



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Dajana Mikić

**PRIMJENA SAMOORGANIZIRAJUĆIH
MONOSLOJEVA ORGANSKIH KISELINA U
ZAŠTITI BRONCE I BRONČANE PATINE**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2024.



University of Zagreb
FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Dajana Mikić

**APPLICATION OF SELF-ASSEMBLED
MONOLAYERS OF ORGANIC ACIDS IN BRONZE
AND PATINA PROTECTION**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2024.



Sveučilište u Zagrebu
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Dajana Mikić

**PRIMJENA SAMOORGANIZIRAJUĆIH
MONOSLOJEVA ORGANSKIH KISELINA U
ZAŠTITI BRONCE I BRONČANE PATINE**

DOKTORSKI RAD

Mentor:
prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Zagreb, 2024.



University of Zagreb
FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Dajana Mikić

**APPLICATION OF SELF-ASSEMBLED
MONOLAYERS OF ORGANIC ACIDS IN BRONZE
AND PATINA PROTECTION**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Zagreb, 2024.

Bibliografski podaci:

- ❖ UDK:
- ❖ Znanstveno područje: Tehničke znanosti
- ❖ Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
- ❖ Znanstvena grana: Kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala
- ❖ Institucija: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za elektrokemiju
- ❖ Voditelj rada: Prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković
- ❖ Broj stranica:
- ❖ Broj slika:
- ❖ Broj tablica:
- ❖ Broj priloga:
- ❖ Broj literaturnih referenci:
- ❖ Datum obrane:
- ❖ Sastav povjerenstva za obranu:
 1. Prof. dr. sc. Sanja Martinez, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
 2. Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
 3. Dr. sc. Katarina Marušić, viši znanstveni suradnik, Institut Ruđer Bošković

- ❖ Rad je pohranjen u:

Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb;
Knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,
Marulićev trg 20.

Tema rada prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, održanoj dana 22. listopada 2019., te odobrena na sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu 14. siječnja 2020.

Stranica s informacijama o mentoru

Zahvaljujem se Hrvatskoj zakladi za znanost na financijskoj potpori provedenih istraživanja u sklopu projekta IP-2019-04-5030 "Razvoj novih rješenja za karakterizaciju i zaštitu brončane kulturne baštine izložene vanjskom okolišu".

SAŽETAK

Brončana kulturna baština izložena vanjskom okolišu podložna je degradaciji uslijed korozivnog djelovanja vlage i onečišćenja iz zraka. U praksi se primjenjuju različite metode korozijske zaštite bronce i brončane patine, no zbog specifičnih zahtjeva konzervatorske struke odabir tih metoda je limitiran, a često ih karakterizira nedovoljna trajnost postignute zaštite. Zbog toga je potrebno razviti nove poboljšane postupke njene zaštite. S tim ciljem je u okviru ovog rada ispitana mogućnost primjene dugolančanih fosfonskih kiselina za korozijsku zaštitu čiste i patinirane površine bronce te za poboljšanje adhezije i zaštitnih svojstava transparentnih organskih premaza na navedenim supstratima.

S obzirom da postupak formiranja filma može utjecati na njegovu uređenost i stabilnost, istraženo je dobivanje filmova fosfonske kiseline na čistoj površini bronce metodama kista, prskanja i uranjanja. Metodama kista i prskanja, koje su praktičnije za upotrebu na skulpturama, dobivaju se filmovi koji pokazuju nešto veću stabilnost u korozivnom mediju, no reproducibilniji i uređeniji filmovi dobivaju se metodom uranjanja stoga je ova metoda korištena za daljnja istraživanja.

Istražen je i utjecaj duljine lanca i završne funkcionalne skupine na uređenost i zaštitna svojstva samoorganiziranih filmova pri čemu je utvrđeno da kiseline s duljim lancem formiraju uređene filmove dok kiselina s kraćim lancem formira film nižeg stupnja uređenosti. Unatoč slabijoj uređenosti filma, kiselina s kraćim lancem pruža visoki stupanj zaštite pri dovoljnoj debljini filma.

