidrofobnosti objašnjava se smanjenom funkcionalnošću prvobitno formiranog SAM-a. Za uzorak tretiran istom koncentracijom HDPA kiseline, ali pri višoj temperaturi od 40°C , kontaktni kut se prije izlaganja kiseloj kiši nije mogao izmjeriti zato jer se na površini bronce formirao superhidrofobni sloj koji je posljedica kompaktnijeg slaganja molekula zbog povećane kinetike adsorpcije izazvane višom temperaturom. Nakon tri tjedna izlaganja uzorka kiseloj kiši, površina je postala hidrofilna i kontaktni kut je iznosio $50,0^\circ \pm 4,2^\circ$. Smanjenjem koncentracije HDPA kiseline na 0,001 M, superhidrofobnost je zadržana prije izlaganja uzorka kiseloj kiši i vrijednost kontaktnog kuta je $159,2^\circ \pm$

2,7°. Nakon tri tjedna izlaganja kiseloj kiši, površina također postaje hidrofilna što se vidi po iznosu kontaktnog kuta od $49,2^\circ \pm 1,3^\circ$. Nadalje, kod ispitivanja uzorka tretiranog istom koncentracijom HDPA kiseline, ali uz korištenje vode kao otapala, izmjerena vrijednost kontaktnog kuta prije izlaganja kiseloj kiši iznosi $139,3^\circ \pm 2,4^\circ$ što upućuje na hidrofobnost koja se zadržava i nakon tri tjedna izlaganja kiseloj kiši pri čemu vrijednost kontaktnog kuta iznosi $129,0^\circ \pm 2,5^\circ$. Nakon izlaganja kiseloj kiši, jedino je uzorak kod kojeg je adsorpcija išla iz vode ostao hidrofoban zbog hrapavosti njegove površine. Dakle, na površini ispitivanih uzoraka nastaju slojevi različite homogenosti i strukture i zato se prilikom provođenja mjerenja kontaktnih kutova dobivaju različiti iznosi.

Izgled površine netretiranog i tretiranog uzorka RG7 bronce ispitivan je optičkim mikroskopom pri uvećanju od 50x prije i nakon tri tjedna izlaganja uzorka kiseloj kiši i dobiveni rezultati su prikazani na slikama 36-40. Kod netretiranog uzorka, prvobitno se da se uočiti njegova metalna površina koja je nakon tretiranja u kiseloj kiši promijenila izgled i poprimila različita obojenja kao posljedica korozijskog djelovanja. Naime, na površini netretiranog uzorka uočena su ljubičasta i zelena područja, mjerenjem kontaktnih kutova utvrđeno je da su ljubičasta područja hidrofilnija od zelenih. Kod uzorka bronce tretiranog s 0,01 M HDPA pri sobnoj temperaturi, uočene su manje rupičaste deformacije na površini nakon izlaganja uzorka kiseloj kiši u odnosu na površinu koja nije bila izložena djelovanju kisele kiše. Prisutnost malih deformacija objašnjava se nehomogenošću formiranog SAM-a HDPA kiseline, ali se vidi znatno manja promjena izgleda površine u usporedbi s netretiranim uzorcima. Kod veće temperature formiranja monosloja od 40°C, dobivene slike optičkim mikroskopom ukazuju da nije došlo do promjene na površini uzorka nakon izlaganja otopini kisele kiše te je formirani film zadržao svoju homogenost i postignuta je zadovoljavajuća zaštita. Na slici 39. dobivenoj za uzorak tretiran s 0,001 M HDPA kiselinom uočene su promjene u izgledu nakon tretiranja u kiseloj kiši i one su veće u usporedbi s prethodno ispitivanim uzorkom veće koncentracije pa zato monosloj formiran kiselinom s manjom koncentracijom pruža nešto lošiju zaštitu površine. Za uzorak tretiran s 0,001 M HDPA kiselinom, ali kod kojeg je adsorpcija išla iz vode zamijećena

je značajnija promjena u izgledu površine, naime, nakon izlaganja kiseloj kiši površina poprima crvenkasti izgled što je posljedica korozije prisutnih supstrata i u ovom slučaju formirani SAM-ovi nemaju zaštitno djelovanje.

