

Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

**Istraživanje ekološki prihvatljivih premaza na vodenoj
bazi za zaštitu patinirane bronce**

Helena Bach-Rojecky, Lucija Volf

Zagreb, 2022.

*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
2021./2022.*

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



KRATICE I SIMBOLI

Kratice

12-a – 12-aminododecil fosfonska kiselina

12-dpa – (12-fosfonododecil)fosfonska kiselina

16-pa – 16-fosfonoheksadekanska kiselina

ATR – prigušena ukupna refleksija (engl. attenuated total reflectance)

BuMA – *tert*-butil metakrilat

CPE – konstantno fazni element (engl. constant phase element)

EIS – elektrokemijska impedancijska spektroskopija (engl. electrochemical impedance spectroscopy)

EMA – etil metakrilat

FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. Fourier-transform infrared spectroscopy)

HFIM – 1,1,1,3,3,3-heksafluoroisopropilmetakrilat

iBuMA – isobutil metakrilat

ITO – indij kositar oksid (engl. indium tin oxide)

MA – metil akrilat

MMA – metil metakrilat

PiBMA – poli(izobutil metakrilat)

PMMA – poli(metilmetakrilat)

SAM – samoorganizirajući monoslojevi (engl. self-assembled monolayer)

TFEM – 2,2,2-trifluorometilmetakrilat

VOCs – hlapljivi organski spojevi (engl. *volatile organic compounds*)

XFDM – 1H,1H,2H,2H-perfluorodecilmetakrilat

ZKE – zasićena kalomel elektroda

Simboli

E° – standardni elektrodni potencijal, V

f - frekvencija, Hz

n_1, n_2, n_3 – odstupanje od idealnog kapacitativnog ponašanja

Q_1 – kapacitet oksidnog sloja, F sⁿ cm⁻²

Q_2 – kapacitet premaza, F sⁿ cm⁻²

Q_3 – kapacitet dvosloja, F sⁿ cm⁻²

R_1 – otpor oksidnog sloja, Ω cm²

R_2 – otpor pora u premazu, Ω cm²

R_3 – otpor prijenosu naboja, Ω cm²

R_{el} – otpor elektrolita, Ω cm²

R_p – polarizacijski otpor, Ω cm²

t – vrijeme, dan

W – Warburgov koeficijent

Z_{imag} – imaginarna komponenta impedancije, Ω cm²

Z_{real} – realna komponenta impedancije, Ω cm²

ν - valni broj, cm⁻¹

θ - fazni kut, °

$|Z|$ - modul impedancije, Ω cm²

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA	2
3. OPĆI DIO	3
3.1. KOROZIJA MATERIJALA	3
3.1.1. Korozija	3
3.1.2. Korozija bakra i bronce	6
3.1.3. Patina	8
3.1.4. Umjetna patina	10
3.2. ZAŠTITA MATERIJALA OD KOROZIJE	10
3.2.1. Inhibitori korozije bronce	12
3.2.2. Premazi za zaštitu kulturne baštine	13
3.2.3. Samoorganizirajući monoslojevi	15
3.2.4. Fosfonske kiseline	16
3.2.4.1. (12-fosfonododecil)fosfonska kiselina	17
3.2.4.3. 16-fosfonoheksadekanska kiselina	18
4. MATERIJALI I METODE	19
4.1. MATERIJALI I PRIPREMA UZORKA	19
4.1.1. Uzorci Cu-Sn ₁₂ bronce	19
4.1.2. Patinacija	20
4.1.3. Nanošenje promotora adhezije	21
4.1.4. Nanošenje vodorazrjedivog premaza	21
4.2. METODE ISPITIVANJA	23
4.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	23
4.2.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	24
4.2.3. Ispitivanje adhezije	25
4.2.4. Mjerenje debljine premaza	26
5. REZULTATI	27
5.1. ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA DC I AC TEHNIKAMA	27
5.1.1. Rezultati metode linearne polarizacije	27
5.1.2. Rezultati metode elektrokemijske impedancijske spektroskopije	28

5.1.2.1. Patina	28
5.1.2.2. Premaz – 1 sloj	29
5.1.2.3. 12 dpa – 1 sloj premaza	30
5.1.2.4. 16 pa – 1 sloj premaza	31
5.1.2.5. Premaz – 3 sloja	32
5.1.2.6. 12 dpa – 3 sloja premaza	33
5.1.3. Model električnog ekvivalentnog kruga	34
5.2. FTIR SPEKTROSKOPIJA	36
5.3. ISPITIVANJE ADHEZIJE	37
5.4. MJERENJE DEBLJINE PREMAZA	38
6. RASPRAVA	39
7. ZAKLJUČCI	44
8. ZAHVALE	46
9. LITERATURA	47
10. SAŽETAK	51
11. SUMMARY	52

1.UVOD

Brončana umjetnička djela i kulturna baština podložni su korozijskim procesima koji dovode do promjene njihovog izgleda i stabilnosti. Oni su često prekriveni patinom, koja ima estetsku i/ili povijesnu vrijednost. Patina na brončanim skulpturama ne samo da štiti osnovni metal nego i poboljšava estetiku samog umjetničkog predmeta, stoga su razvijene mnoge metode za dobivanje umjetne patine.¹

Zbog sve značajnijeg onečišćenja atmosfere, povećava se brzina korozije kulturnih i povijesnih spomenika. Pod djelovanjem kisele kiše ili drugih oblika padalina, korozijski produkti mogu biti lako isprani ostavljajući za sobom oštećenja u bronci. To dovodi do gubitka izvorne patine i kiparskih detalja odnosno do gubitka estetske kvalitete umjetnine.² Zbog toga je nužna dodatna zaštita metalne podloge i patine. Posljednjih nekoliko godina, kemijskim inženjerima postavlja se izazov za pronalaskom ekološki i ekonomski prihvatljive korozijske zaštite u skladu sa zahtjevima konzervatorsko-restauratorske struke.

Za zaštitu brončanih umjetničkih djela od atmosferske korozije najčešće se koristi zaštitni premaz akrilna smola, Paraloid B-72, koji zadržava izvorni izgled skulpture, no pruža tek kratkotrajnu zaštitu i zahtijeva uporabu organskih otapala. Zadnjih nekoliko godina razvija se interes za primjenom premaza na vodenoj bazi kako bi se izbjegao problem hlapljenja organskih otapala i posljedičnog onečišćenje okoliša. Vodorazredivi akrilni premazi načelno pružaju slabiju zaštitu od premaza na bazi organskih otapala. Zbog toga je potrebno unaprijediti zaštitne sustave koji se temelje na vodorazredljivim premazima. Između ostalog, nužno je poboljšati adheziju između premaza i brončane površine kako bi se produljio vijek zaštite od korozije.³ Veliki potencijal za primjenu u ovom području imaju dugolančane organske molekule, tioli, silani i karboksilne kiseline koje formiraju samoorganizirajuće monoslojeve. Nedostaci silana i tiola je njihova oksidacija s vremenom i nestabilnost u biološkim i vodenim medijima, stoga su fosfonske kiseline obećavajuće zamjene. Zadnjih godina sve je veća upotreba fosfonskih kiselina za površinske modifikacije radi njihove sposobnosti stvaranja hidrolitičkih monoslojeva uslijed mogućnosti formiranja i do tri kovalentne veze na površini metalnih oksida.⁴

Kako su brončana umjetnička djela većinom prekrivena slojem patine, adhezija premaza i postignuta korozijska zaštita su obično slabije nego za голу metalnu površinu. Zbog toga zaštita ovakvih površina predstavlja dodatan izazov.

2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA

Opći cilj ovog rada je utvrditi mogu li izabrane fosfonske kiseline: (12-fosfonododecil)fosfonska kiselina, 12-aminododecil fosfonska kiselina i 16-fosfonoheksadekanska kiselina, poboljšati adheziju između vodorazrjedivog premaza i patinirane brončane površine kako bi se povećao stupanj zaštite i produljila njena trajnost.

Kako bi se istražila primjenjivost vodorazrjedivog akrilnog premaza u zaštiti patinirane brončane površine te mogućnost njenog poboljšanja primjenom dugolančanih fosfonskih kiselina bilo je potrebno:

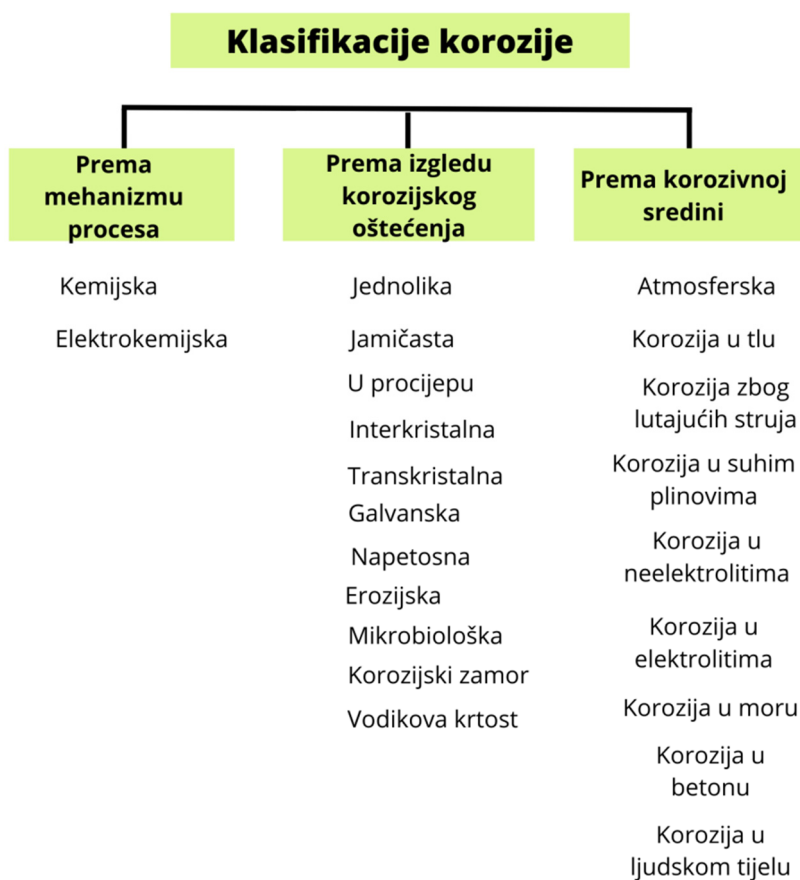
- Formirati umjetnu patinu na Cu-Sn12 bronci;
- Nanijeti (12-fosfonododecil)fosfonsku, 12-aminododecilfosfonsku i 16-fosfonoheksadekansku kiselinu na patinirane Cu-Sn12 elektrode;
- Nanijeti vodorazrjedivi premaz na patinirane i fosfonskim kiselinama tretirane Cu-Sn12 elektrode;
- Ispitati trajnost dobivene zaštite kemijskim i elektrokemijskim metodama.

3. OPĆI DIO

3.1. KOROZIJA MATERIJALA

3.1.1. Korozija

Prema EN ISO 8044:2020 korozija je fizikalno-kemijska interakcija između metalnog materijala i okoline koja rezultira promjenom svojstava metala, a koja može dovesti do značajnog oštećenja funkcije metala, okoliša ili tehničkog sustava koji oni čine.⁵



Slika 1. Prikaz klasifikacija korozijske na temelju mehanizma procesa, izgleda korozivnog oštećenja i korozivne sredine

Koroziju je moguće klasificirati na temelju mehanizma procesa, izgleda korozivnog oštećenja i korozivne sredine (slika 1). Prema mehanizmu djelovanja, korozija se dijeli na kemijsku i elektrokemijsku koroziju. Kemijska korozija metala je posljedica kemijske reakcije metala i okoliša, a odvija se u mediju u kojem nije prisutan elektrolit, prema zakonima kemijske kinetike heterogenih reakcija. Kemijsku koroziju je moguće prikazati jednačinom:



Elektrokemijska korozija odvija se u vodljivom mediju prema zakonima elektrokemijske kinetike. U elektrokemijskim korozijskim reakcijama sudjeluju najmanje dvije elektrokemijske parcijalne reakcije (anodna i katodna). Anodna reakcija oksidacije ima za posljedicu otapanje metala, što se može prikazati jednadžbom:



Katodna reakcija ovisi o mediju i najčešće dolazi do redukcije otopljenog kisika ili vodika i može se prikazati jednadžbom⁶:



Prema izgledu korozijskog oštećenja, koroziju možemo podijeliti na jednoliku koroziju, jamičastu koroziju, koroziju u procijepu, interkristalnu i transkristalnu koroziju, galvansku koroziju, napetosnu koroziju, erozijsku koroziju, mikrobiološku koroziju, korozijski zamor te vodikovu krtost.

Jednolika (ili opća) korozija je najjednostavniji oblik korozije i ravnomjerno zahvaća cijelu površinu metala. Jamičastu koroziju karakterizira vrlo lokalizirani gubitak metala. U ekstremnom slučaju, izgleda kao duboka, sićušna jama na inače nepromijenjenoj površini, čiji je nastanak povezan s narušavanjem zaštitnog filma na metalnoj površini. Korozija u procijepu je lokalizirani oblik korozije koja se javlja unutar ili u blizini uskih praznina ili otvora nastalih kontaktom metala s metalom ili metala s nemetalom. Ona je posljedica lokalnih razlika u koncentracijama kisika, pH vrijednosti elektrolita ili razlika u koncentracijama klorida. Interkristalna korozija predstavlja lokalizirani oblik korozije koja se odvija na granicama zrna metala ili legure. Do nje dolazi uslijed prisutnih precipitata i segregata. Transkristalna korozija jest mjestimična korozija koja se širi kroz zrna metalnog materijala. Najčešće nastaje u prisustvu kloridnih iona i sumporovodika. Galvanska korozija nastaje kada su dva različita metalna materijala električno povezana i stavljena u elektrolit, čime dolazi do stvaranja električnog potencijala. Što je razlika potencijala veća, to će pokretačka sila za otapanje manje plemenitog (električno negativnijeg) materijala biti jača. Napetosna korozija se definira kao korozija ubrzana djelovanjem naprežanja ili zaostalog naprežanja u metalnom materijalu.^{7,8}

Ona se odvija intergranularno ili transgranularno, okomito na smjer naprezanja, uz uvjete: (i) pogodno okruženje, (ii) vlačno naprezanje, (iii) osjetljivi metal, (iv) odgovarajuća temperatura i (v) pH vrijednost. Erozijska korozija nastaje zajedničkim djelovanjem korozije i erozije zbog protoka fluida. U većini metala i legura nastaje iznad kritične brzine strujanja fluida, a pojačava je prisutnost krutih čestica ili mjehurića. Mikrobiološka korozija je korozija nastala djelovanjem mikroorganizama u korozijskom sustavu. Metabolička aktivnost može izravno ili neizravno uzrokovati propadanje metala procesom korozije; ova aktivnost može: (i) stvoriti korozivno okruženje, (ii) formirati elektrolitičke ćelije na metalnoj površini, (iii) promijeniti otpornost površinskih filmova, (iv) utjecati na brzinu anodnih ili katodnih reakcija te (v) promijeniti sastav okoliša. Korozijski zamor je proces koji uključuje koroziju i izmjenično naprezanje metala te obično dovodi do raspucavanja metala, a karakterizira ga činjenica da ne zahtijeva nikakav specifičan korozijski okoliš. Vodikova krhkost je pojava smanjenja žilavosti ili rastezljivosti metalnog materijala kada je katodna reakcija redukcija vodika. Šteta koju uzrokuje vodikova krhkost može biti u obliku: (i) gubitka duktilnosti i vlačne čvrstoće, (ii) trajnog širenja defekata pri naprezanjima znatno ispod onih potrebnih mehanički kvar, (iii) unutarnjeg oštećenja zbog stvaranja kvara te (iv) makroskopskih oštećenja, kao što su unutarnje ljuštenje, mjehurići, pukotine i pucanje. Korozijski zamor predstavlja pucanje metala ili legure kombiniranim djelovanjem korozivne okoline i ponavljano ili fluktuirajućeg naprezanja. On napreduje transgranularno, tvoreći nerazgranate raspukline tupog vrha.^{7,8}

Prema korozivnim sredinama koroziju je moguće podijeliti na: (i) atmosfersku koroziju, (ii) koroziju u tlu, (iii) koroziju zbog lutajućih struja, (iv) koroziju u suhim plinovima, (v) koroziju u neelektrolitima i koroziju u elektrolitima, (vi) koroziju u moru, (vii) koroziju u betonu te (viii) koroziju u ljudskom tijelu.⁷

- (i) Atmosferska korozija je najrašireniji oblik korozije, degradacija materijala uzrokovana zrakom i onečišćujućim tvarima sadržanim u zraku. Može se precizno definirati kao elektrokemijski proces koji ovisi o prisutnosti elektrolita (kiša, rosa, vlaga ili otapanje snijega).⁹
- (ii) Korozija u tlu obuhvaća lokalne elektrokemijske procese potpomognute djelovanjem vodene faze na površini metala. Ona ovisi o: vrsti tla, sadržaju vlage u tlu, pristupu kisika iz atmosfere na metalnu površinu, biološkom i kemijskom sastavu tla, sadržaju topljivih iona te pH vrijednosti tla.⁷
- (iii) Korozija uslijed lutajućih struja se javlja na podzemnim objektima, cjevovodima ili spremnicima koji nisu zaštićeni katodnom zaštitom.⁷