U idućem koraku ispitan je utjecaj sastava brončane podloge na formiranje samoorganizirajućih filmova fosfonske kiseline. Istraživanje je provedeno na podlogama od cinka, kositra i bakra, kao najčešćim legirnim elementima u bronci, te na tri vrste bronca. Pokazalo se da se na svim podlogama mogu formirati zaštitni filmovi, ali da njihova učinkovitost i stabilnost ovise o korozivnoj stabilnosti supstrata. Podloge koje su manje otporne na koroziju zaštićene su u kraćem periodu jer otapanje podloge dovodi do otapanja zaštitnog filma.

U ovom su radu fosfonske kiseline također ispitane kao molekularni promotori adhezije dvaju akrilnih i jednog poliuretanskog premaza na čistoj bronci. Bronca je prije nanošenja premaza tretirana fosfonskim kiselinama te su ispitane različite metode uklanjanja gornjih slabije vezanih slojeva filma kako bi adhezija premaza bila uspješnija. Fosfonske

kiseline poboljšale su zaštitna svojstva i adheziju akrilnog premaza Paraloida B72 i poliuretanskog premaza te su inhibirale otapanje bronce.

U konačnici je pokazano da samoorganizirajući filmovi fosfonske kiseline doprinose i korozivnoj zaštiti patinirane bronce izložene korozivnom mediju te da također poboljšavaju zaštitna svojstva Paraloida B72 na takvoj površini.

Korozivna zaštita koju pružaju ispitivani sustavi određena je na temelju elektrokemijskih ispitivanja (polarizacijska mjerenja i elektrokemijska impedancijska spektroskopija) uzoraka izloženih korozivnom djelovanju umjetne kisele kiše. Dio uzoraka dodatno je bio izložen djelovanju vanjske urbane atmosfere, odnosno agresivnim uvjetima u vlažnoj komori s NO₂. Izgled uzoraka prije i nakon izlaganja korozivnom mediju karakteriziran je elektronskom i optičkom mikroskopijom. Uređenost filmova i način vezanja na površinu utvrđeni su spektroskopskim (FTIR, XPS, SFG) tehnikama te TOF-SIMS spektrometrijom. Dodatno su modificirane brončane površine karakterizirane goniometrijom. Adhezija premaza na brončani substrat određena je na temelju ispitivanja vlačnom (pull-off) metodom.

Ključne riječi: bronca, dugolančane organske kiseline, korozivna zaštita, organski premaz, patina, samoorganizirajući slojevi.

ABSTRACT

Bronze cultural heritage exposed to the outdoor environment is susceptible to degradation due to the corrosive effects of moisture and air pollution. In practice, various methods of corrosion protection of bronze and bronze patina are applied, but due to the specific requirements of the conservation profession, the choice of these methods is limited, and they are often characterized by insufficient durability of the achieved protection. It is therefore necessary to develop new and improved methods of protection. With this aim, the possibility of using long-chain phosphonic acids for corrosion protection of a clean and patinated bronze surface and for improving the adhesion and protective properties of transparent organic coatings on the mentioned substrates was tested in this work.

Given that the process of film formation can influence its structure and stability, obtaining phosphonic acid films on a clean bronze surface by brushing, spraying and dip coating was investigated. The brushing and spraying methods, which are more practical for use on sculptures, produce films that have slightly greater stability in a corrosive medium, but more reproducible and organized films are obtained by the dip coating method, so this method was used for further investigation.

The influence of chain length and the final functional group on the order and protective properties of the self-assembled films was also investigated, and it was found that acids with a longer chain form ordered films, while acids with a shorter chain form a film with a lower degree of order. Despite the lower order of the film, the acid with a shorter chain provides a high degree of protection at a sufficient film thickness.