Osim optičkom mikroskopijom, površina uzorka je analizirana i pretražnom elektronskom mikroskopijom pri povećanju od 1000x. Dobiveni rezultati su prikazani na slikama 41-43. Na površini netretiranog uzorka bronce snimljene nakon tri tjedna izlaganja kiseloj kiši došlo je do značajnije degradacije u odnosu na neizloženi uzorak. S druge strane, tretiranjem uzorka s 0,01 M HDPA pri temperaturi od 40 °C prije izlaganja kiseloj kiši, vidljiva je homogenost novonastalog sloja koja se narušava nakon trotjednog izlaganja uzorka kiseloj kiši. Snimljen je uzorak tretiran i manjom koncentracijom HDPA (0,001 M) i na njemu je uočeno nešto veće narušavanje homogenosti formiranog SAM-a nakon izlaganja kiseloj kiši u odnosu na neizloženi uzorak te u usporedbi s uzorkom veće koncentracije. Pretražnom elektronskom mikroskopijom dobiven je bolji uvid u morfologiju površine te su potvrđeni rezultati dobiveni optičkim mikroskopom.

Provedena je i Fourierova transformacijska infracrvena spektroskopija za tretirani uzorak bronce s 0,01 M HDPA kiselinom te za tretirani uzorak bronce s 0,001 M HDPA kiselinom i dobiveni FTIR spektri prikazani su na slikama 44. i 45. FTIR analiza ima veliku važnost u karakterizaciji SAM-ova zato jer daje informacije o uređenosti filmova i o načinu vezanja organske molekule na površinu supstrata. Kod oba uzorka uočeni su karakteristični vrhovi za simetrične i asimetrične vibracije CH₂ skupine na 2913 cm⁻¹ za 0,01 M i 2918 cm⁻¹ za 0,001 M te na 2846 cm⁻¹ za 0,01 M i 2850 cm⁻¹ za 0,001 M HDPA kiselinu. Prema istraživanjima utvrđeno je da, ukoliko su vrijednosti $\nu(\text{CH}_2)_{\text{asim}} \leq 2918 \text{ cm}^{-1}$ te $\nu(\text{CH}_2)_{\text{sim}} \leq 2850 \text{ cm}^{-1}$ tj. ako su one bliske vrijednostima vrpce alkila u kristalnoj strukturi ($\nu(\text{CH}_2)_{\text{asim}} \approx 2914 - 2918 \text{ cm}^{-1}$), na površini je vezan uređen film. [40] Dakle, karakteristični vrhovi za CH₂ skupinu upućuju da je za površinu vezan uređeni film.

Tablica 10. Apsorpcijska područja uzorka bronce tretiranog HDPA kiselinom [40]

Skupina	Područje karakterističnih abpsorpcijskih vrhova (cm ⁻¹)	Apsorpcijski vrhovi uzorka tretiranog s 10 ⁻² M HDPA (cm ⁻¹)	Apsorpcijski vrhovi uzorka tretiranog s 10 ⁻³ M HDPA (cm ⁻¹)
P-O	1150 – 1000	1097	1095
P=O	1335 – 1150	-	-
P-O-H	950 – 900	-	-
-CH ₂ (sim)	≤ 2850	2846	2850
-CH ₂ (asim)	≤ 2918	2913	2918

Fosfonska funkcionalna skupina u svojoj strukturi sadrži tri kisikova atoma te je zbog toga fosfonskim kiselinama omogućen mono-, bi- i tridentatni način vezanja. Položaj i prisutnost skupina karakterističnih za fosfonske kiseline (P=O, P-O i P-O-H) upućuju na način vezanja molekula za površinu metala. Ukoliko su prisutne vrpce karakteristične za P-O i P=O vibracije, uz odsustvo P-O-H vibracija, to ukazuje na bidentatni način vezanja, odnosno s dva kisikova atoma, dok prisutnost sve tri vrpce upućuje na monodentatni način vezanja fosfonskih kiselina. Tridentatni način vezanja kiseline očituje se ako je prisutna samo vrpca karakteristična za vibraciju P-O veze. [40] Pošto je kod oba uzorka prisutna vrpca karakteristična samo za P-O vezu, to znači da su pukle obje O-H veze i dvostruka P=O veza te se zato fosfonska kiselina HDPA preko tri kisikova veže na površinu bronce, ovakav način vezanja naziva se tridentatni.

6. ZAKLJUČAK

Raznovrsni objekti kulturne baštine s broncom u većinskom udjelu sastava često su izloženi korozivnim okolišnim uvjetima koji ostavljaju razarajuće posljedice na njihovoj površini. Kako bi se na jednostavan, ali prije svega i ekološki prihvatljiv način osigurala bolja zaštita artefakata, provedena je modifikacija površine bronce formiranjem zaštitnih organskih filmova.