- (iv) Korozija u suhim plinovima je vrsta visokotemperaturne korozije koja se javlja u dizelskim motorima, pećima, plinskim turbinama i drugim strojevima koji su u interakciji s vrućim plinom okruženim onečišćivačima.¹⁰
- (v) Kao koroziju u neelektrolitima možemo definirati kemijsku koroziju koja se odvija u nafti i raznim organskim otapalima, dok kao koroziju u elektrolitima definiramo elektrokemijsku koroziju koja se odvija u kiselinama, lužinama i otopinama soli.⁷
- (vi) Korozija u moru je elektrokemijska korozija koja se odvija u morskoj vodi kao elektrolitu. Čimbenici koji utječu na koroziju u moru su: (i) sadržaj kisika, (ii) biološka aktivnost, (iii) temperatura, (iv) salinitet te (v) pH vrijednost.¹¹
- (vii) Korozija u betonu je kemijsko, koloidno ili fizikalno-kemijsko propadanje i dezintegracija čvrstih betonskih komponenti i konstrukcija uslijed napada reaktivnih tekućina i plinova.¹²
- (viii) Korozija u ljudskom tijelu javlja se zbog primjene implantata, čija su osnovna svojstva biokompatibilnost, netoksičnost, mehanička otpornost i otpornost na koroziju. Do korozije može doći jer je ljudsko tijelo povoljni elektrolit, s temperaturom 37 °C i pH vrijednosti 5-7,4.^{7,13}

3.1.2. Korozija bakra i bronce

Bakar je poslije željeza vjerojatno tehnički najvažniji metal i s njime se svakodnevno susrećemo. Bakar se u prirodi nalazi i kao elementarna tvar, ali se pretežno javlja u obliku sulfidnih ruda, iz kojih se dobiva više od 80% bakra: halkopirit (CuFeS_2), halkozin (Cu_2S) i kovelin (CuS). Bakar je moguće pronaći i u obliku oksida kuprit (Cu_2O) te hidroksid karbonata malahit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) i azurit ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$). Bakar je na zraku stabilan, ali duljim stajanjem dobiva zelenu patinu čiji sastav ovisi o nečistoćama u atmosferi. Upotreba bakra zasniva se na njegovoj izvanrednoj električnoj i toplinskoj vodljivosti, otpornosti prema koroziji i dobrim mehaničkim osobinama.¹⁴

Kod bakra i njegovih legura prevladavajuća katodna reakcija je redukcija kisika čime nastaju hidroksidni ioni. Stoga je prisutnost kisika ili drugih oksidacijskih sredstava neophodna za pojavu korozije. Obzirom na standardne elektrodne potencijale ($E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = +0,337 \text{ V}$ i $E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^+) = +0,520 \text{ V}$), prilikom korozije bakra ne dolazi do razvijanja vodika, zbog čega ona spada u materijale korozijski otporne u neoksidirajućim kiselinama. Premaz od produkata korozije koji tvore takozvanu patinu složenog je sastava koji varira od mjesta do mjesta.⁸

Primarne komponente su općenito bakrov oksid i jedna ili više bazičnih bakrenih soli. U urbanoj atmosferi prevladava bazični sulfat, u morskoj atmosferi bazični klorid, dok je u ruralnim atmosferama primarni sastojak obično bazični sulfat.⁸

Najveći dio bakra proizvedenog u svijetu koristi se u elektroindustriji, dok se većina ostatka kombinira s drugim metalima kako bi se dobile legure. Važne serije legura u kojima je bakar glavni sastojak su mjed (bakar i cink), bronca (bakar i kositar) i nikal srebro (bakar, cink i nikal).¹⁵

Tablica 1. Prednosti i nedostaci bakra i njegovih legura¹⁶

Prednosti	Nedostaci
Visoka električna vodljivost	Visoka cijena
Visoka toplinska vodljivost	Vodljivost smanjena dodatkom malih količina drugih elemenata
Izvrсна duktilnost omogućuje lak rad	Visoke temperature lijevanja metala i njegovih legura
Širok raspon legura na bazi bakra, većina tipova ima dobru duktilnost i savitljivost u žarenom stanju i posebno su prikladne za oblikovanje cijevi, vruće oblikovanje, pređenje, duboko izvlačenje itd.	Visokotemperaturna svojstva metala nameću ograničenja na njegovu upotrebu.
Mehanička svojstva bakrene čvrstoće, otpornosti na puzanje i performansi zamora poboljšavaju se legiranjem	Reakcija bakra s kisikom zahtijeva mjere opreza kada temperature prijeđu 700°C
Dobra otpornost na koroziju na pitku vodu te na atmosferske i morske sredine; može se dodatno poboljšati legiranjem	Toksičnost; ne smije se koristiti u kontaktu s hranom
Širok raspon legura s posebnim svojstvima	
Mehanička i električna svojstva zadržana na kriogenim temperaturama	
Zavarljivost legura dobra odgovarajućim postupkom	
Nemagnetičnost, osim nekih Cu-Ni legura	

Bronca, legura tradicionalno sastavljena od bakra i kositra, je od iznimnog povijesnog interesa i još uvijek nalazi široku primjenu. Napravljena je 3000. godine prije Krista, iako je njena upotreba u artefaktima postala uobičajena tek mnogo kasnije. Udjeli bakra i kositra uvelike su varirali (od 67 do 95 % bakra), ali se u srednjem vijeku u Europi znalo da određeni omjeri daju specifična svojstva. Legura opisana u grčkom rukopisu iz 11. stoljeća u knjižnici Sv. Marka u Veneciji, navodi omjer od jedne funte bakra i dvije unce kositra (8 prema 1), što je otprilike onoliko koliko se u kasnijim vremenima koristilo za brončanu pušku. Bronca je tvrđa od bakra zbog legiranja tog metala s kositrom ili drugim metalima, također je i lakše topiva pa ju je i lakše lijevati.¹⁷

3.1.3. Patina

Patinu se može smatrati statičnom ili stabilizirajućom fazom u procesu starenja ili propadanja brončane kulturne baštine.¹⁸ Moderne artefakte na bazi bakra obično karakterizira prisutnost prirodne površinske patine, čiji sastav može biti složen i ovisi o nekoliko parametara, kao što su sastav legure, metalurške značajke i uvjeti okoline. Rast površinskih patina induciran je procesima razgradnje koji se odvijaju na površini metala, čime dolazi do formiranja reaktivnih spojeva kao što su oksidi, karbonati, kloridi, hidrokloridi, nitrati, sulfidi i sulfati.¹⁹

Kada su izloženi atmosferi, bakar i njegove legure stvaraju tanak sloj proizvoda korozije, koji se naziva patina. Patina na brončanoj skulpturi ne samo da štiti metalnu podlogu, već i poboljšava estetiku umjetničkih predmeta. Kako ranije, tako i danas, kvaliteta patina usko je povezana s načinom površinske obrade. Različite mehaničke metode pripreme površine mogu rezultirati dobivanjem patina različitog intenziteta i bogatstva boja. Obojene patine nastaju spontano na bakrenim legurama vrlo sporom kontroliranom korozijom bilo u prisutnosti vlage, ugljičnog dioksida i kisika ili u morskoj vodi. Boja ovisi o nastalim produktima korozije, koji dijelom ovise o leguri, a dijelom o okolišu. Za umjetnička djela, patiniranje se namjerno ubrzava toplinom. Patine također imaju i zaštitnu ulogu, ali mogu biti i neplemenite i uzrokovati destruktivne pojave na bronci, na njenoj površini ili unutar. Tako npr. prisutnost klorida u patini može prouzročiti „rak bronce“. Rak bronce je opasna vrsta korozije koja se brzo širi i destruktivna je za broncu.^{20,21}

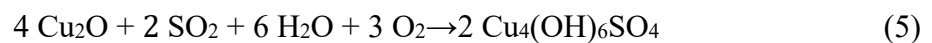
Primarne komponente patine su bakrov oksid i soli bakra, kao što su:

Bakrov sulfat: $\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$ (brohantit), $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ (antlerit)

Bakrov klorid: $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (paratakamit)

Bakrov karbonat: $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (malahit), $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{CO}_3$, $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ (azurit)

Bakrov sulfat se uglavnom javlja u urbanoj atmosferi, dok se bakrov klorid javlja u morskom okolišu. Osnovni sastojci produkta korozije su oksidi visoke zaštite: Cu_2O i CuO . Oni reagiraju s onečišćujućim tvarima iz okoliša i tvore soli:



Najčešći sastojak patina u urbanim sredinama je sulfatna sol $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ nazvana brohantit. Za stvaranje brohantita u patini potrebna su četiri sastojka: (i) bakreni ioni, (ii) vodeni sloj na bakrenoj podlozi, (iii) izvor sumpora i (iv) oksidans.

(i) Ioni bakra (Cu^{2+}): nastaju oksidacijom bakra sa SO_2 u atmosferi.

(ii) Vodeni sloj: Nekoliko monoslojeva vode može se adsorbirati na bakru pri umjerenom do visokoj vlažnosti čak i u odsutnosti oborina. Vodeni monoslojevi u rasponu od 5 nm do 10 nm mogu se formirati na čistom bakru izloženom 60-90 % relativne vlažnosti.

(iii) Sumpor: Oksidirani oblici sumpora prisutni su u bakrenim mineralima.

(iv) Oksidans: atmosferski plin ili produkt taloženja.⁹

Formiranje prirodnog zaštitnog sloja patine u različitim sredinama traje različito. Tako je za formiranje patine na morskom zraku potrebno otprilike 4 do 6 godine, u velikom gradu i industrijskoj atmosferi 5 do 8 godina, u normalnoj gradskoj atmosferi 8 do 12, dok je za čisti planinski zrak potrebno otprilike 30 godina kako bi se formirala patina.²²

3.1.4. Umjetna patina

Umjetnici često koriste patiniranje kao kreativni čin na poboljšanju površine bilo za boju, teksturu ili oboje, ali i estetsku dimenziju i umjetnički izraz. Sastav umjetne patine varira ovisno o elementima koji su reagirali i oni će odrediti boju patine. Izloženost kloridima dovodi do zelene boje, dok sumporni spojevi imaju tendenciju smeđeg obojenja. Za umjetnička djela, patiniranje se namjerno ubrzava toplinom. Boje se kreću od mat žute do tamno plave, crvene i raznih crnih, ponekad s površinskim sjajem, poboljšanim voskom za umjetnička djela izložena u zatvorenom prostoru.²³ Boje koje postižu umjetne patine ne ovise samo o tehnici, otopini i glavnim sastojcima legure, već i o malim količinama legirajućih elemenata ili onečišćenja. Nakon izlaganja atmosferi, sastav patina može se dodatno promijeniti zbog interakcija s vremenskim utjecajima kao što su zagađivači, kloridi i kišnica.²⁴ Postoje dvije vrste sinteze umjetne patine: kemijska sinteza, koja se najčešće koristi, i elektrokemijska sinteza koja se danas koristi samo u znanstvene svrhe.²³

3.2. ZAŠTITA MATERIJALA OD KOROZIJE

Materijale je moguće zaštititi od korozije na 4 načina: elektrokemijskom zaštitom (katodna i anodna), obradom korozijske sredine, prevlakama te pravilnim projektiranjem konstrukcije. Materijale je moguće zaštititi od korozije doradom korozijske sredine tako da se uklone aktivatori korozije iz agresivne sredine, odnosno da se uvedu inhibitori korozije u agresivnu kiselinu. Aktivatore korozije moguće je ukloniti na nekoliko načina: neutralizacijom kiselina u vodenim otopinama, uklanjanjem kisika iz vode, uklanjanjem soli iz vode ionskim izmjenjivačima, uklanjanjem vlage iz zraka, sniženjem relativne vlažnosti zraka povišenjem temperature i uklanjanjem čvrstih čestica.²⁵

Inhibitori korozije predstavljaju tvari koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala.⁸

Inhibitore korozije moguće je klasificirati na više načina, kao što je prikazano u tablici 2.

Tablica 2. Prikaz klasifikacije inhibitora

INHIBITORI	Prema sastavu i svojstvima Organski, anorganski, topljivi, netopljivi, alkalni, neutralni, hlapivi i nehlapivi
	Prema sigurnosti Sigurni i opasni
	Prema mehanizmu djelovanja anodni, katodni i mješoviti

Prema mehanizmu djelovanja, inhibitore možemo podijeliti na anodne, katodne i mješovite. Anodni inhibitori se obično koriste u gotovo neutralnim otopinama gdje nastaju slabo topljivi korozijski proizvodi, kao što su oksidi, hidroksidi ili soli. Oni tvore ili olakšavaju stvaranje pasivizirajućih filmova koji inhibiraju reakciju anodnog otapanja metala. Anodni inhibitori se često nazivaju pasivacijski inhibitori. Kada koncentracija anodnog inhibitora nije dovoljna, korozija se može ubrzati, a ne inhibirati. Kritična koncentracija iznad koje su inhibitori učinkoviti ovisi o prirodi i koncentraciji agresivnih iona. Odnosno, anodni inhibitori smanjuju brzinu korozije zbog smanjenja brzine prijelaza metalnih iona u otopinu ili zbog smanjenja anodne površine stvaranjem netopljivih zaštitnih filmova.^{8,26}

Katodni inhibitori kontroliraju koroziju smanjenjem stope redukcije (katodni otrovi) ili selektivnim taloženjem na katodnim područjima (katodni precipitatori). U gotovo neutralnim i alkalnim otopinama, anorganski anioni, kao što su fosfati, silikati i borati, tvore zaštitne filmove koji smanjuju brzinu katodne reakcije ograničavajući difuziju kisika na površinu metala. Katodni precipitatori povećavaju alkalnost na katodnim mjestima i talože netopive spojeve na površini metala.²⁶

Oko 80% inhibitora su organski spojevi koji se ne mogu posebno označiti kao anodni ili katodni i poznati su kao mješoviti inhibitori. Učinkovitost organskih inhibitora povezana je s mjerom u kojoj adsorbiraju i prekrivaju metalnu površinu. Adsorpcija ovisi o strukturi inhibitora, o površinskom naboju metala i o vrsti elektrolita. Mješoviti inhibitori štite metal na tri moguća načina: elektrostatskom adsorpcijom, kemisorpcijom i stvaranjem filma. Elektrostatska adsorpcija rezultat je elektrostatske privlačnosti između inhibitora i metalne površine. Kada je metalna površina pozitivno nabijena, adsorpcija negativno nabijenih (anionskih) inhibitora je olakšana.²⁶

Anioni, kao što su halogenidni ioni, u otopini se adsorbiraju na pozitivno nabijenu metalnu površinu, a organski kationi se potom adsorbiraju na dipolu. Elektrostatski adsorbirani inhibitori brzo djeluju, ali se također lako uklanjaju s površine. Povećanje temperature općenito olakšava desorpciju elektrostatski adsorbiranih molekula inhibitora. Najučinkovitiji inhibitori su oni koji kemijski adsorbiraju, proces koji uključuje dijeljenje naboja ili prijenos naboja između molekula inhibitora i metalne površine. Kemisorpcija se odvija sporije od elektrostatske adsorpcije, a kako temperatura raste, povećavaju se i adsorpcija i inhibicija. Molekule adsorbiranih inhibitora mogu se podvrgnuti površinskim reakcijama, stvarajući polimerne filmove. Zaštita od korozije značajno se povećava kako filmovi rastu iz gotovo dvodimenzionalnih adsorbiranih slojeva u trodimenzionalne filmove debljine do nekoliko desetaka nanometara. Inhibicija je učinkovita samo kada filmovi prijanjaju, nisu topljivi i sprječavaju pristup otopine metalu. Nastali zaštitni filmovi mogu biti nevodljivi (ponekad se nazivaju ohmskim inhibitorima jer povećavaju otpor kruga, čime inhibiraju proces korozije) ili provodni (samozacjeljujući filmovi).²⁶

3.2.1. Inhibitori korozije bronce

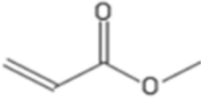
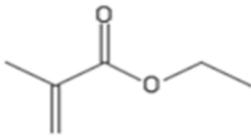
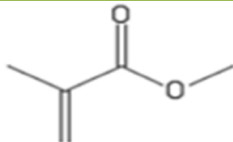
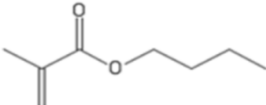
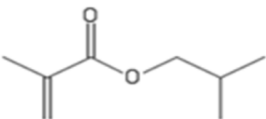
Iako je bronca stabilan metal otporan na koroziju, zbog sve većeg onečišćenja zraka potrebna je dodatna zaštita. Inhibitori korozije se često koriste za zaštitu metala od korozije. Benzotriazol je učinkovit inhibitor korozije za bakar i njegove legure sprječavajući nepoželjne površinske reakcije. Poznato je da pasivni sloj, koji se sastoji od kompleksa između bakra i benzotriazola, nastaje kada se bakar uroni u otopinu koja sadrži benzotriazol. Pasivni sloj je netopiv u vodenim i mnogim organskim otopinama. Iako se benzotriazol pokazao vrlo učinkovitim u zaštiti bakra i bronce od korozije, poznato je i da je kancerogen, otrovan za biljke i vodeni okoliš. Bakar i mnoge njegove legure otporni su na koroziju u prisutnosti organskih spojeva kao što su amini, aminokiseline, azoli, tiazoli, alkoholi itd. Druga vrsta spoja s azolnim tipom koji je dobio veliku pozornost je imidazol i njegovi spojevi. Imidazol je planarni, heterociklički aromatski organski spoj koji sadrži dva atoma dušika koji tvore peteročlani prsten. Imidazoli su povoljni kao inhibitori korozije zbog jakih zaštitnih svojstava, a prema benzotriazolu imaju prednost što su netoksični. Imidazoli su se pokazali kao učinkoviti inhibitori korozije u različitim medijima, kao što su: dušična kiselina, sumporna kiselina, klorovodična kiselina, natrijev klorid, natrijev hidroksid, kao i atmosferska korozija.²⁷

3.2.2. Premazi za zaštitu kulturne baštine

Umjetnička djela su ugrožena vanjskim čimbenicima poput temperature, relativne vlažnosti, svjetlosti ili reaktivnim spojevima u atmosferi te su u posljednjih nekoliko desetljeća razvijeni razni zaštitni premazi za očuvanje integriteta kulturne baštine i usporavanje korozivskih procesa. Premazi moraju zadovoljavati standarde konzervatorsko-restauratorske struke kao što je transparentnost, reverzibilnost, kompatibilnost s površinom, dugotrajan vijek, jednostavna sinteza, niska cijena održavanja i netoksičnost.