In the next step, the influence of the composition of the bronze substrate on the formation of self-assembled films of phosphonic acid was examined. The research was conducted on substrates made of zinc, tin and copper, the most common alloying elements in bronze, and on three types of bronze. It was found that protective films can be formed on all substrates, but their effectiveness and stability depend on the corrosion stability of the substrate. Substrates that are less resistant to corrosion are protected for a shorter period of time, as the dissolution of the substrate leads to the dissolution of the protective film.

In this work, phosphonic acids were also tested as molecular promoters of the adhesion of two acrylic and one polyurethane coating on pure bronze. Before applying the coating, the bronze was treated with phosphonic acids. Different methods were tested to

remove the weakly bonded upper layers of the film to improve the adhesion of the coating. Phosphonic acids improved the protective properties and adhesion of the acrylic coating Paraloid B72 and the polyurethane coating, and inhibited the dissolution of the bronze.

It was shown that self-assembled films of phosphonic acid contribute to the corrosion protection of patinated bronze exposed to a corrosive medium and that they also improve the protective properties of Paraloid B72 on such surface.

The corrosion protection provided by the tested systems was determined by electrochemical tests (polarization measurements and electrochemical impedance spectroscopy) on samples exposed to the corrosive effect of artificial acid rain. Some of the samples were additionally exposed to the effect of the outdoor urban atmosphere and to aggressive conditions in a humid chamber with NO₂. The appearance of the samples before and after exposure to the corrosive medium was characterized by electron and optical microscopy. The structure of the films and the type of binding to the surface were determined by spectroscopic methods (FTIR, XPS, SFG) and TOF-SIMS spectrometry. In addition, the modified bronze surfaces were characterized by goniometry. The adhesion of the coating to the bronze substrate was determined based on a pull-off test.

Key words: bronze, corrosion protection, long-chain organic acids, organic coating, patina, self-assembled layers.