U ovom radu istraživana je mogućnost zaštite RG7 bronce s heksadecil - fosfonskom kiselinom. Filmovi ove kiseline pripremani su kod različitih eksperimentalni uvjeta (koncentracije, temperature, različit odabir otapala) te su svojstva površina modificiranih uzoraka uspoređivana s netretiranim uzorkom. Provedbom elektrokemijskih tehnika utvrđeno je da se na svim ispitivanim uzorcima uspješno formirao zaštitni površinski film. Međutim, u slučaju uzorka kod kojeg se adsorpcija odvijala iz vode dolazi do promjene u izgledu površine uslijed nakupljanja korozivskih produkata. Zbog toga voda, iako ekonomičnije i ekološki pogodnije otapalo, nije dobar medij za odvijanje adsorpcije tijekom formiranja monoslojeva, za razliku od etanola koji je pokazao zadovoljavajuće rezultate. Nadalje, usporedba rezultata dobivenih kod nastajanja filmova tretiranjem uzorka HDPA kiselinom pri sobnoj i pri povišenoj temperaturi od 40°C implicira da je povišena temperatura pogodniji uvjet nastanka zaštitnih filmova koji su u tom slučaju kompaktniji i homogeniji. Ovakvo ponašanje porastom temperature objašnjava se povećanjem kinetičke energije molekula čime one postaju pokretljivije po površini pa shodno tome nastaju uređeniji kemisorbirani filmovi. Utvrđeno je da je veća koncentracija HDPA kiseline od 0,01 M pogodnija za formiranje filmova u usporedbi s manjom koncentracijom od 0,001 M zato jer prisutnost više molekula omogućava njihovo gušće pakiranje po površini ispitivanog uzorka bronce. Korozivska zaštita bronce nije dugotrajna i nakon vremenskog perioda od tri tjedna izlaganja kiselj kiši njena učinkovitost se smanjuje. Metodama karakterizacije površine vizualno su potkrijepljeni prethodno navedeni

zaključci. Hidrofobnost svih modificiranih površina potvrđena je mjerenjem kontaktnog kuta vode pri čemu je utvrđeno da priprema filmova iz etanolnih otopina uz povišenu temperaturu rezultira nastankom superhidrofobnih filmova. Ipak, nakon tri tjedna kontinuiranog izlaganja uzoraka kiseloj kiši došlo je do smanjenja vrijednosti kontaktnog kuta te su svi uzorci, osim uzorka bronce tretiranog s vodenom otopinom 0,001 M HDPa postali hidrofilni. Analizom FTIR spektara za dva uzorka pri koncentraciji HDPa od 0,01 M i 0,001 M, karakteristični vrhovi ukazuju da je na površini bronce tridentatnim načinom vezanja uspješno vezan uređeni film.

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da se najbolja korozijska zaštita brončane površine postiže formiranjem samoorganizirajućeg monosloja pri povišenoj temperaturi iz 0,01 M HDPa etanolne otopine pri čemu nastaje superhidrofobni zaštitni film. Istraživanja u ovom radu provedena su uz kontinuiranu izloženost uzoraka korozivnoj otopini umjetne kisele kiše pri čemu je i nakon tri tjedna dobiveni film pružao djelotvornu zaštitu brončanoj podlozi, iako je došlo do smanjenja vrijednosti kontaktnog kuta vode.

7. ZAHVALE

Srdačno se zahvaljujemo našoj mentorici izv. prof. dr. sc. Heleni Otmačić Ćurković na ukazanom povjerenju i podršci tijekom izrade ovog rada. Prije svega, želimo joj se zahvaliti na brojnim stručnim savjetima i uputama bez kojih pisanje ovog rada ne bi bilo moguće.

Zahvaljujemo se na razumijevanju, strpljenju te uloženom vremenu i trudu.

Veliko hvala i Dajani Mikić, mag. appl. chem. na njejoj nesebičnoj pomoći, izuzetnoj susretljivosti te velikoj podršci prilikom izrade ovog rada. Hvala joj na pomoći prilikom izrade eksperimentalnog djela rada te prilikom snimanja eksperimentalnih rezultata. Također joj se beskrajno želimo zahvaliti na konstantnom angažmanu i podršci tijekom pisanja rada.