Komercijalno se akrilni i metakrilni premazi počinju koristiti 1960-ih godina, a jedno od najpoznatijih je Paraloid B72, koji se dobiva slobodno radikalskom polimerizacijom etil metakrilata (EMA) i metil akrilata (MA). Homo-metakrilni polimeri kao što su poli(metilmetakrilat) (PMMA) i poli(izobutil metakrilat) (PiBMA), poznati pod komercijalnim nazivom Paraloid B67, koriste se za zaštitu kamenih umjetničkih djela i fresaka.

Tablica 3. Polazni monomeri koji se koriste za izradu organskih akrilatnih premaza.

POLIMER	IUPAC ime	MOLEKULSKA STRUKTURA
MA	Metil akrilat	
EMA	Etil metakrilat	
MMA	Metil metakrilat	
BuMA	<i>tert</i> -Butil metakrilat	
iBuMA	Isobutil metakrilat	

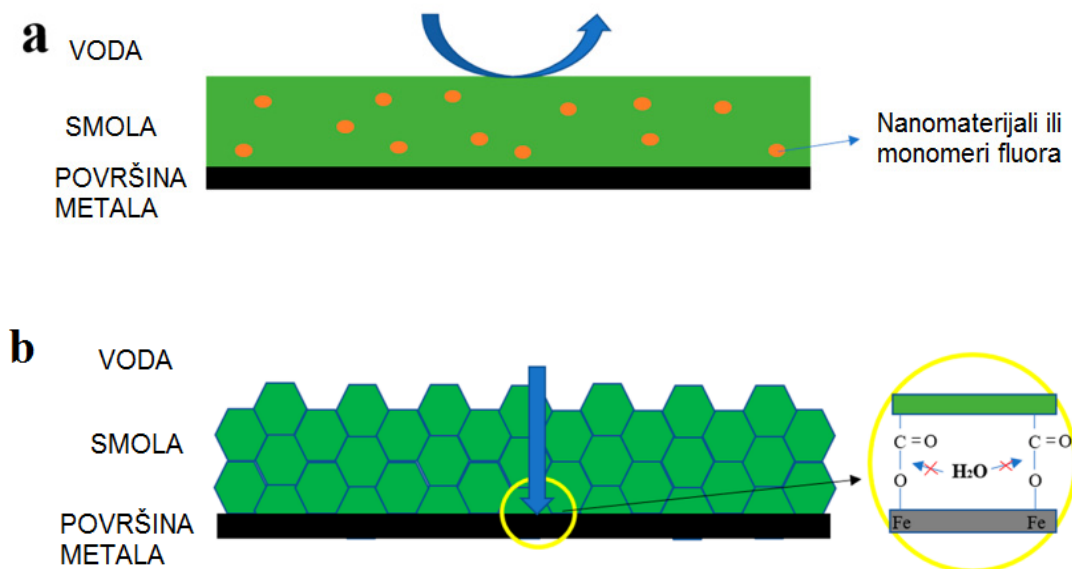
XFDM	1H,1H,2H,2H- Perfluorodecilmetakrilat	
HFIM	1,1,1,3,3,3- heksafluoroisopropilmetakrilat	
TFEM	2,2,2-trifluorometilmetakrilat	

Problem koji se javlja kod ovih komercijalnih zaštitnih premaza je stabilnost uzrokovana fotodegradacijom i toksična otapala koja su potrebna za njihovo uklanjanje. Fluorirani bočni lanci polimera mogu smanjiti površinsku energiju i dati veći kontaktni kut s molekulom vode te povećati foto-kemijsku stabilnost. Fizičke karakteristike i niska cijena ih i dalje čine vrlo često korištenim zaštitnim premazima.²⁸

Tradicionalni akrilni premazi uglavnom koriste organska otapala za smanjenje viskoznosti, no u skladu politike zaštite okoliša, strogo formulirani zakoni ograničavaju emisiju hlapljivih organskih spojeva (engl. *volatile organic compounds*, VOCs). Vodorazrjeđivi premazi bi mogli značajno smanjiti emisiju VOC-a te u procesu proizvodnje i transporta imaju svojstva nezapaljive i netoksične tekućine. Kako bi se akrilna smola dobro dispergirala u vodi, u procesu sinteze uvode se hidrofilne grupe, no posljedice su nizak sadržaj krutih tvari, slaba vodootpornost, loša otpornost na koroziju i kompaktnost itd.

Zaštita materijala od korozije akrilnim premazom odvija se kroz dva moguća mehanizma. Prvi je vanjsko blokiranje, koji može spriječiti prodiranje elektrolita do metala ojačavanjem akrilne matrice ili dodavanjem monomera fluora (slika 2a) koji poboljšavaju hidrofobnost. U procesu stvaranja filma premaza, neizbježno dolazi do makro ili mikro defekata koji omogućavaju da elektrolit proдре do metalne površine i tako uništi elektrostatsku interakciju između premaza i metala.²⁹

Drugi način je unutarnje presretanje na primjer fosfatnim grupama pomoću kojih se poboljšava adhezija premaza na metalnu površinu što može spriječiti daljnju difuziju korozivnih iona (slika 2b).²⁹

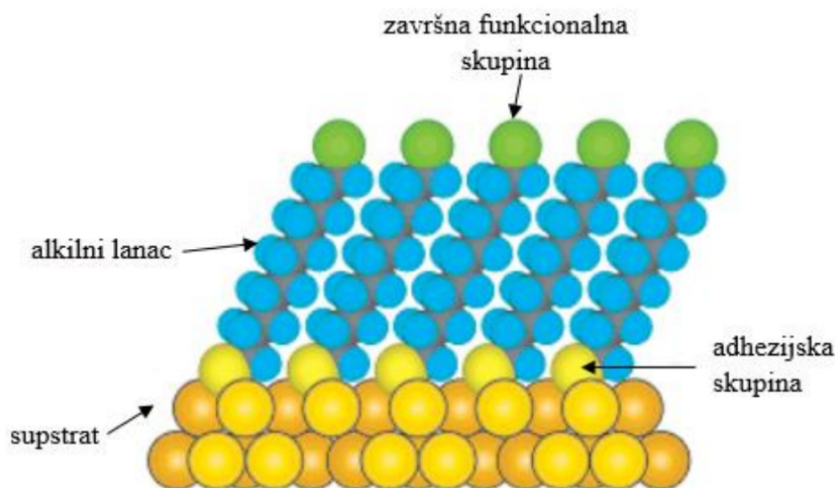


Slika 2. Grafički prikaz mehanizama zaštite metalne površine: a) vanjskim blokiranjem pomoću nanomaterijala ili monomera fluora ili b) unutarnjim presretanjem molekulama koje imaju sposobnost povećanja korozivne otpornosti i poboljšanja adhezije između metala i premaza²⁹

3.2.3. Samoorganizirajući monoslojevi

U novije vrijeme primjena samoorganizirajućih monoslojeva (engl. *Self assembled monolayer, SAM*) uvedena je kao potencijalno ekološki prihvatljivo rješenje za povećanje otpornosti metala i legura na koroziju. Organski spojevi koji imaju mogućnost formiranja uređenih samoorganizirajućih zaštitnih filmova sastoje se od adhezijske i završne skupine.⁴ O adhezijskoj skupini ovisi uređenost monosloja i jačina kemijske interakcije između adsorbiranih molekula alkilnih lanaca i supstrata. Završna funkcionalna skupina SAM-a određuje međufazna svojstva, odnosno hidrofobni/hidrofilni karakter površine, površinski naboj i reaktivnost.³⁰ Da bi se samoorganizirajući monoslojevi mogli formirati, organska komponenta mora imati afinitet prema površini supstrata. Neke od najčešće primjenjivanih SAM-ova su karboksilne kiseline na Al_2O_3 , Ag_2O , i staklu.

Fosfonske kiseline se mogu primjenjivati na dvo- ili trovalentnim metalnim oksidima, tioli na zlatu, srebru, platini ili na bakru, a alkosiloksani na Al_2O_3 , SiO_2 i staklu. U odnosu na druge metode modifikacije metalnih površina, prednost SAM-a je ta što su potrebne male količine organskih spojeva za prekrivanje površine metala, jednostavno se pripremaju te nastaju spontano kemisorpcijom molekula na čvrsti supstrat.⁴



Slika 3. Shematski prikaz SAM-a na površini supstrata²⁵

Nedostaci silana i tiola su njihova oksidacija s vremenom i nestabilnost u biološkim i vodenim medijima, stoga su fosfonske kiseline obećavajuće zamjene. Kako bi se postigla učinkovita zaštita od korozije, SAM-ovi bi trebali biti čvrsto vezani za površinu, gusti, pravilno orijentirani, i bez defekata, a za postizanje dugotrajnije zaštite nanose se višeslojni filmovi na metalnu površinu.³¹

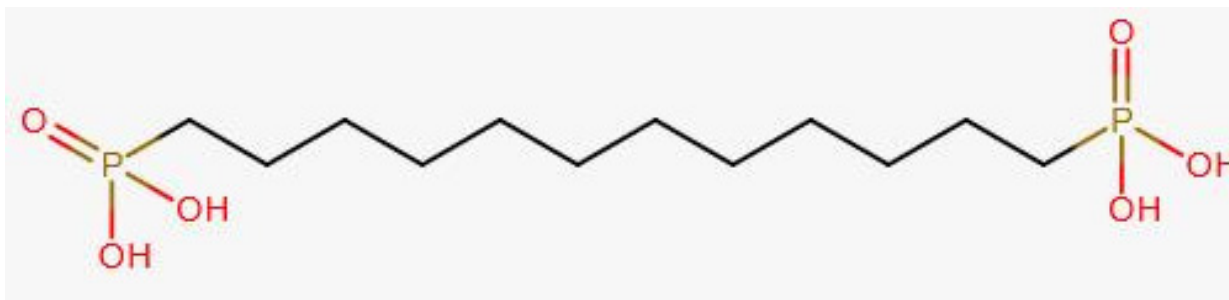
3.2.4. Fosfonske kiseline

Fosfonske kiseline ($\text{R-PO}(\text{OH})_2$) su oksokiseline koje sadrže fosforni atom u oksidacijskom stanju +5 koji je vezan kovalentnim vezama za dvije hidroksilne skupine i dvostrukom kovalentnom vezom za kisik. Sadrže i R skupinu, alkilni lanac/aromatski prsten, o kojem ovisi njihova topljivost. Rastom lanca R, povećava se molekularna masa te se tako mijenja i agregatno stanje. Fosfonska kiselina ($\text{H-PO}(\text{OH})_2$) je bez mirisa, obično su topljive u polarnim otapalima, poput dimetilsulfoksida, tetrahidrofurana i etanola. Fosfonske kiseline pripadaju skupini ekološki prihvatljivih organskih kiselina.³² Njihova primjena je različita: ligandi u organsko – anorganskim spojevima i hibridnim materijalima, aditivi u gnojivima, zubni adhezivi, a prirodno su pronađene u mnogim lipidima i bjelančevinama.³³

Zadnjih godina sve je veća upotreba fosfonskih kiselina za površinske modifikacije radi njihove sposobnosti stvaranja hidrolitičkih monoslojeva uslijed mogućnosti formiranja i do tri kovalentne veze na površini metalnih oksida te stabilnosti.³³

3.2.4.1. (12-fosfonododecil)fosfonska kiselina

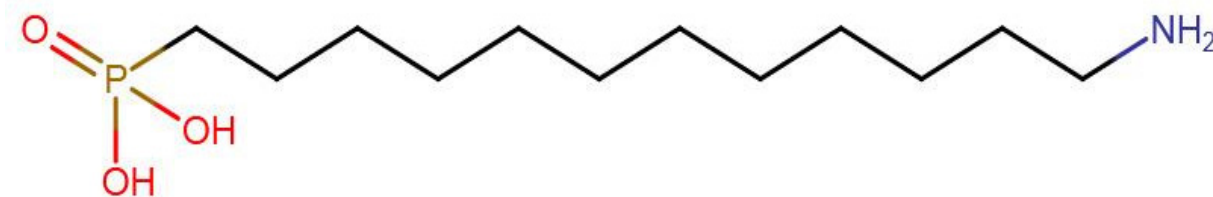
(12-fosfonododecil)fosfonska kiselina (engl. *(12-phosphonododecyl)phosphonic acid*), $C_{12}H_{28}O_6P_2$ dugolančana molekula koja ima sposobnost adsorpcije na veliki broj metalnih površina, formirajući pritom uređene monoslojeve. Sastoji se od dvije adhezijske skupine ($-PO_3H_2$) između kojih je alkilni lanac. Povezanost s metalnom površinom ostvaruje se formiranjem kemijske veze između fosfonske skupine i supstrata, van der Waalsovima interakcijama i vodikovim vezama.^{4,34}



Slika 4. Strukturna formula molekule (12-fosfonododecil)fosfonske kiseline

3.2.4.2. 12-aminododecilfosfonska kiselina

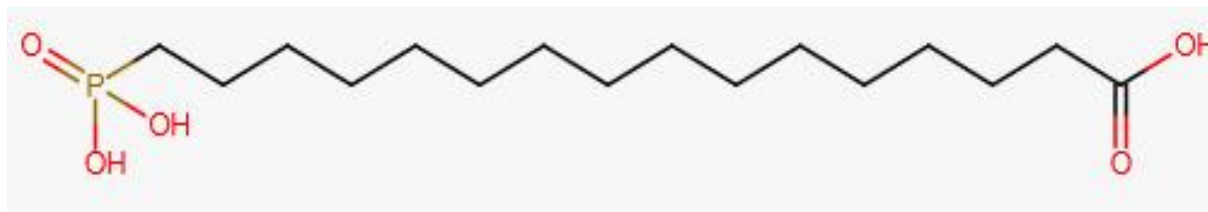
12-aminododecil fosfonska kiselina (engl. *12-aminododecylphosphonic acid*), $C_{12}H_{28}NO_3P$ je dugolančana molekula koja se sastoji od adhezijske skupine ($-PO_3H_2$), alkilnog lanca i završne skupine ($-NH_2$).³⁵



Slika 5. Strukturna formula molekule 12-aminododecil fosfonske kiseline

3.2.4.3. 16-fosfonoheksadekanska kiselina

16-fosfonoheksadekanska kiselina (engl. *16-phosphonohexadecanoic acid*), $C_{16}H_{33}O_5P$ je dugolančana molekula koja se sastoji od adhezijske skupine ($-PO_3H_2$), alkilnog lanca i završne skupine ($-COOH$). Kao i prethodne dvije kiseline, ima mogućnost formiranja samoorganizirajućih slojeva (SAMs) koji su robusni i stabilni u vodenim otopinama u širokom rasponu pH.³⁶



Slika 6. Strukturna formula molekule 16-fosfonoheksadekanske kiseline

Uređenost monoslojeva povećava se sa povećanjem duljine alkilnog lanca (od 8 do 18 C atoma), a Losego i sur. ustanovili su i da hrapavost površine uvelike utječe na lošiju uređenost monoslojeva fosfonskih kiselina na ITO površini.³⁷ Gawalt i sur. otkrili su da se prijanjanje i stabilnost SAM-ova poboljšava naknadnim termičkim žarenjem nakon nanošenja filma fosfonskih kiselina. Molekule fosfonskih kiseline se na nezagrijanom uzorku vežu samo vodikovim vezama za supstrat, dok su na zagrijanim uzorcima ostvarene jače interakcije (kovalentno vezivanje) između molekula fosfonskih grupa i supstrata.³⁸ Ustanovljeno je i da koncentracija adsorbata, otapalo, pH vrijednost i temperatura također imaju utjecaj na formiranje monoslojeva na različitim supstratima.³⁹

4. MATERIJALI I METODE

U ovom radu prikazana je mogućnost zaštite brončane patine korištenjem vodorazrjedivog premaza uz promotore adhezije (12-fosfonododecil)fosfonske kiseline (12-dpa), 12-aminododecil fosfonske kiseline (12-a) i 16-fosfonoheksadekanske kiseline (16-pa). U tu svrhu korištene su Cu-Sn12 elektrode na kojima je kemijski sintetizirana sulfidna patina. Ispitivanja zaštitnih svojstava patinirane bronce zaštićene vodorazrjedivim akrilatnim premazom, sa i bez promotora adhezije, provedena su u otopini koja simulira kiselu kišu u urbanoj i morskoj atmosferi tijekom 21 dana. Ta otopina pripravljena je miješanjem 0,2 g/L NaHCO₃, 0,2 g/L Na₂SO₄ i 0,2 g/L NaNO₃ te je zakiseljena s 0,5 M H₂SO₄ do pH 5. Zaštitna svojstva ispitana su elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS) i infracrvenom spektroskopijom (FTIR) Cu-Sn12 elektroda, određena je debljina premaza, a na Cu-Sn12 pločicama proveden je pull-off test adhezije kako bi se odredila čvrstoća veze između podloge i premaza.

4.1. MATERIJALI I PRIPREMA UZORKA

4.1.1. Uzorci Cu-Sn12 bronce

Istraživanja su provedena na Cu-Sn12 (mas %) bronci, a njen sastav je prikazan u tablici 4. Kao uzorci su korištene Cu-Sn12 elektrode površine 1,33 cm² (za elektrokemijska ispitivanja) i Cu-Sn12 pločice veličine 5 x 5 cm.

Tablica 4. Sastav Cu-Sn12 prikazan u masenim udjelima.

	Cu	Sn	Zn	Pb
Mas %	87,94	11,02	0,07	0,54

Uzorci Cu-Sn12 su polirani na uređaju Buehler MetaServ 250, brusnim papirima finoće 80, 800, 1200 i 2500, nakon čega su isprane redestiliranom vodom. Nakon mehaničke obrade uzorci su odmašćeni etanolom u ultrazvučnoj kupelji nakon čega su isprani vodovodnom vodom, a zatim redestiliranom vodom. Uzorci su sušeni 30 min na 80°C, a zatim je na njima kemijski sintetizirana sulfidna patina.

4.1.2. Patinacija

Vodena otopina za pripremu sulfidne patine dobivena je otapanjem 0,1g K_2S_n u 50 ml destilirane vode. Otopina se zagrijava na $80^\circ C$ te se svaki uzorak uranja u nju na 2 min (slika 7) i ostavlja sušiti 10 min. Stabilnost nastale patine provjerava se ispiranjem s redestiliranom vodom. Patinirani uzorci se ostavljaju stabilizirati na zraku, pri sobnoj temperaturi, 24 h (slika 8 i slika 9).



Slika 7. Prikaz procesa patinacije uranjem elektroda u pripremljenu vodenu otopinu



Slika 8. Patinirane Cu-Sn12 elektrode



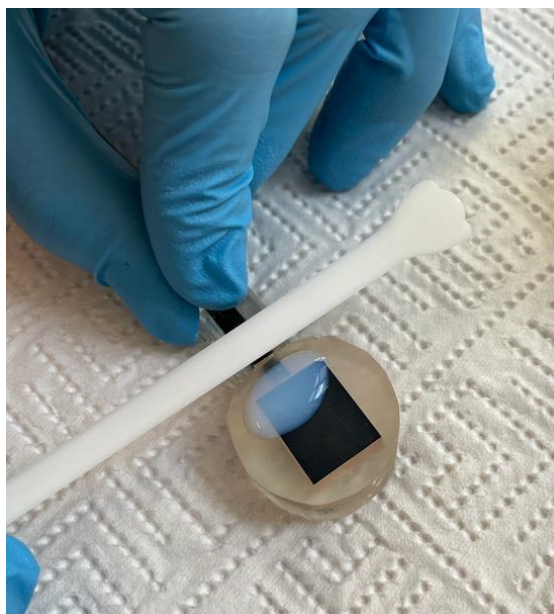
Slika 9. Patinirana Cu-Sn12 pločica

4.1.3. Nanošenje promotora adhezije

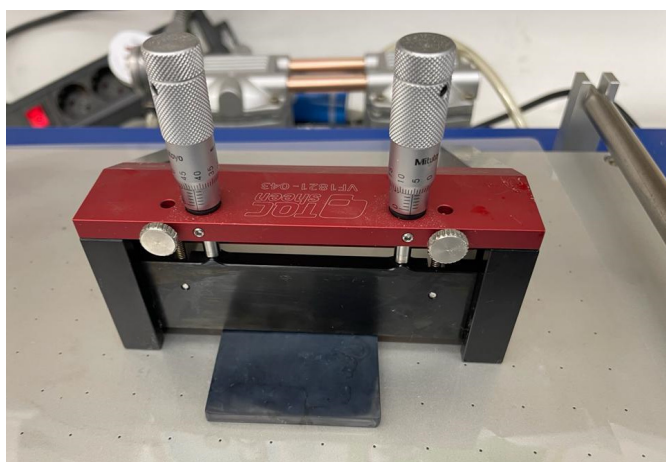
Pripremljene su tri otopine ispitivanih fosfonskih kiselina u 100 ml etanola, koncentracija: 10^{-4} mol dm^{-3} 12-aminododecil fosfonske kiseline, 10^{-4} mol dm^{-3} (12-fosfonododecil)fosfonske kiseline i 10^{-3} mol dm^{-3} 16-fosfonoheksadekanoične kiseline. Na nekoliko elektroda je kistom nanoseno 5 slojeva otopina kiselina, što tanje i jednoliko moguće. Između svakog nanošenja sloja, elektrode su ostavljene da se osuše 15 min na zraku. Nakon završetka nanošenja promotora adhezija, elektrode su sušene u peći 5 h na 80°C .

4.1.4. Nanošenje vodorazrjedivog premaza

Kao vodorazrjediv premaz je korišten komercijalni bezbojni vodorazrjedivi premaz⁴⁰ Aqualux, proizvođača Chromos svjetlost. Prije nanošenja 10 ml premaza pomiješano s 1,5 ml redestilirane vode. Premaz se na elektrode nanošen pomoću žličice (slika 10), što je tanje moguće, a na pločice se nanosio pomoću aplikatora (slika 11) tako da bude debljine 20 μm . Nakon nanošenja premaza uzorci su stavljeni u peć i sušeni 4 h na 40°C .



Slika 10. Aplikacija vodorazredivog premaza žličicom



Slika 11. Aplikator kojim je nanesen premaz na patinirane Cu-Sn12 pločice (*lijevo*) i uređaj za premazivanje tvrtke Gelon(*desno*)

4.2. METODE ISPITIVANJA

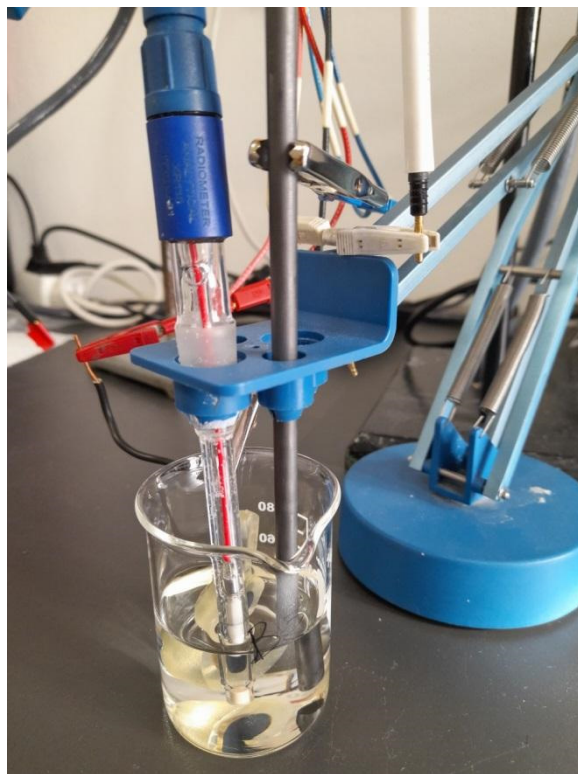
4.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (engl. Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) je nedestruktivna tehnika *in situ*, koja se primjenjuje za karakterizaciju različitih elektrokemijskih sustava. Ispitivanja korozije i pasivizacije metala i legura, ionskih i elektronskih vodljivosti materijala, zatim karakterizacija materijala uključivši kemijski modificirane materijale za elektrode u različitim elektrokemijskim uređajima (kao što su galvanski gorivni članci, elektrokemijski kondenzatori, kemijski senzori, biosenzori, itd.) kao i kontrola njihova rada, samo su neka područja u kojima se primjenjuje EIS.⁴¹

EIS tehnike koriste vrlo male amplitude pobude, često u području 5-10 mV, koje uzrokuju minimalne smetnje ispitivanog elektrokemijskog sustava, smanjujući pogreške nastale mjernom tehnikom. Glavna prednost EIS-a je predodžba elektrokemijske ćelije elektroničkim modelom. Međufazna granica elektroda/elektrolit, na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija, je analogna električnom krugu koji se sastoji od kombinacije otpora i kapaciteta. Tom analogijom moguće je elektrokemijski sustav okarakterizirati pomoću ekvivalentnog kruga. Numeričke vrijednosti elemenata kruga dobivaju se matematičkim usklađivanjem eksperimentalnih podataka s izabranim elementima ekvivalentnog kruga. Mjerenja EIS-om provode se u širokom rasponu frekvencija. Standardna mjerna tehnika se zasniva na pobudi izmjeničnog napona ili struje u širokom području frekvencija, a mjeri se strujni ili potencijalni odziv elektrokemijskog sustava. Analizom odziva signala na svakoj frekvenciji može se izračunati impedancija mjernog sustava. Većina elektrokemijskih sustava može se dobro opisati u području frekvencija od 1 mHz do 10 kHz. Impedancijski podaci su najčešće prikazani Nyquistovim i Bodeovim dijagramom.⁴²

Impedancijska svojstva Cu-Sn12 uzoraka uronjenih u otopinu kisele kiše (0,2 g/L NaHCO₃, 0,2 g/L Na₂SO₄ i 0,2 g/L NaNO₃ te je zakiseljena s 0,5 M H₂SO₄ do pH 5), ispitivana su u periodu 21 dana. U troelektrodnom sustavu (Slika 12) kao referentna elektroda je upotrebljavana zasićena kalomel elektroda (ZKE), kao protuelektroda grafitna, dok je kao radna elektroda upotrebljavana već navedena patinirana Cu-Sn12 elektroda sa prethodno nanesenim premazima. Elektrode se spajaju na potenciostat, električni uređaj pomoću kojeg se kontrolira električni napon.

Mjerenja su provedena pomoću uređaja *Bio-Logic SP-300*, pri potencijalu otvorenog kruga E_{oc} te u rasponu frekvencija od 100 kHz do 10 mHz s amplitudom 10 mV za elektrode bez premaza, 50 mV za elektrode s 1 slojem vodorazrjeđivog premaza i 100 mV za elektrode s 3 sloja vodorazrjeđivog premaza. Dobiveni rezultati analizirani su pomoću programa OriginLab i ZsimpWin.



Slika 12. Korišteni troelektrodni sustav

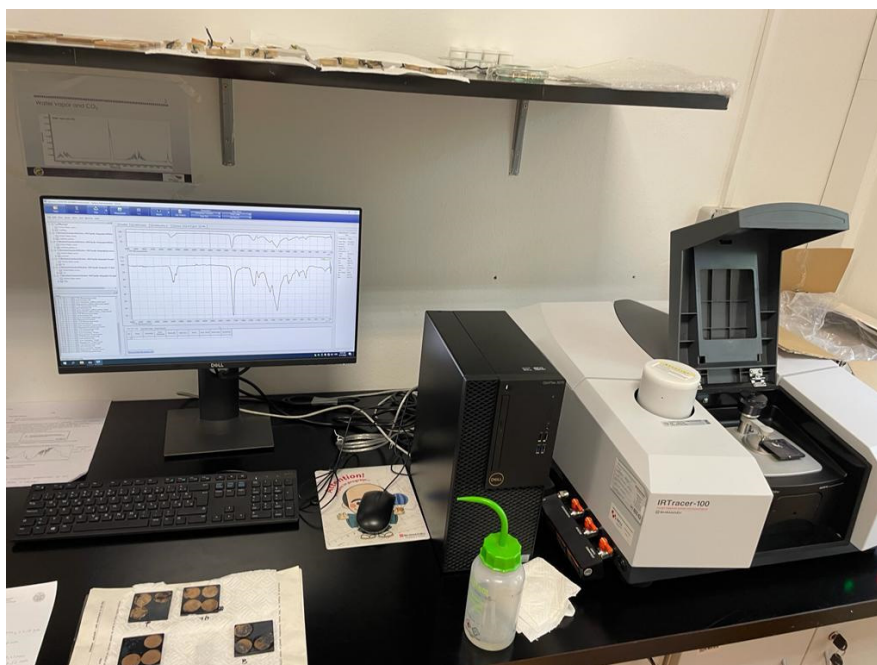
4.2.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) koristi se za identifikaciju organskih, anorganskih i polimernih materijala korištenjem infracrvene svjetlosti za skeniranje uzoraka. Promjene u karakterističnom uzorku apsorpcijskih vrpci jasno ukazuju na promjenu sastava materijala. FTIR je koristan u identificiranju i karakterizaciji nepoznatih materijala, otkrivanju onečišćenja u materijalu, pronalaženju aditiva i identificiranju razgradnje i oksidacije. Infracrveno zračenje od oko $10\,000\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ šalje se kroz uzorak pri čemu se dio zračenja apsorbira, a dio zračenja prolazi kroz uzorak. Apsorbirano zračenje uzorak pretvara u vibracijsku ili rotacijsku energiju.⁴³

Rezultirajući signal dobiven na detektoru je spektar općenito od 4000 do 400 cm^{-1} , koji predstavlja molekularni „otisak prsta“ uzorka. Svaka molekula ima jedinstveni „otisak prsta“, što FTIR čini neprocjenjivim alatom za kemijsku identifikaciju.⁴³

Kombinacija FTIR spektroskopije s elektrokemijom nudi uvid u molekularne promjene i proces reakcije proučavanih molekula uz elektrokemijski odgovor eksperimenta. Pomoću FTIR-a moguće je ispitivanje elektrolita ili površina elektroda.⁴⁴

FTIR mjerenja provedena su pomoću ATR modula, korištenjem spektrometra IRTracer-100 tvrtke Shimadzu (slika 13), s rasponom skeniranja od 4000 do 650 cm^{-1} , s rezolucijom od 0,25 cm^{-1} i prosjekom od 20 skeniranja.



Slika 13. Spektrometar IRTracer-100

4.2.3. Ispitivanje adhezije

Ispitivanje adhezije koristi se za određivanje čvrstoće veze između podloge i premaza, odnosno između različitih slojeva premaza. Od velikih građevinskih konstrukcija do najmanjih kućanskih aparata, većina proizvoda ima zaštitni ili kozmetički premaz. Ispitivanje adhezije premaza pomaže u otkrivanju oštećenja premaza, te daje bitne informacije prilikom formulacije premaza. Zato je ispitivanje adhezije bitno kako bi se smanjio rizik od lošeg prijanjanja.⁴⁵

Metode ispitivanja adhezije uključuju: test urezivanjem, test struganjem i pull-off test. Pull-off test provodi se lijepljenjem cilindra na ispitni materijal i povlačenjem čunjića pomoću stroja. Mjeri se sila potrebna da bi se čunjić uklonio.⁴⁶

Na Cu-Sn12 pločicu nalijepljena su tri čunjića te je proveden pull-off test pomoću uređaja PosiTest® AT, tvrtke DeFelsko (Slika 14). Dobivena je vrijednost potrebne sile po površini (u MPa) kako bi se čunjić uklonio.



Slika 14. Prikaz čunjića nalijepljenih na Cu-Sn12 pločice (*lijevo*) i provedba pull-off testa pomoću uređaja PosiTest® AT (*desno*)

4.2.4. Mjerenje debljine premaza

Za određivanje debljine premaza korišten je uređaj za mjerenje debljine premaza kod neferomagnetskih materijala, PosiTector 600, DeFelsko. Napravljeno je više paralelnih mjerenja i prikazana je prosječna vrijednost.

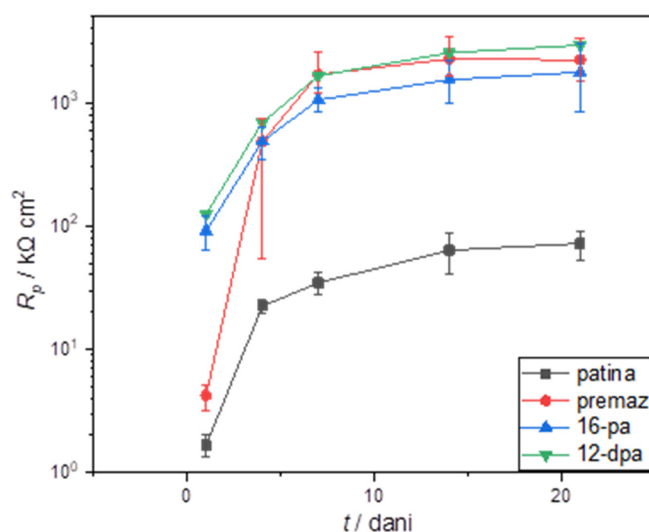
5. REZULTATI

Kako bi se odredila djelotvornost promotora adhezije, samoorganizirajućih monoslojeva triju fosfonskih kiselina, na korozivsku zaštitu patinirane bronce ispitani su: uzorci bronce na kojima je formirana sulfidna patina (patina), uzorci bronce sa formiranom sulfidnom patinom na koje se direktno nanosio sloj vodorazrjedivog premaza (premaz) i uzorci bronce sa slojem kiseline između formirane sulfidne patine i nanesenog premaza (12-dpa, 12-a i 16-pa). Ispitivanja su provedena uz nanošenje tanjeg (1 sloj) ili debljeg (3 sloja) premaza kako bi se utvrdio utjecaj debljine premaza na dobivene rezultate. Površinska svojstva navedenih uzoraka ispitana su: linearnom polarizacijom, elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS), infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR), pull-off testom i mjerenjem debljine premaza. Ispitivanja su provedena na po minimalno tri uzorka /mjerna područja. U slučaju rezultata EIS i FTIR spektroskopije prikazani su rezultati za reprezentativni uzorak.