Zahvaljujemo se i Angeli Kapitanović, mag. ing. cheming. na pomoći prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada. Veliko hvala i ostalim djelatnicima Zavoda za elektrokemiju na suradnji i ugodnom boravku na Zavodu.

Osim toga, želimo se zahvaliti i našim obiteljima koje su nam tijekom cijelog studiranja pružale bezuvjetnu podršku i ljubav te uvijek vjerovala u naš uspjeh. Hvala i svim prijateljima na strpljenju i osloncu koji nam pružaju.

Hvala svima!

8. LITERATURA

- [1] Revie, R., W., Corrosion and corrosion control: An introduction to corrosion science and engineering, John Wiley & Sons, Washington DC, 2008., str. 1-6, 150-162, 191-193.
- [2] McCafferty, E., Introduction to corrosion science, Springer Science & Business Media, New York, 2010., str. 1-9, 318-323.
- [3] Ahmad, Z., Principles of corrosion engineering and corrosion control, Elsevier, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2006., str. 120-252., 479-502.
- [4] Murphy, T. P., R. Winston Revie Uhlig's Corrosion Handbook, John Wiley & Sons, 2000., Ottawa, Ontario, str 123-143., 1179.-1201.
- [5] Salas, B., V., Wiener, M., S., Corrosion Engineering: Principles and Practice, Corrosion Engineering, Science, and Technology The McGraw- Hill Companies, New York, 2009., str. 145-175.
- [6] Davis, Joseph R., Corrosion: Understanding the basics, Asm International, Ohio, 2000., str. 107-129.
- [7] Marcus, Philippe, Corrosion mechanisms in theory and practice, CRC press, Florida, 2011., str. 573-578.
- [8] Syed, S., Atmospheric corrosion of materials, *Emir. Journal for Eng. Res.*, **11** (2006) 1-24.
- [9] Collini, L., Copper Alloys – Early Applications and Current Performance – Enhancing Processes, Rijeka, 2012., str.4-30.
- [10] Stupnišek Lisac, E., Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Zagreb, 2007.,str. 24-27.

- [11] Gayle, M., Look, D.W., Waite J.G., Metals in America's historic buildings: uses and preservation treatments, Washington D.C., 1980., str. 27-30, 118-127.
- [12] <https://www.newworldencyclopedia.org/entry/Bronze> (pristup 21.04.)
- [13] Martinez S. ,Korozijska stabilnost materijala interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2020.
- [14] Knotková, D. and K. Kreislova, Atmospheric Corrosion And Conservation Of Copper And Bronze, u: Moncmanova, A., Enviromental deterioration of materials, Prag, 2007, str. 110-112,117-118, 130—131.
- [15] MacLeod, I. D., Bronze Disease : An Electrochemical Explanation. *ICCM Bulletin*, **7** (1981) 26 -26.
- [16] Rocca, E.,Mirambet, F., Corrosion inhibitors for metallic artefacts: temporary protection. *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts*, (2007) 308–334.
- [17] Otmačić Čurković, H., Konstrukcijski materijali i zaštita interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2019.
- [18] Deepak, P., Self Assembled Monolayers -A Review, *Int. J. ChemTech Res.*, **4** (2012) 258-265.
- [19] Telegdi J. Formation of Self-Assembled Anticorrosion Films on Different Metals, *Materials*, **13** (2020) 5089-5114.
- [20] Love, J. C., Estroff, L. A., Kriebel, J. K., Nuzzo, R. G., Whitesides, G. M., Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology, *Chem. Rev.*, **105** (2005) 1103–1170.
- [21] Chaki, N. K., Aslam, M., Sharma, J., & Vijayamohanan, K., Applications of self-assembled monolayers in materials chemistry, *J. Chem. Sci.*, **113** (2001) 659–670.