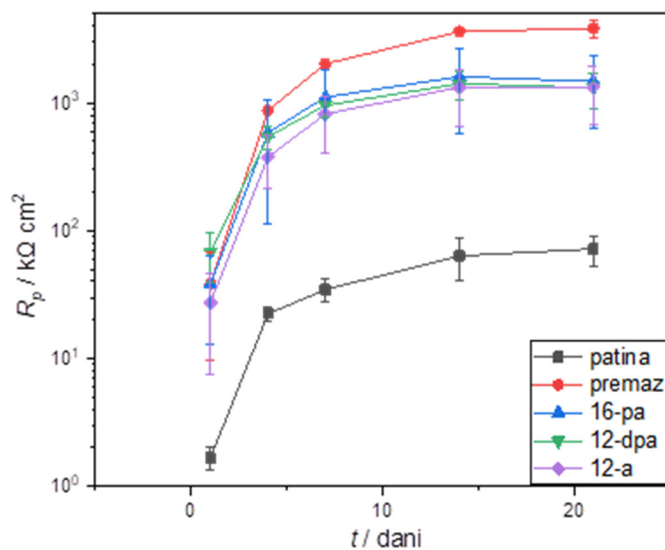
5.1. ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA DC I AC TEHNIKAMA

5.1.1. Rezultati metode linearne polarizacije

Uspoređivana je korozivska otpornost patine, premaza i fosfonskih kiselina (12-dpa, 12-a i 16-pa) sa nanesenim 1 slojem akrilnog premaza (slika 15) i 3 sloja akrilnog premaza (slika 16).



Slika 15. Logaritamska ovisnost polarizacijskog otpora R_p o vremenu t za nezaštićenu sulfidnu patinu, 1 sloj premaza, 1 sloj premaza + 16-pa i 1 sloj premaza + 12-dpa u otopini kisele kiše

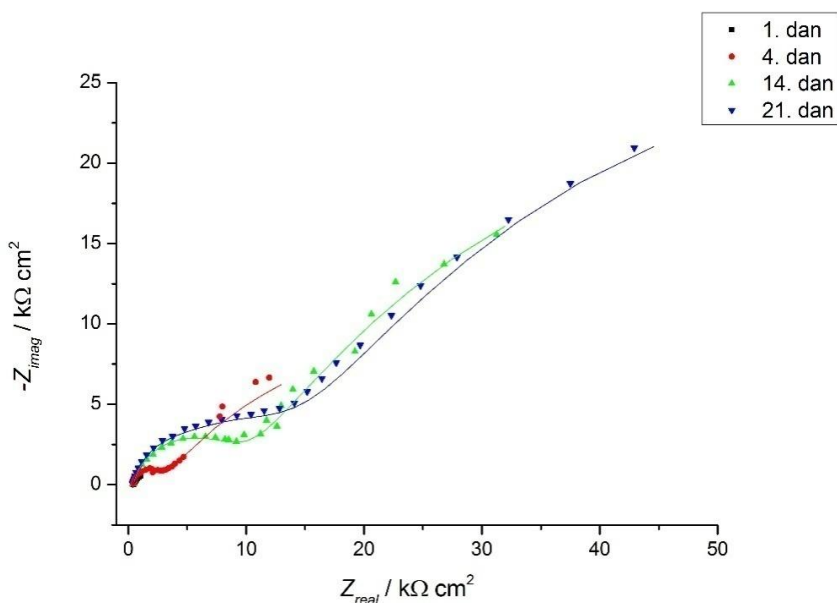


Slika 16. Logaritamska ovisnost polarizacijskog otpora R_p o vremenu t za nezaštićenu sulfidnu patinu, 3 sloja premaza, 3 sloja premaza + 16-pa, 3 sloja premaza + 12-dpa i 3 sloja premaza + 12-a u otopini kisele kiše

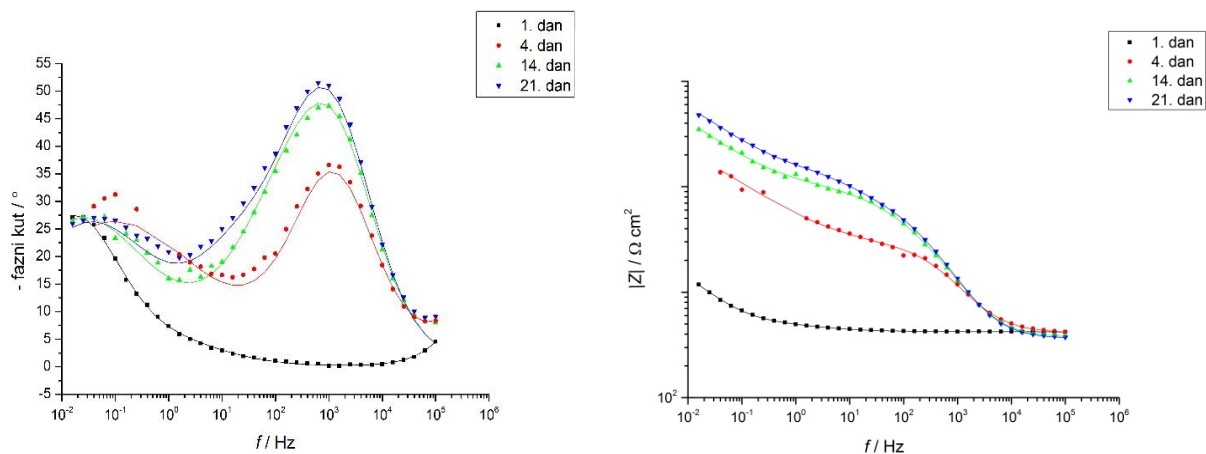
5.1.2. Rezultati metode elektrokemijske impedancijske spektroskopije

Zaštitna svojstva pripremljenih uzoraka ispitani u EIS metodom te su u daljnjoj obradi analizirani pomoću modela električnih ekvivalentnih krugova.

5.1.2.1. Patina

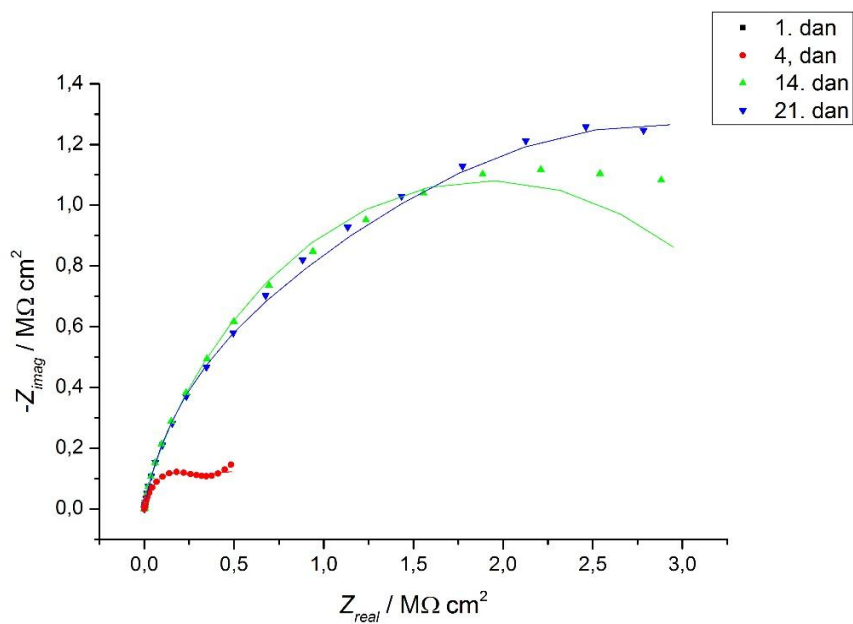


Slika 17. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za patinu (simboli –eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

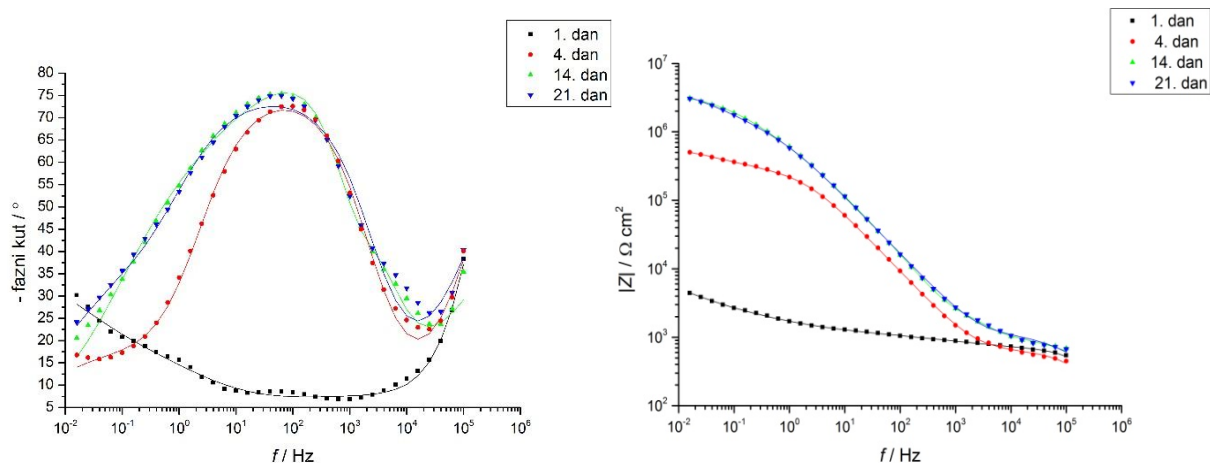


Slika 18. Bodeovi dijagrami impedancijskih krivulja za patinu (simboli –eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

5.1.2.2. Premaz – 1 sloj

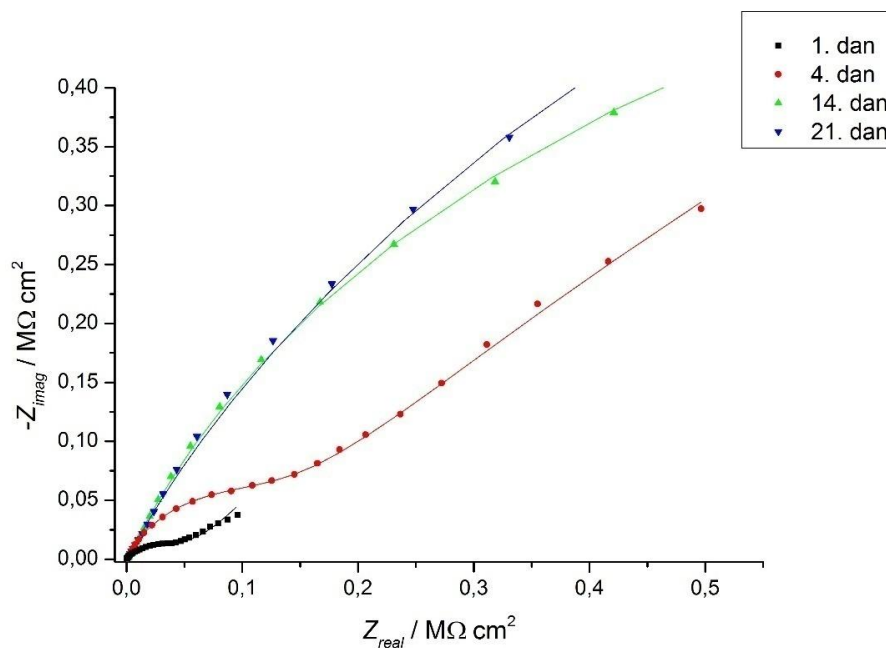


Slika 19. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za 1 sloj premaza (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

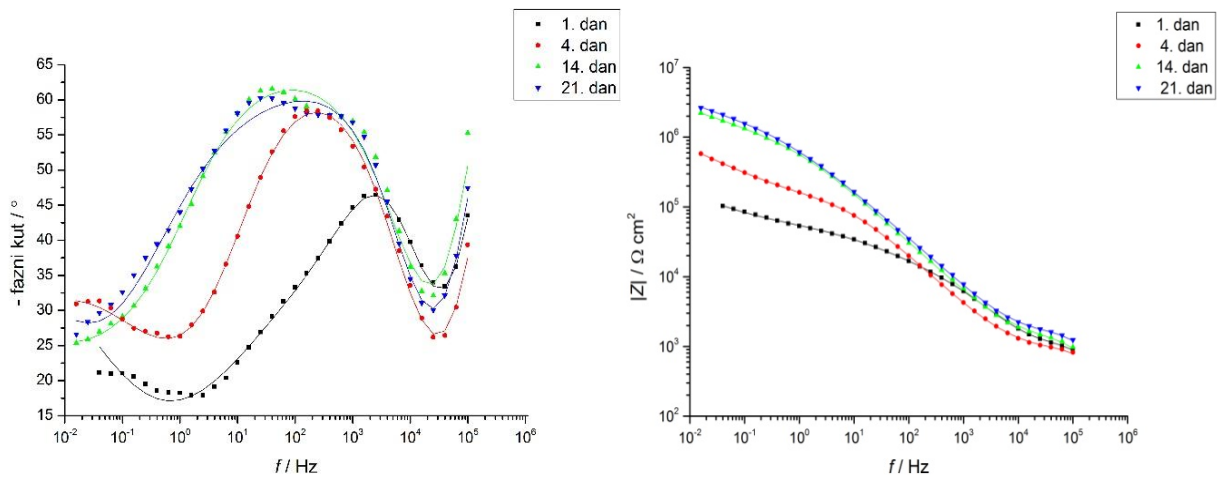


Slika 20. Bodeovi dijagrami impedancijskih krivulja za 1 sloj premaza (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

5.1.2.3. 12 dpa – 1 sloj premaza

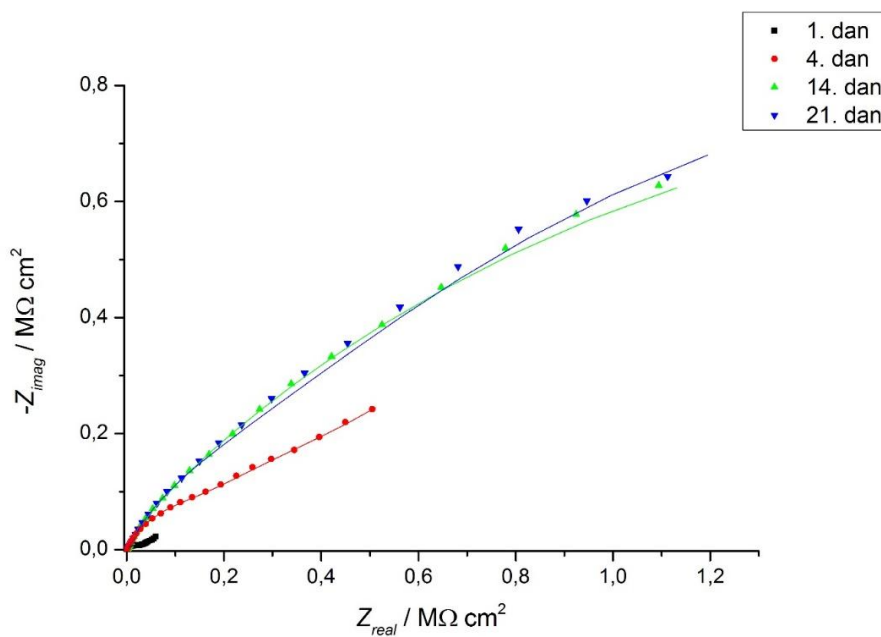


Slika 21. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za 12 dpa–1 sloj premaza (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

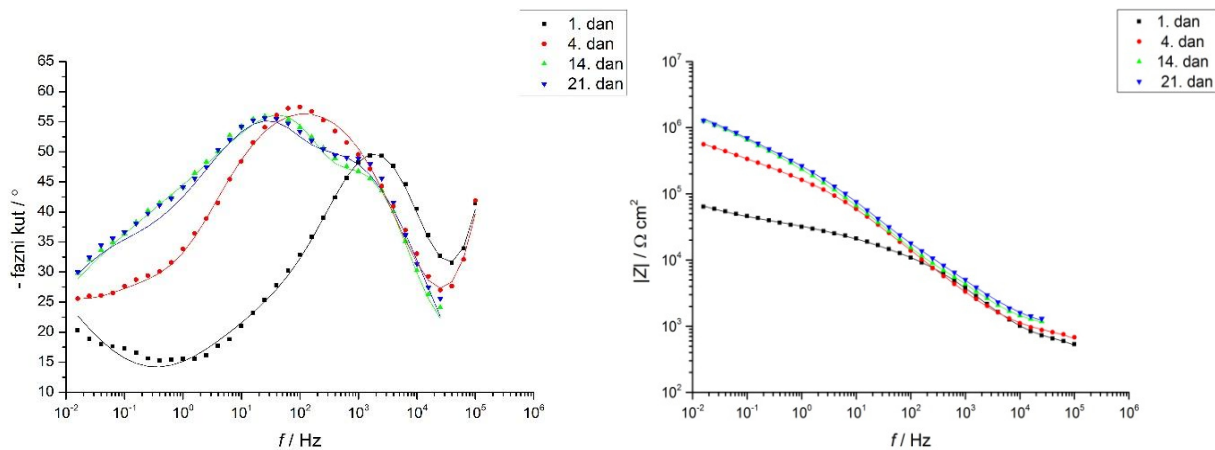


Slika 22. Bodeovi dijagrami impedancijskih krivulja za 12 dpa - 1 sloj premaza (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

5.1.2.4. 16 pa – 1 sloj premaza

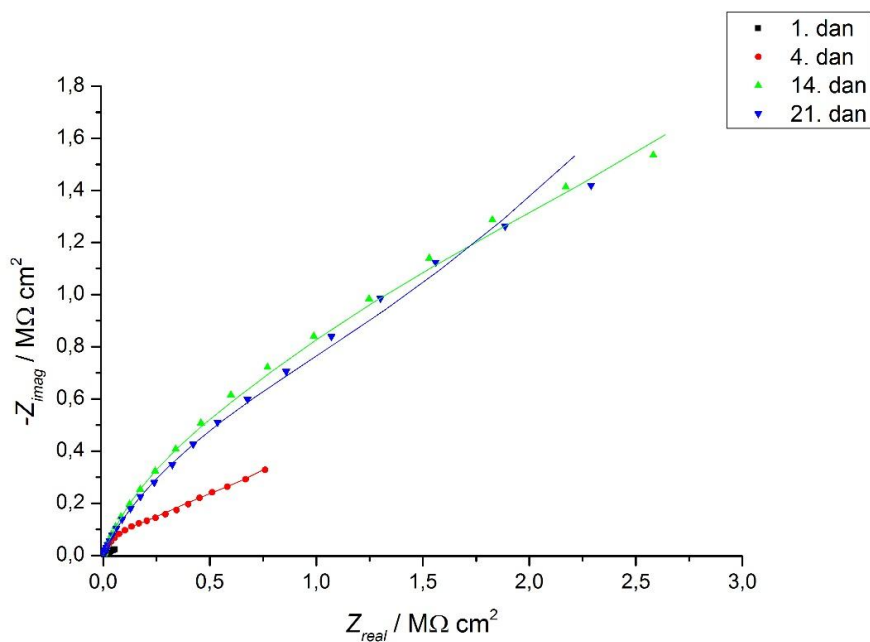


Slika 23. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za 16 pa – 1 sloj premaza (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

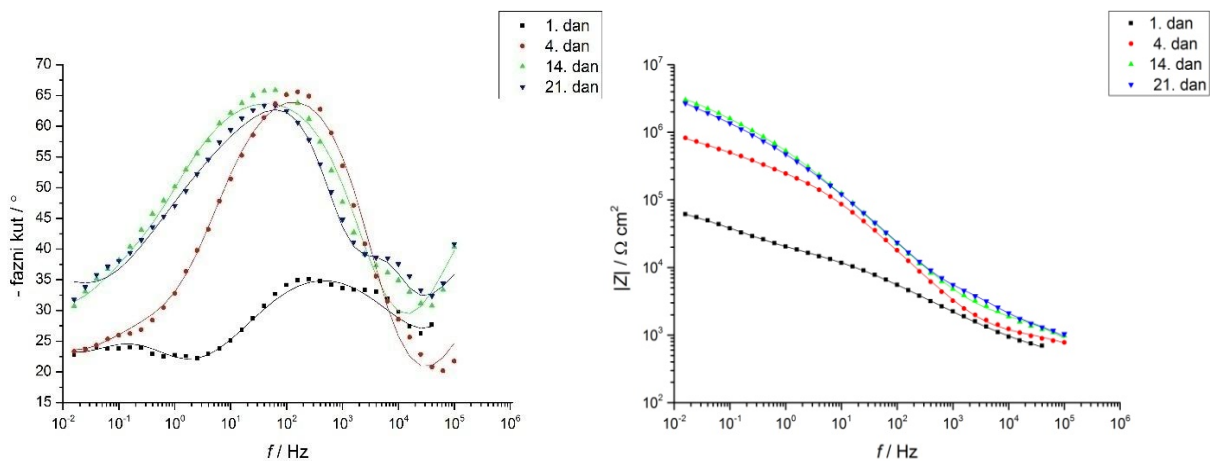


Slika 24. Bodeovi dijagrami impedancijskih krivulja za 16 pa - 1 sloj premaza (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

5.1.2.5. Premaz – 3 sloja

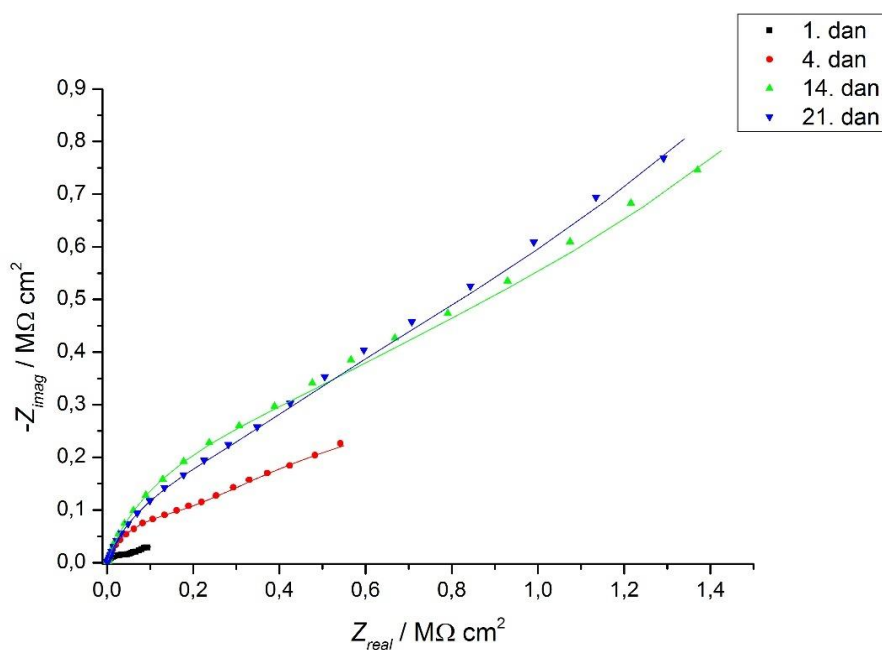


Slika 25. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za 3 sloja premaza (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

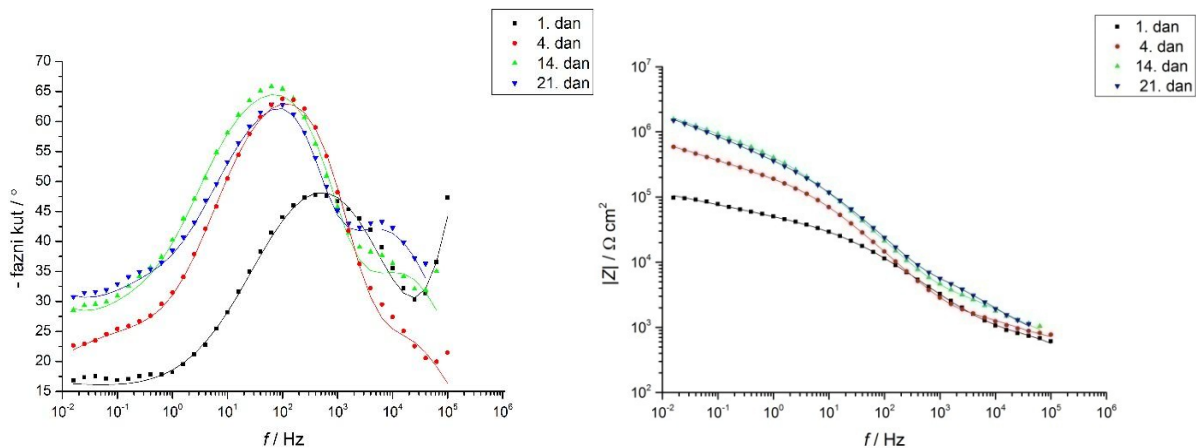


Slika 26. Bodeovi dijagrami impedancijskih krivulja za 3 sloja premaza (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

5.1.2.6. 12 dpa – 3 sloja premaza



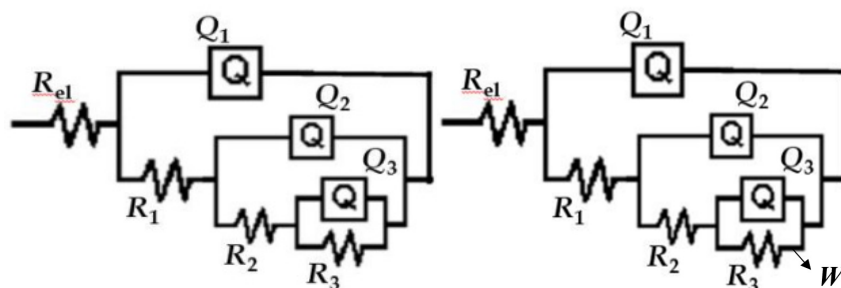
Slika 27. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za 12 dpa - 3 sloja premaza (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)



Slika 28. Bodeovi dijagrami impedancijskih krivulja za 12 dpa - 3 sloja premaza (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

5.1.3. Model električnog ekvivalentnog kruga

Dobiveni impedancijski spektri analizirani su pomoću modela električnog ekvivalentnog kruga $3RQ$ prikazanim na slici 29. On opisuje ponašanje metala na kojem se nalazi zaštitni film. Pri tome, R_{el} predstavlja otpor elektrolita, R_1 otpor oksidnog sloja, R_2 otpor pora u premazu, a R_3 otpor prijenosu naboja. Q predstavlja CPE (engl. *constant phase element*) što simbolizira modificirani kapacitativni element, a modifikacija je uvedena zbog boljeg opisa realnih površina koje odstupaju od idealnog kapacitativnog ponašanja. Dakle, Q_1 je kapacitet oksidnog sloja, Q_2 kapacitet premaza, a Q_3 kapacitet dvosloja. Koeficijenti n_1 , n_2 i n_3 opisuju odstupanje od idealnog kapacitativnog ponašanja. Također, pojavljuje se i Warburg koeficijent, W , koji opisuje tzv. difuzijski impedanciju koja je posljedica difuzije iona s površine metal u otopinu. U slučaju nezaštićene patine primijenjen je isti model, no tada Q_2 - R_2 predstavljaju kapacitet dvosloja i otpor prijenosu naboja, a Q_3 - R_3 – kapacitet i otpor reaktivnog sloja patine.



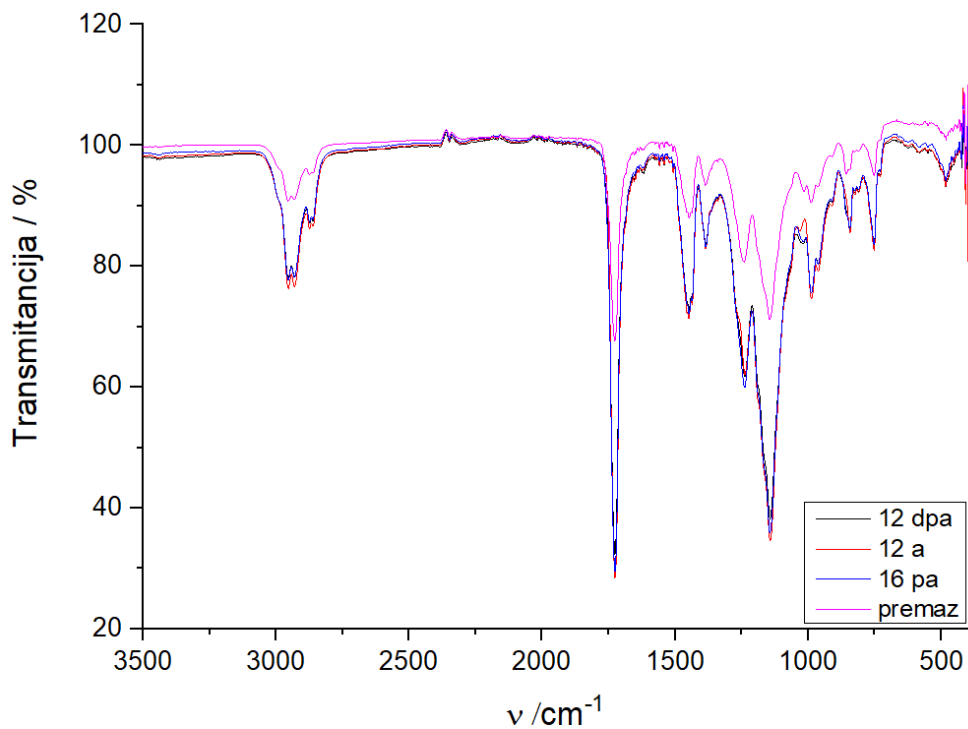
Slika 29. Prikaz ekvivalentnih električnih krugova korištenih za karakterizaciju: lijevo $R(Q(R(Q(R(QR))))))$ i desno $R(Q(R(Q(R(QRW))))))$

Tablica 5. Impedancijski parametri dobiveni 3 *RQ* modelom električnog ekvivalentnog kruga

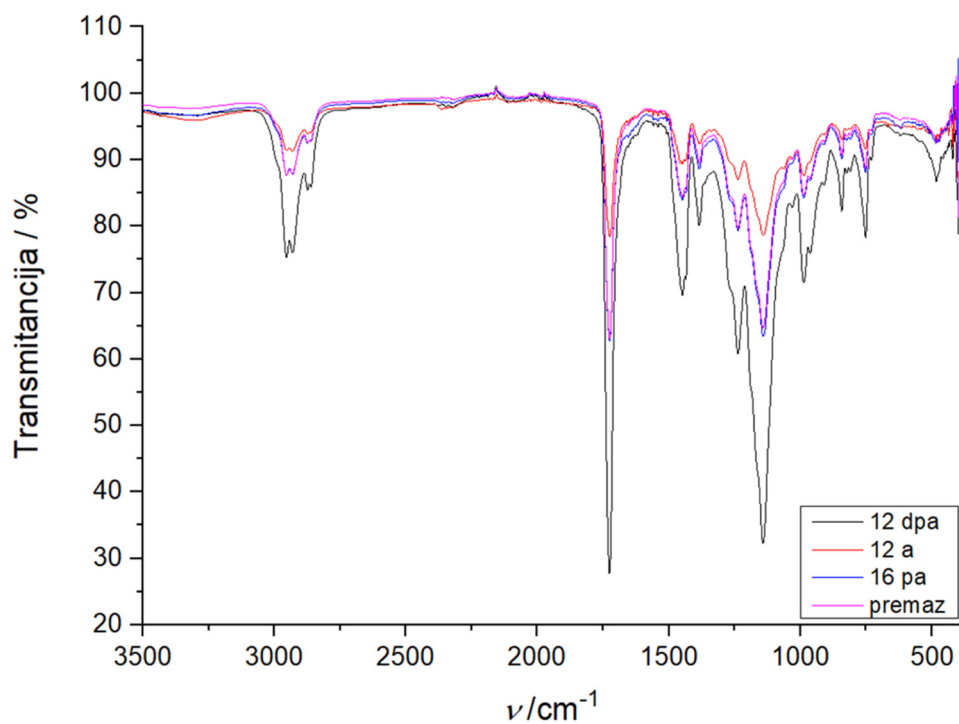
	Patina				Premaz - 1 sloj			
	1. dan	4. dan	14. dan	21. dan	1. dan	4. dan	14. dan	21. dan
$Q_1/\mu\text{F s}^n \text{ cm}^{-2}$	0,0005426	0,000317	0,7025	0,6176	0,001679	0,02125	0,4035	0,05388
n_1	0,9553	1	0,8096	0,8217	1	0,8347	0,581	0,7418
$R_1/k\Omega \text{ cm}^{-2}$	0,4223	0,4127	4,542	6,195	0,578	0,6551	1,221	1,143
$Q_2/\mu\text{F s}^n \text{ cm}^{-2}$	2126	0,9785	9,382	8,042	81,94	0,4196	0,03536	0,2225
n_2	0,6121	0,7859	0,5353	0,6395	0,3634	0,8572	1	0,8526
$R_2/k\Omega \text{ cm}^{-2}$	0,1643	2,303	6,019	9,198	0,7178	247,3	3,299	1113
$Q_3/\mu\text{F s}^n \text{ cm}^{-2}$	2726	122,4	90,33	64,58	462,3	6,503	0,04104	0,8075
n_3	0,7254	0,4628	0,5419	0,5505	0,4693	0,4877	0,9936	0,5395
$R_3/k\Omega \text{ cm}^{-2}$	2,26	43,32	90	100	4	550	4035	4504
	12 dpa - 1 sloj premaza				16 pa - 1 sloj premaza			
	1. dan	4. dan	14. dan	21. dan	1. dan	4. dan	14. dan	21. dan
$Q_1/\mu\text{F s}^n \text{ cm}^{-2}$	0,001031	0,001026	0,001167	0,000844	0,001618	0,001317	1,503	0,6982
n_1	1	1	1	1	1	1	0,4368	0,6566
$R_1/k\Omega \text{ cm}^{-2}$	1,126	0,9318	1,352	1,637	0,6279	0,7673	1,471	65,8
$Q_2/\mu\text{F s}^n \text{ cm}^{-2}$	0,09858	0,421	0,3099	0,1611	0,2259	0,8434	0,1207	0,04294
n_2	0,8143	0,733	0,7173	0,7688	0,7932	0,6861	0,8226	0,9328
$R_2/k\Omega \text{ cm}^{-2}$	7,56	133,3	931,3	40,34	8,485	212,5	20,51	365,5
$Q_3/\mu\text{F s}^n \text{ cm}^{-2}$	3,369	5,464	1,217	0,3065	7,35	4,281	0,0688	1,703
n_3	0,45	0,4719	0,45	0,5	0,45	0,6047	0,898	0,5
$R_3/k\Omega \text{ cm}^{-2}$	59,04	3973	3820	2349	34,38	470	4027	3356
	Premaz - 3 sloja				12 dpa - 3 sloja premaza			
	1. dan	4. dan	14. dan	21. dan	1. dan	4. dan	14. dan	21. dan
$Q_1/\mu\text{F s}^n \text{ cm}^{-2}$	0,001012	0,2128	0,1398	0,5562	0,001654	0,366	0,2946	0,3772
n_1	1	0,5963	0,6485	0,5432	1	0,69	0,6732	0,6598
$R_1/k\Omega \text{ cm}^{-2}$	0,448	1,197	2,271	3,007	0,7071	2,23E-05	4,526	11,41
$Q_2/\mu\text{F s}^n \text{ cm}^{-2}$	6,449	0,2476	0,2422	0,008645	0,8671	1,452	0,08109	0,03013
n_2	0,4969	0,8127	0,7723	1	0,6787	0,1186	0,8888	0,9745
$R_2/k\Omega \text{ cm}^{-2}$	22,01	262,4	1354	5,562	19,88	1,6	558,6	424,5
$Q_3/\mu\text{F s}^n \text{ cm}^{-2}$	32,91	2,559	0,7633	0,06669	18,71	0,13	1,368	1,237
n_3	0,6393	0,5752	0,6628	0,8891	0,2125	0,8775	0,5897	0,5918
$R_3/k\Omega \text{ cm}^{-2}$	50	700	2500	2500	73,2	307,5	1300	1300

5.2. FTIR SPEKTROSKOPIJA

Uspoređivani su FTIR spektri tretiranih Cu-Sn12 elektroda sa 3 sloja vodorazrjedivog premaza, prije (slika 30) i nakon (slika 31) izlaganja otopini kisele kiše, kako bi se detektirale promjene u sastavu na površini elektroda.