- [22] Ulman, A., Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chem. Rev.*, **96** (1996),1533–1554.
- [23] Badia, A., Lennox, R. B., Reven, L. A Dynamic View of Self-Assembled Monolayers. *Accounts of Chemical Research, Acc. Chem. Res.*, **33** (2000) 475–481.
- [24] Hotchkiss, P.J., The design, synthesis end use of phosphonic acids for the surface modification of metal oxides, Dissertation, Georgia Institute of Technology, (2008).
- [25] Sosa, M. D., Lombardo, G., Rojas, G., Oneto, M. E., Negri, R. M., D’Accorso, N. B., Superhydrophobic brass and bronze meshes based on electrochemical and chemical self-assembly of stearate, *Appl. Surf. Sci.*, **465** (2019) 116–124.
- [26] Mohamed, A. M. A., Abdullah, A. M., Younan, N. A., Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review, *Arabian J. Chem.*, **8** (2015) 749–765.
- [27] Ran, M., Zheng, W., Wang, H., Fabrication of superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review, *Mater. Sci. Technol.*, **35** (2019) 1-14.
- [28] Barati, Darband, G., Aliofkhazraei, M., Khorsand, S., Sokhanvar, S., Kaboli, A., Science and Engineering of Superhydrophobic Surfaces: Review of Corrosion Resistance, Chemical and Mechanical Stability. *Arabian J. Chem.*,**13** (2018) 1763-1802.
- [29] Cabrita, J.F., Vianal, A.S., Abrantes S.M., Copper protection by phosphonicacid self-assembled monolayers, *Corros. Prot. Mater.*, **29** (2010) 114-116.
- [30] Zhang, D., Wang, L., Qian, H., & Li, X., Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions, *J. Coat. Technol. Res.*, **13** (2015) 11–29.
- [31] Ebnesajjad, S., Surface and Material Characterization Techniques, u: Handbook of Adhesives and Surface Preparation, New York, 2011., str. 31–48

- [32] Decker, E. L., Frank, B., Suo, Y., Garoff, S., Physics of contact angle measurement, *Colloids Surf., A*, **156** (1999) 177–189.
- [33] Kwok, D., Y., Neumann, A., W., Contact angle measurement and contact angle interpretation, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **81** (1999) 169–172.
- [34] Zhang, S., Lin L., Ashok, K., Materials characterization techniques, CRC press, Florida, 2008., str 3-8.
- [35] Davidson, M., W., Abramowitz, M., Optical Microscopy, u: Encyclopedia of Imaging Science and Technology, John Wiley & Sons, New York, 2002., str. 1106-1141.
- [36] Vernon-Parry, K., D., Scanning electron microscopy: an introduction, *III-Vs Rev.*, **13** (2000) 40–42.
- [37] Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., Joy, D., Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM), u: Scanning Microscopy for Nanotechnology, Springer, New York, 2006. str. 1–22.
- [38] Mohamed, M., A., Jaafar, J., Ismail, A., F., Othman, M. H. D., Rahman, M., A., Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy., u: Membrane Characterization, Elsevier, Malezija, 2017. str. 3–8.
- [39] Berthomieu, C., Hienerwadel, R., Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy., *Photosynth. Res.*, **101** (2009) 157–170.
- [40] Raman, A., Dubey, M., Gouzman, I., Gawalt, E., S. Formation of self-assembled monolayers of alkyl phosphonic acid on the native oxide surface of SS316L, *Langmuir*, **22** (2006) 6469–6472.

9. ŽIVOTOPISI

Karla Hmelina

Rođena je 24. listopada, 1997. godine, u Zagrebu. Osnovnu školu „August Cesarec“ pohađala je u Krapini. Pohađala je prirodoslovno-matematičku gimnaziju u Krapini čijim završetkom upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Završnim radom na temu „N,N- ditriazolil- heteroaril supstituriani derivati anilina u koordiniranju iona metala“ pod mentorstvom izv. prof, dr. sc. Svjetlane Krištafor završila je preddiplomski studij „Kemijsko inženjerstvo“ 2019. godine. Stručnu praksu odradila je 2019. godine u tvrtki C.I.A.K. d.o.o. u Zaboku. U sklopu projekta CeSaR 2021. godine odraduje stručnu praksu na Zavodu za elektrokemiju. Trenutno je redovna studentica diplomskog studija Kemijsko inženjerstvo, modul Kemijske tehnologije i proizvodi. Poznavanje engleskog jezika u govoru i pismu te osnovno poznavanje njemačkog jezika. Vještine poznavanje rada u laboratoriju i rukovanja laboratorijskom opremom. U radu na računalu koristi Microsoft Office, te programske pakete Origin, Matlab, PSTrace, Python, ChemCAD.