Slika 30. FTIR spektar tretiranih Cu-Sn12 elektroda prije izlaganja otopini kisele kiše



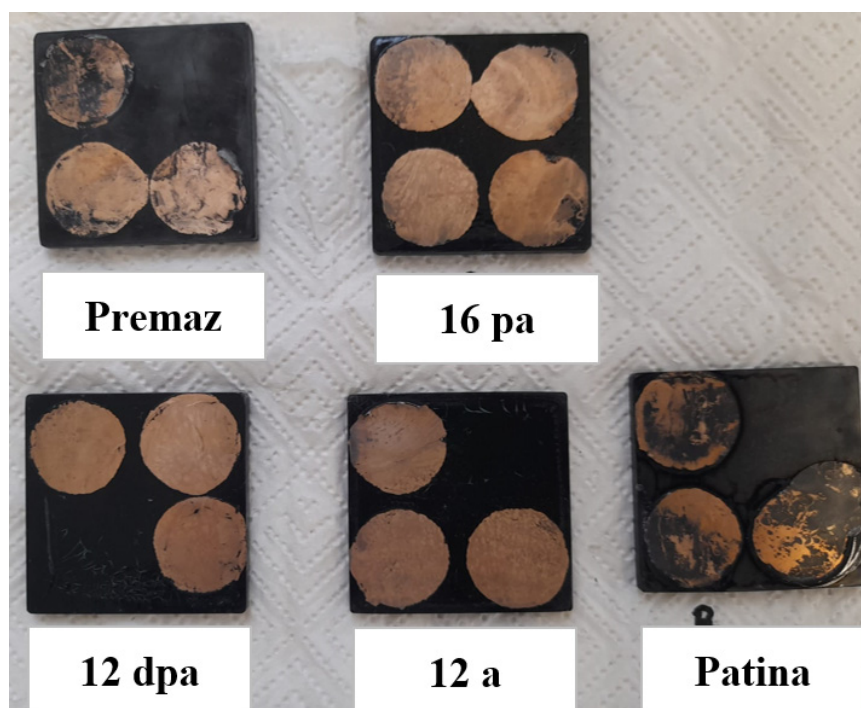
Slika 31. FTIR spektar tretiranih Cu-Sn12 elektroda nakon izlaganja otopini kisele kiše

5.3. ISPITIVANJE ADHEZIJE

Ispitivanje adhezije provedeno je pull-off testom na Cu-Sn12 pločicama sa 1 slojem vodorazrjeđivog premaza (premaz, 16-pa, 12-dpa i 12-a).

Tablica 6. Rezultati ispitivanja adhezije provedenih pull-off testom

Uzorak	patina	premaz	16-pa	12-dpa	12-a
Mjerenje 1	2,37	5,46	10,16	9,88	9,96
Mjerenje 2	2,18	2,48	9,43	/	9,88
Mjerenje 3	2,29	3,8	9,52	/	/
Srednja vrijednost jakosti adhezije (MPa)	2,28	3,81	9,70	9,88	9,92
Standardna devijacija (MPa)	0,095	1,498	0,398	/	0,057



Slika 32. Cu-Sn12 pločice nakon provedenog pull-off testa

5.4. MJERENJE DEBLJINE PREMAZA

Tablica 7. Izmjerene debljine premaza (μm) na Cu-Sn12 elektrodama nakon 21 dana u otopini kisele kiše

DEBLJINA PREMAZA (μm)								
	patina	premaz		16-pa		12-dpa		12-a
		1 sloj	3 sloja	1 sloj	3 sloja	1 sloj	3 sloja	3 sloja
Mjerenje 1	1	28	34	14	42	28	30	27
Mjerenje 2	2	91	46	74	48		42	30
Mjerenje 3		103		67				28
Srednja vrijednost (μm)	1,5	74	40	51,7	45	28	36	28,3
Standardna devijacija (μm)	0,7	40,3	8,5	32,8	4,2		8,5	1,5

6. RASPRAVA

6.1. ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA DC I AC TEHNIKAMA

Uzorci nezaštićene sulfidne patine, patine sa 1 slojem i 3 sloja vodorazrjedivog premaza, patine sa 1 slojem premaza i dodatkom promotora adhezije 12-dpa i 16-pa te patine sa 3 sloja premaza i dodatkom promotora adhezije 16-pa, 12-dpa i 12-a izloženi su uvjetima umjetne kisele kiše koja simulira onečišćenu urbanu kišu pri pH=5. Korozijsko ponašanje ovih uzoraka karakterizirano je u vremenu pomoću metode linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Mjerenja su provedena za prvi, četvrti, sedmi, četrnaesti i dvadeset prvi dan izlaganja uzoraka.

6.1.1. Metoda linearne polarizacije

Prvi rezultati elektrokemijske karakterizacije su dobiveni određivanjem polarizacijskih otpora iz grafova linearne polarizacije u umjetnoj kiši kao korozivskoj sredini za prvi, četvrti, sedmi, četrnaesti i dvadeset prvi dan.

Na slici 15 prikazana je logaritamska ovisnost polarizacijskog otpora R_p o vremenu t za nezaštićenu sulfidnu patinu (patina), 1 sloj premaza (premaz), 1 sloj premaza + 16-pa (16-pa) i 1 sloj premaza + 12-dpa (12-dpa). Iz grafa je vidljivo da uzorci premaz, 16-pa i 12-dpa pokazuju znatno veću vrijednost polarizacijskog otpora od patine za sve dane mjerenja. Uzorak premaz 1. dan mjerenja ukazuje na manju vrijednost polarizacijskog otpora u usporedbi sa uzorcima 12-dpa i 16-pa, no već 4. dan mjerenja i sve do kraja provođenja ispitivanja (21. dan) ne uočavaju se signifikantne razlike za uzorke premaz, 12-dpa i 16-pa.

Na slici 16 prikazana je logaritamska ovisnost polarizacijskog otpora R_p o vremenu t za nezaštićenu sulfidnu patinu (patina), 3 sloja premaza (premaz), 3 sloja premaza + 16-pa (16-pa), 3 sloja premaza + 12-dpa (12-dpa) i 3 sloja premaza + 12-a (12-a). Iz grafa je vidljivo da uzorci premaz, 12-dpa, 16-pa i 12-a pokazuju znatno veću vrijednost polarizacijskog otpora od patine za sve dane mjerenja. Prvog dana mjerenja moguće je uočiti manji polarizacijski otpor kod uzorka na koji je nanesen samo premaz nego kod uzoraka 12-dpa, 16-pa i 12-a. Premaz ukazuje na nešto veće vrijednosti polarizacijskog otpora od 12-dpa, 16-pa i 12-a u kasnijim danima ispitivanja, no razlika nije značajna.

Iz slika 15 i 16 se može zaključiti da tijekom vremena ne dolazi do smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora te da nakon 21. dana izlaganja uzoraka umjetnoj kiši i dalje postoji dobra korozivna zaštita pripremljenih uzoraka. Iz svega navedenog se ne može zaključiti poboljšavaju li fosfonske kiseline zaštitu patine te je bilo nužno provesti daljnju karakterizaciju uzoraka.

6.1.2. Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije

Rezultati snimanja impedancije u vremenu (prvi, četvrti, četrnaesti i dvadeset prvi dan) prikazani su Bodeovim dijagramom koji se sastoji od dijagrama faznog kuta i dijagrama modula impedancije.

Iz slika 18 (patina), 20 (premaz-1 sloj) i 26 (premaz-3 sloja), na kojima je prikazan dijagram faznog kuta, može se zaključiti da 1 sloj premaza ima najbolju korozivnu zaštitu zbog široke raspodjele faznog kuta i najvećeg maksimuma $\theta_{21.dan} \sim -75^\circ$, maksimum 3 sloja premaza ima široku raspodjelu faznog kuta, no $\theta_{21.dan} \sim -65^\circ$ ima nešto nižu vrijednost, a patina ima usku raspodjelu faznog kuta i $\theta_{21.dan} \sim -50^\circ$. Iz slika 22 (12 dpa-1 sloj premaza) i 24 (16 pa-1 sloj premaza) zaključuje se da 12 dpa pruža bolju korozivnu zaštitu jer je veći maksimum faznog kuta 12 dpa $\theta_{21.dan} \sim -60^\circ$ od 16 pa $\theta_{21.dan} \sim -55^\circ$. Također, 14. i 21. dan za uzorak 16 pa-1 sloj premaza pokazuju maksimume vezane uz pojavu korozivne reakcije. Slika 28 (12 dpa-3 sloja premaza) ima užu raspodjelu faznog kuta u usporedbi sa slikom 26 (3 sloja premaza), no zadržava maksimum $\theta_{21.dan} \sim -65^\circ$.

Iz grafova modula impedancije, ako se usporede slike 18 (patina), 20 (premaz-1 sloj), 22 (12 dpa-1 sloj) i 24 (16 pa-1 sloj) uočava se sve manji skok modula impedancije obzirom na dane: patina > 1 sloj premaza > 16 pa > 12 dpa. Iz slika 26 (3 sloja premaza) i 28 (12 dpa-3 sloja premaza) vidljivo je da 12 dpa ima manji skok modula impedancije, razlika 1. i 4. dana za 3 sloja premaza je veća od $10^1 \Omega\text{cm}^2$, dok je razlika 1. i 4. dana za 12 dpa-3 sloja premaza manja od $10^1 \Omega\text{cm}^2$. Moguće je uočiti kako su vrijednosti modula impedancije manje kada su na uzorke nanosena 3 sloja premaza. Kod svih uzoraka s premazom je vidljivo kako su moduli impedancije za 14. i 21. dan veći te da se poklapaju, što znači da je korozivna otpornost veća u odnosu na 1. i 4. dan.

Ukupna impedancija kombinacija je različitih elemenata koji pružaju otpor protoku elektrona, stoga je potrebno provesti analizu dobivenih impedancijskih spektara za koju su korišteni ekvivalentni električni krugovi prikazani na slici 29. Izbor modela, $R(Q(R(Q(R(QR))))))$ ili $R(Q(R(Q(R(Q(RW))))))$, ovisi o tome s kojim su se eksperimentalni podaci bolje i lakše uskladili. U tablici 5. prikazani su impedancijski parametri. Kod nezaštićene patine, R_2 (otpor prijenosu naboja) i R_3 (otpor reaktivnog sloja patine) rastu zbog otapanja reaktivnog dijela patine i njene transformacije u stabilnije korozijske produkte koji zatim blokiraju površinu i tako smanjuju slobodno područje za odvijanje korozijske reakcije. Vrijednosti Q_2 (kapacitet dvosloja) i Q_3 (kapacitet reaktivnog sloja patine) se smanjuju. Kod 1 sloja premaza, R_2 (otpor pora u premazu) raste jer patina difundira u pore premaza te oksidacijsko-redukcijskim reakcijama prelazi u produkte koji se nakupljaju s vremenom te dovode do povećanja otpora i smanjenja kapaciteta premaza. R_3 (otpor prijenosu naboja) također raste i to znatno većom stopom po danima u odnosu na nezaštićenu patinu. Kod 12 dpa – 1 sloja premaza i 16 pa – 1 sloj premaza, R_2 i R_3 značajno rastu do 14. dana, no 21. dan se detektira njihov blagi pad. Veće početne vrijednosti R_3 bilježe se za uzorak sa 12 dpa kiselinom. Uočava se da dodatak kiselina između premaza i patine povećava početnu vrijednost R_3 za red veličine u odnosu na čisti premaz jer kiseline blokiraju površinu bronce pa i Q_3 (kapacitet dvosloja) ima puno manju vrijednost. S vremenom se ta razlika smanjuje što ukazuje na to da zbog porasta otpora pora čistog premaza manje elektrolita dolazi do površine bronce. Isti mehanizam uočava se usporedbom R_2 i R_3 3 sloja premaza i 12 dpa-3 sloja premaza.

6.2. FTIR SPEKTROSKOPIJA

FTIR spektroskopijom istražen je sastav površina tretiranih Cu-Sn12 elektroda sa 3 sloja vodorazrjedivog premaza. Na slici 30 prikazan je FTIR spektar ispitivanih uzoraka prije izlaganja otopini kisele kiše. Na slici 31. prikazan je FTIR spektar istih uzoraka nakon 21. dana izlaganja otopini kisele kiše (0,2 g/L NaHCO₃, 0,2 g/L Na₂SO₄ i 0,2 g/L NaNO₃, zakiseljeno s 0,5 M H₂SO₄ do pH 5. Na spektru prije izlaganja otopini kisele kiše vidljivo je kako se svi vrhovi poklapaju s uzorkom na koji je nanesen samo premaz, što znači da se njihova struktura ne razlikuje. To, također potvrđuje da se ispitivani promotori adhezije nalaze ispod sloja premaza te zbog toga njihove vibracije ne uočavamo u spektru. Na svim spektrima moguće je uočiti vrhove pri 2930 i 2957 cm⁻¹ koje odgovaraju istezanju C-H veze te vrhove pri 1390 i 1450 cm⁻¹ koji odgovaraju vibracijama savijanja C-H veze.

Također, vidljivo je C=O istezanje pri 1730 cm^{-1} te vibracije esterske skupine pri 1145 i 1240 cm^{-1} . Na spektru nakon izlaganja otopini kisele kiše također je vidljivo kako se svi vrhovi poklapaju s uzorkom na koji je nanesen samo premaz, što znači da se njihova struktura ne razlikuje. Usporedbom spektara prije i nakon izlaganja otopini kisele kiše tijekom 21 dana, vidljivo je da su uzorci ostali nepromijenjeni te da se nisu pojavile dodatne vibracije, što govori da je premaz ostao neoštećen.

6.3. ISPITIVANJE ADHEZIJE

Ispitivanje jakosti adhezije provodilo se pull-off testom na tretiranim Cu-Sn12 pločicama sa 1 slojem vodorazrjedivog premaza. Kao što je vidljivo na slici 32, za uzorke su na pločici odabrana tri mjesta, no pojedina mjerenja su odbačena (12-dpa, mjerenje 2 i 3) jer se čunjić nalazio preblizu ruba ili je premaz napukao na određenim dijelovima zbog čega dobiveni rezultati nisu bili pouzdani. Rezultati mjerenja jakosti adhezije uzoraka dani su u tablici 6. Kao što je očekivano, najmanju vrijednost jakosti adhezije ima pločica na kojoj se nalazi isključivo patina (2,28 MPa). Uzorci s korištenim fosfonskim kiselinama kao promotorima adhezije pokazuju 2,5 puta veću jakost adhezije u odnosu na uzorak na kojem se nalazio samo premaz (3,81 MPa). Među uzorcima fosfonskih kiselina ne postoji značajna razlika u vrijednosti jakosti adhezije: za 16-fosfonoheksadekansku kiselinu dobivena je najmanja vrijednost 9,70 MPa, za (12-fosfonododecil)fosfonsku kiselinu dobivena je vrijednost 9,88 MPa, a za 12-aminododecil fosfonsku kiselinu dobivena je vrijednost 9,92 MPa. Također, na uzorcima koji su sadržavali fosfonske kiseline bio je vidljiv potpuno otkidanje premaza i patine na mjestima s kojih su odlijepljeni čunjići korišteni za pull-off test.