Magdalena Eškinja

Rođena je 05. kolovoza, 1997. godine u Zadru. Osnovnu školu „ Sveti Filip i Jakov“ pohađala je u Sv.Filip i Jakovu. Nakon čega upisuje prirodoslovno-matematičku gimnaziju „ Franje Petrić“ (MIOC) u Zadru, te 2016. upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemijsko inženjerstvo. Prediplomski studij završava 2019. godine pod vodstvom izv.prof.dr.sc. Svjetlane Krištafor sa temom „Aromatski azidi i alkini kao reagensi za sintezu D- π -A kromofora s 1,2,3-triazolnom poveznicom“. Stručnu praksu odraduje 2019.godine u tvrtki „Ljekarne Švaljek“, Biograd na Moru. U sklopu projekta CeSaR 2021. godine odraduje i stručnu praksu na Zavodu za elektrokemiju. Trenutno je redovna studentica zadnje godine diplomskog studija Kemijsko inženjerstvo, modul Kemijske tehnologije i proizvodi. Poznavanje engleskog i njemačkog jezika u govoru i pismu. Vještine poznavanja rada u laboratoriju i rukovanja laboratorijskom opremom. U radu na računalu koristi Microsoft Office, te programske pakete Origin, Matlab, ChemCAD, PSTrace.

10. SAŽETAK

Razvoj metode za dobivanje superhidrofobnih filmova za zaštitu brončane kulturne baštine

Spomenici kulturne baštine izloženi su brojnim korozivnim čimbenicima vanjske atmosfere. Prilikom zaštite spomenika bitno je da se ne mijenja izgled i stanje površine metala. Stoga je važno pronaći efikasnu, a neinvazivnu tehniku zaštite brončanih materijala od atmosferske korozije. Zadnjih godina postoji veliki interes znanstvenika za primjenu superhidrofobnih filmova za zaštitu metala od korozije.

Cilj ovog rada je istražiti mogućnost zaštite brončanih skulptura od korozivnog djelovanja onečišćene urbane atmosfere formiranjem zaštitnih hidrofobnih filmova. U tu svrhu provedena je modifikacija površine bronce s heksadecil - fosfonskom kiselinom (HDPa) pri čemu nastaju samoorganizirajući monoslojevi visokog stupnja hidrofobnosti. Istražen je utjecaj temperature, primjenjenog otapala i koncentracije fosfonske kiseline na svojstva dobivenog sloja.

Zaštitno djelovanje formiranih superhidrofobnih filmova ispitano je i potvrđeno elektrokemijskim metodama: elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom, metodom Tafelove ekstrapolacije i linearnom polarizacijom. Karakterizacija površine bronce s formiranim hidrofobnim i superhidrofobnim filmovima provedena je upotrebom optičkog mikroskopa, pretražne elektronske mikroskopije, goniometrije i Fourierove transformacijske infracrvene spektroskopije. Analizom dobivenih rezultata ustvrđeno je da se najbolja korozijska zaštita brončane površine postiže formiranjem samoorganizirajućeg monosloja pri povišenoj temperaturi iz 0,01 M HDPa etanolne otopine pri čemu nastaje superhidrofobni film koji djelotvorno i dugotrajno štiti brončanu površinu.

Ključne riječi: *bronca, kulturna baština, korozija, samoorganizirajući monoslojevi, superhidrofobnost*

11. SUMMARY

Development of the method for formation of superhydrophobic films for bronze cultural heritage protection

Cultural heritage monuments are exposed to numerous corrosive agents from the atmosphere. When protecting monuments it's important to retain their appearance unchanged. Therefore, it's crucial to find effective, but non-invasive method to protect bronze materials from atmospheric corrosion. Recently, there is a significant interest in protecting materials by modifying surface with thin layers of superhydrophobic films.

The aim of this work was to examine the possibility to protect bronze sculptures from corrosive impact of polluted urban atmosphere by fabricating protective hydrophobic layers. Modification of bronze surface was conducted with long - chain hexadecylphosphonic acid by forming the self - assembled monolayers with high level of hydrophobicity on bronze surface.

The protective effect of the formed superhydrophobic films was examined and confirmed by electrochemical methods: electrochemical impedance spectroscopy, Tafel extrapolation method and linear polarization. Characterization of the bronze surface with formed hydrophobic and superhydrophobic films was performed by optical microscopy, scanning electron microscopy, goniometry, and Fourier transform infrared spectroscopy. The analysis of the obtained results showed that the best corrosion protection of the bronze surface is achieved by forming a self-assembled monolayer at an elevated temperature from 0,01 M HDPA ethanol solution, which creates a superhydrophobic film that provides effective and durable protection of the bronze surface.

Key words: *bronze, cultural heritage, corrosion, self - assembled monolayers,*

superhydrophobicity