6.4. ODREĐIVANJE DEBLJINE PREMAZA

Uzorcima koji su bili izloženi otopini kisele kiše tijekom 21 dana izmjerena je debljina premaza prikazana u tablici 7. Vidljivo je kako je raspodjela debljine premaza uniformnija kod nanesenih 3 sloja premaza, dok kod nanesenog 1 sloja premaza postoji veliki raspon debljine. Rasap debljine premaza razlog je ručnog načina nanošenja premaza žličicom i geometrije elektrode, a ne korištene kiseline kao promotora adhezije. Razlike između pojedinih uzoraka bile bi jasnije kad bi se premazi mogli preciznije nanositi na površinu elektrode. Za uzorak 12-a s 1 slojem premaza nisu napravljena mjerenja jer 1 sloj premaza nije bio dovoljno stabilan. Također, kod uzorka 12-dpa s 1 slojem premaza napravljeno je samo jedno određivanje debljine premaza jer je uočeno kako bi također bilo bolje koristiti uzorke 12-dpa s 3 sloja premaza.

7. ZAKLJUČCI

U ovom radu ispitana je mogućnost korištenja (12-fosfonododecil)fosfonske kiseline, 12-aminododecil fosfonska kiseline i 16-fosfonoheksadekanska kiseline u svrhu poboljšanja adhezije između vodorazrjedivog premaza i patinirane Cu-Sn12 brončane površine kako bi se povećao stupanj zaštite i produljila njena trajnost. Kako bi se ispitao utjecaj spomenutih kiselina uspoređena su svojstva Cu-Sn12 uzoraka tretiranih isključivo vodorazrjedivim premazom i onih prethodno tretiranih fosfonskim kiselinama kao promotorima adhezije između vodorazrjedivog premaza i patinirane površine elektrode.

Ispitivanja zaštitnih svojstava patinirane Cu-Sn12 bronce, sa i bez fosfonskih kiselina, provedena su u otopini koja simulira kiselu kišu (0,2 g/L NaHCO₃, 0,2 g/L Na₂SO₄ i 0,2 g/L NaNO₃, zakiseljena s 0,5 M H₂SO₄ do pH 5) elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS). Zaključuje se da se dodatkom ispitivanih fosfonskih kiselina, povećava polarizacijski otpor za prvi dan mjerenja u odnosu na patinu zaštićenu samo vodorazredljivim premazom. Na temelju rezultata dobivenih metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije utvrđeno je da je ovo povećanje otpora vezano uz povećanje otpora pora u premazu te otpora prijenosu naboju. To potvrđuje da se ispitivane fosfonske kiseline vežu na patinu i brončanu podlogu i tako štite površinu od korozivnog utjecaja umjetne kiše. Analizom rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije zaključuje se da najbolji učinak pruža dodatak 12 dpa, odnosno (12-fosfonododecil)fosfonske kiseline. Iz Bodeovog dijagrama vidljiv je porast modula impedancije, što znači i porast korozijske otpornosti.

FTIR spektroskopija provedena je na površini tretiranih Cu-Sn12 elektroda, prije i nakon izlaganja otopini kisele kiše. Na oba spektra vidljivo je kako se svi vrhovi poklapaju s uzorkom na kojem je nanesen samo premaz, što znači da se njihova struktura ne razlikuje. Obzirom da su uzorci ostali nepromijenjeni, odnosno da se na spektrima nisu pojavile dodatne vibracije, moguće je zaključiti da je premaz ostao neoštećen i da njegova funkcija u zaštiti od korozije nije ugrožena.

Iz dobivenih vrijednosti jakosti adhezije vidljivo je kako su korištene fosfonske kiseline poboljšale adheziju premaza u odnosu na uzorak na kojem se nalazio samo premaz. Među uzorcima fosfonskih kiselina ne postoji značajna razlika u jakosti adhezije.

Temeljem dobivenih rezultata zaključuje se da je moguće zaštititi patiniranu broncu premazima na vodenoj bazi, koji su ekološki prihvatljiviji od premaza na organskoj bazi. Korozijska zaštita kod premaza na vodenoj bazi je nešto niža zbog djelomičnog otapanja patine i korozijskih produkata te difuzije u premaz, čime nastaju pore ispunjene patinom. Korozijska otpornost sustava s vremenom raste jer dolazi do transformacije patine u porama u stabilnije spojeve. Ispitivane fosfonske kiseline značajno poboljšavaju adheziju premaza dok je njihov utjecaj na korozijsku otpornost najveći u početnim etapama mjerenja, što se pripisuje njihovoj adsorpciji na površinu patine koja se nalazi u porama premaza.

Iz svega navedenog proizlazi da fosfonske kiseline poboljšavaju svojstva premaza, a najveći efekt je uočen kod (12-fosfonododecil)fosfonske kiseline i 16-fosfonoheksadekanske kiseline.

8. ZAHVALE

Veliko hvala mentorici izv. prof. dr. sc. Heleni Otmačić Ćurković, koja je nesebično i strpljivo prenosila svoje znanje na predavanjima i tako nas zainteresirala za koroziju i korozijska ispitivanja. Hvala Vam na brojnim znanstvenim i stručnim savjetima, podršci i povjerenju, te sugestijama usmjerenim na podizanje znanstvene razine rada.

Zahvaljujemo asistentici Angeli Kapitanović, mag.ing.cheming. na pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela rada, dobronamjernim savjetima i sugestijama koje su uvelike pomogle pri izradi rada te nesebično utrošenom osobnom vremenu kako bi nam pomogla razriješiti nedoumice.

Dodatno zahvaljujemo svim članovima Zavoda za elektrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije na ugodnoj atmosferi i pristupačnosti pri izradi eksperimentalnog dijela rada.

Posebno se želimo zahvaliti našim obiteljima i prijateljima na potpori i razumijevanju tijekom čitavog školovanja.

Hvala Vam svima!

9. LITERATURA

1. Mikić, D., Osrečak, M., Otmačić Ćurković, H., (2020). The Impact of Bronze Composition on Properties of Self-Assembled Monolayers of Phosphonic Acids. 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry
2. Markusi, Zaštita brončane kulturne baštine ekološki prihvatljivim inhibitorima korozije, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2015.
3. Mikić, D., Otmačić Ćurković, H., (2019). Application of Self-Assembled Monolayers of Long-Chain Organic Acids in the Corrosion Protection of Bronze. Neuchatel, Švicarska: International Council of Museums – Committee for Conservation and Haute Ecole Arc Conservation-restauration
4. V. Katić, Utjecaj otapala na svojstva samoorganizirajućeg monosloja organske kiseline, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
5. <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/788136b0-d47e-4643-b61f-8f37ccc11ea7/en-iso-8044-2020> (pristupljeno 8. travnja 2022.)
6. Stupnišek-Lisac, E.; Otmačić Ćurković, H. (2015). Skripta iz kolegija Korozija i okoliš; Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
7. Otmačić Ćurković, H. (2020.). Predavanje iz kolegija Elektrokemijsko i korozijsko inženjerstvo: *Vrste korozijskih oštećenja i najčešće korozijske sredine*; Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
8. Schweitzer, P. A. Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods. 2009.
9. Ahmad, Z. (2006). Atmospheric corrosion. *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*, 550-575.
10. <https://www.corrosionpedia.com/definition/586/gaseous-corrosion> (pristupljeno 21. travnja 2022.)
11. Fang, H., & Duan, M. (2014). Submarine Pipelines and Pipeline Cable Engineering. *Offshore Operation Facilities*; Elsevier, e1-e181.
12. <https://www.corrosionpedia.com/definition/1320/concrete-corrosion> (pristupljeno 21. travnja 2022.)
13. Pedferri, P. (2018). Corrosion in the human body. *Corrosion Science and Engineering*, 575-587.
14. Filipović, I., Lipanović, S., & Špoljarić, K. (1995). Elementi 11. skupine. *Opća i anorganska kemija: Kemijski element i njihovi spojevi. Dio 2.* Školska knjiga, 1072-1073

15. <https://www.britannica.com/science/copper> (pristupljeno 21. travnja 2022.)
16. Roberge, P. R. (2019). *Handbook of corrosion engineering*. McGraw-Hill Education.
17. <https://www.britannica.com/technology/bronze-alloy> (pristupljeno 21. travnja 2022.)
18. Dornieden, T., Gorbushina, A.A., & Krumbein, W.E. (2000). *PATINA Physical and Chemical Interactions of Sub-aerial Biofilms with Objects of Art*.
19. Di Carlo, G., Giuliani, C., Riccucci, C., Pascucci, M., Messina, E., Fierro, G., & Ingo, G. M. (2017). Artificial patina formation onto copper-based alloys: Chloride and sulphate induced corrosion processes. *Applied Surface Science*, 421, 120-127.
20. Marušić, K., Otmačić-Ćurković, H., Horvat-Kurbegović, Š., Takenouti, H., & Stupnišek-Lisac, E. (2009). Comparative studies of chemical and electrochemical preparation of artificial bronze patinas and their protection by corrosion inhibitor. *Electrochimica Acta*, 54(27), 7106-7113.
21. Nadolski, M., Konopka, Z., Łągiewka, M., & Zyska, A. (2010). Decorative layers on tin bronzes. *Archives of Foundry Engineering*, 10(4), 153.
22. Kupferinstitut, D. „Chemische Färbungen von Kupfer und Kupferlegierungen,“ 2010.
23. Marušić, K. (2010). *Protection of Patinated Bronze By Non-Toxic Inhibitors* (Doctoral dissertation, Doktora Tezi, University of Zagreb Faculty of Chemical Engineering and Technology, Zagreb)
24. Bendezú H, R. D. P., Gonçalves, R. P., Neiva, A. C., & De Melo, H. G. (2007). EIS and microstructural characterization of artificial nitrate patina layers produced at room temperature on copper and bronze. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18(1), 54-64.
25. Otmačić ćurković, H. (2020.). Predavanje iz kolegija Elektrokemijsko i korozijsko inženjerstvo: *Zaštita materijala od korozije*; Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
26. S. Papavinasam: Corrosion Inhibitors, in: R. Winston Revie (Ed.): *Uhling's Corrosion Handbook*, John Wiley & Sons, 2000.
27. Marušić, K., Ćurković, H. O., Lisac, E. S., & Takenouti, H. (2018). Two Imidazole Based Corrosion Inhibitors for Protection of Bronze from Urban Atmospheres. *Croatica Chemica Acta*, 91(4), 435-447.
28. Artesani, A., Di Turo, F., Zucchelli, M., & Traviglia, A. (2020). Recent advances in protective coatings for cultural heritage—an overview. *Coatings*, 10(3), 217.

29. Jiao, C., Sun, L., Shao, Q., Song, J., Hu, Q., Naik, N., & Guo, Z. (2021). Advances in waterborne acrylic resins: Synthesis principle, modification strategies, and their applications. *ACS omega*, 6(4), 2443-2449.
30. E. Mustapić, Modifikacija brončanih površina dugolančanim fosfonskim kiselinama, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
31. Mioč, E. K., Gretić, Z. H., & Ćurković, H. O. (2018). Modification of cupronickel alloy surface with octadecylphosphonic acid self-assembled films for improved corrosion resistance. *Corrosion Science*, 134, 189-198.
32. https://www.industrialchemicals.gov.au/sites/default/files/Phosphonic%20acid_Human%20health%20tier%20II%20assessment.pdf (pristupljeno 13. svibnja 2022)
33. Hotchkiss, P. J. (2009). *The design, synthesis, and use of phosphonic acids for the surface modification of metal oxides*. Georgia Institute of Technology.
34. <https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/product/aldrich/685437> (pristupljeno 23. svibnja 2022.)
35. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/12-Aminododecylphosphonic-acid> (pristupljeno 24. svibnja 2022)
36. <https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/product/aldrich/685801> (pristupljeno 24. svibnja 2022)
37. Losego, M. D., Guske, J. T., Efremenko, A., Maria, J.-P., & Franzen, S. (2011). Characterizing the Molecular Order of Phosphonic Acid Self-Assembled Monolayers on Indium Tin Oxide Surfaces. *Langmuir*, 27(19), 11883–11888.
38. Gawalt, E. S., Brault-Rios, K., Dixon, M. S., Tang, D. C., & Schwartz, J. (2001). Enhanced bonding of organometallics to titanium via a titanium (III) phosphate interface. *Langmuir*, 17(21), 6743-6745.
39. M. Osrečak, Utjecaj sastava metalne podloge na formiranje zaštitnog filma dugolančane fosfonske kiseline, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2020.
40. <https://www.chromos-svjetlost.hr/hr/proizvod/aqualux-program/aqualux-lak-1> (pristupljeno 31. svibnja 2022)
41. Magdić, K., & Horvat-Radošević, V. (2013). Uloga elektrokemijske impedancijske spektroskopije u karakterizaciji elektroda i uređaja za pretvorbu i skladištenje energije. *Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske*, 62(3-4), 81-91.

42. Martinez, S. (2020.). Vježba 4. Iz kolegija Kemijsko tehnološke vježbe-Zavod za elektrokemiju: *Elektrokemijska Impedancijska Spektroskopija (EIS)*; Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
43. Titus, D., Samuel, E. J. J., &Roopan, S. M. (2019). Nanoparticle characterization techniques. In *Green synthesis, characterization and applications of nanoparticles* (pp. 303-319). Elsevier.
44. <https://www.electrochem.org/ecsnews/in-situ-ft-ir-spectroelectrochemistry-experimental-setup-for-the-investigations-of-solutes-and-electrode-surfaces/> (pristupljeno 31. svibnja 2022.)
45. <https://www.elcometerusa.com/Adhesion-Tester/> (pristupljeno 31. svibnja 2022.)
46. <https://atslab.com/coating/adhesion-testing/> (pristupljeno 31. svibnja 2022.)

10. SAŽETAK

Brončana umjetnička djela i kulturna baština podložni su korozijskim procesima koji dovode do promjene njihovog izgleda i stabilnosti. Zbog sve značajnijeg onečišćenja atmosfere i kiselih kiša, potrebno je dodatno zaštititi njihovu površinu. Za zaštitu brončanih umjetničkih djela od atmosferske korozije najčešće se koristi zaštitni premaz akrilna smola, Paraloid B-72, koji zadržava izvorni izgled skulpture, no pruža tek kratkotrajnu zaštitu i zahtijeva uporabu organskih otapala. Stoga se pojavila potreba za primjenom premaza na vodenoj bazi, čije je svojstvo inhibicije korozije nužno poboljšati primjenom promotora adhezije.

U ovom radu ispituje se mogu li (12-fosfonododecil)fosfonska kiselina, 12-aminododecil fosfonska kiselina i 16-fosfonoheksadekanska kiselina poboljšati adheziju između vodorazrjedivog premaza i patinirane brončane površine kako bi se povećao stupanj zaštite i produljila njena trajnost. Kako bi se ispitao utjecaj spomenutih kiselina potrebno je usporediti svojstva brončanih Cu-Sn12 uzoraka tretiranih isključivo vodorazrjedivim premazom i onih prethodno tretiranih fosfonskim kiselinama kao promotorima adhezije između vodorazrjedivog premaza i patinirane površine elektrode. Ispitivanja zaštitnih svojstava patinirane Cu-Sn12 bronce, sa i bez fosfonskih kiselina, provedena su u otopini koja simulira kiselu kišu metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Analiza površine uzoraka prije i nakon izlaganja otopini kisele kiše tijekom 21 dana provedena je infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR). Jakost adhezije između premaza i površine elektrode određena je *pull-off* testom, dok je debljina premaza uspoređena za 1 i 3 sloja premaza. Ispitivane fosfonske kiseline značajno poboljšavaju adheziju premaza dok je njihov utjecaj na korozijsku otpornost najveći u početnim etapama mjerenja, što se pripisuje njihovoj adsorpciji na površinu patine koja se nalazi u porama premaza. Iz svega navedenog proizlazi da fosfonske kiseline poboljšavaju svojstva premaza, a najveći efekt je uočen kod (12-fosfonododecil)fosfonske kiseline i 16-fosfonoheksadekanske kiseline.

Ključne riječi: bronca, elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS), fosfonske kiseline, promotori adhezije, vodorazrjedivi premaz

11. SUMMARY

Corrosion processes that affect bronze works of art and cultural heritage can alter their appearance and/or stability. Due to increasing atmospheric pollution and acid rain, it is essential to additionally protect their surface. The most popular coating used to protect bronze works of art from atmospheric corrosion is an acrylic coating, Paraloid B-72. Paraloid B-72 retains original appearance of the sculptures but provides only short-term protection and requires the use of organic solvents. Therefore, there is a need for the application of water-based coatings, the properties of which are necessary to improve the use of adhesion promoters.

In this paper, it is investigated whether (12-phosphonododecyl)phosphonic acid, 12-aminododecyl phosphonic acid and 12-phosphonohexadecanoic acid can improve the adhesion between the water-based coating and patinated bronze surfaces in order to increase the degree of protection and prolong its durability. To compare the properties of Cu-Sn12 bronze samples treated exclusively with water-based coating and those treated with phosphonic acids as promoters of adhesion between water-based coating on patinated surface of the electrode, different tests were carried out. Tests for the protective properties of patinated Cu-Sn12 bronze, with or without phosphonic acids, were performed in a solution simulating acid rain by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Analysis of the sample surface before and after exposure to the acid rain solution, in duration of 21 days, was performed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The strength of adhesion between the coating and the electrode surface was determined by the pull-off test, while the coating thickness was compared for 1 and 3 applied coating layers. The tested phosphonic acids significantly improve the adhesion of the coating while their influence on the corrosion resistance is the greatest in the initial stages of measurement, which is attributed to their adsorption on the surface of the patina located in the pores of the coating. Phosphonic acids improve the properties of the coating, and the greatest effect was observed with (12-phosphonododecyl) phosphonic acid and 16-phosphonohexadecanoic acid.

Key words: adhesion promoters, bronze, water-based coating, phosphonic acid, electrochemical impedance spectroscopy (EIS)