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 3 |
| 2.2. Patina | 4 |
| 2.2.1. Prirodna patina | 4 |
| 2.2.2. Umjetna patina | 5 |
| 2.3. Propadanje brončane kulturne baštine | 6 |
| 2.4. Kisela kiša..... | 8 |
| 2.5. Metode zaštite metalne kulturne baštine | 10 |
| 2.5.1. Lakovi..... | 11 |
| 2.5.2. Voskovi | 12 |
| 2.5.3. Inhibitori korozije..... | 13 |
| 2.6. Samoorganizirajući monoslojevi | 15 |
| 2.6.1. Fosfonske kiseline | 20 |
| 2.7. Adhezija..... | 21 |
| 2.7.2. SAM-ovi kao poboljšivači adhezije organskih premaza..... | 24 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 27 |
| 3.1. Priprema uzoraka, radnih otopina, dobivanje zaštitnih filmova i nanošenje zaštitnih premaza..... | 27 |
| 3.1.1. Priprema uzoraka..... | 27 |
| 3.1.2. Priprema otopina organskih kiselina i umjetne kisele kiše | 29 |
| 3.1.3. Ispitivanje različitih postupaka nanošenja filmova fosfonskih kiselina..... | 30 |
| 3.1.3.1. Postupak pripreme zaštitnih filmova fosfonskih kiselina metodom kista | 31 |
| 3.1.3.2. Postupak pripreme zaštitnih filmova fosfonskih kiselina metodom prskanja | 31 |
| 3.1.3.3. Postupak pripreme zaštitnih filmova fosfonskih kiselina metodom uranjanja | 32 |
| 3.1.4. Nanošenje organskih premaza..... | 32 |
| 3.2. Elektrokemijska mjerenja | 33 |
| 3.2.1. Tehnike s istosmjernom strujom ^{2,124} | 35 |
| 3.2.2. Tehnike s izmjeničnom strujom (EIS) | 38 |
| 3.3. Analiza površinskih karakteristika | 44 |
| 3.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR)..... | 45 |
| 3.3.2. Goniometrija..... | 47 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 3.3.3. | Elipsometrija | 53 |
| 3.3.4. | Spektroskopija fotoelektrona rendgenskim zrakama (XPS) | 54 |
| 3.3.5. | Sum Frequency Generation (SFG)..... | 55 |
| 3.3.6. | Optička i pretražna elektronska mikroskopija (SEM)..... | 57 |
| 3.3.7. | Masena spektrometrija sekundarnih iona mjerenjem vremena proleta (ToF-SIMS) | 58 |
| 3.4. | Termogravimetrijska analiza (TGA)..... | 59 |
| 3.5. | Ispitivanje prionjivosti premaza vlačnom metodom (engl. <i>pull-off test</i>)..... | 60 |
| 3.6. | Mjerenje debljine suhog sloja premaza | 60 |
| 3.7. | Ubrzana korozijska ispitivanja | 61 |
| 3.8. | Izlaganje uzoraka vanjskom okolišu..... | 61 |
| 4. | REZULTATI I RASPRAVA | 62 |
| 4.1. | Formiranje SAM-ova na čistoj površini bronce | 63 |
| 4.1.1. | Optimiranje parametara metode nanošenja kistom | 64 |
| 4.1.2. | Optimiranje parametara metode nanošenja prskanjem | 71 |
| 4.1.3. | Usporedba sve tri metode nanošenja filmova fosfonske kiseline..... | 74 |
| 4.2. | Ispitivanje različitih fosfonskih kiselina u zaštiti bronce | 79 |
| 4.2.1. | Elipsometrija | 80 |
| 4.2.2. | Kontaktni kut..... | 80 |
| 4.2.3. | FTIR | 82 |
| 4.2.4. | SFG..... | 84 |
| 4.2.5. | Elektrokemijska mjerenja..... | 86 |
| 4.2.6. | Elektrokemijska impedancijska spektroskopija | 89 |
| 4.2.7. | Pretražna elektronska mikroskopija | 97 |
| 4.3. | Utjecaj sastava metalne podloge na formiranje SAM-ova | 100 |
| 4.3.1. | Analiza površinskih karakteristika | 100 |
| 4.3.2. | Elektrokemijska mjerenja..... | 106 |
| 4.3.3. | TOF-SIMS..... | 117 |
| 4.4. | Poboljšanje zaštitnih svojstava organskih premaza na čistoj bronci fosfonskim kiselinama..... | 119 |
| 4.4.1. | Dobivanje monosloja fosfonske kiseline..... | 120 |
| 4.4.2. | Poboljšanje zaštitnih svojstava organskih premaza na čistoj bronci fosfonskim kiselinama | 123 |
| 4.5. | Patinirana bronca, dobivanje filmova-različite metode..... | 139 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 4.5.1. | Zaštita patinirane bronce filmovima fosfonske kiseline | 140 |
| 4.5.2. | Zaštita patinirane bronce filmovima fosfonske kiseline i Paraloidom B72 | 146 |
| 4.6. | Reverzibilnost | 152 |
| 5. | ZAKLJUČAK | 153 |
| 6. | POPIS LITERATURE | 156 |
| | ŽIVOTOPIS | 177 |

1. UVOD

Kulturna baština, materijalna i nematerijalna, predstavlja bogatstvo naroda kojem pripada, ali i čovječanstva općenito. S obzirom da je kulturna baština trajni zapis povijesti, od izuzetne je važnosti njena zaštita. Metalna kulturna baština, a uglavnom se misli na spomenike, podložna je spontanom propadanju koje nazivamo korozija. Korozija je nepovratna međupovršinska reakcija materijala (metala, keramike, polimera) s okolinom koja rezultira njegovim otapanjem.¹ Iako korozija općenito donosi velike gubitke te se ulažu velika financijska sredstva u zaštitu od korozije i u razvoj novih rješenja, ona se ne može spriječiti nego samo usporiti.

Bronca je jedan od najzastupljenijih metala koji se koristi prilikom izrade spomenika kulturne baštine. Pogodna je za izradu skulptura zbog laganog širenja neposredno prije stvrdnjavanja, ispunjavajući tako najfinije detalje kalupa. Kako se hladi, skuplja se i olakšava odvajanje od kalupa. Za učestalost korištenja odgovorna je i njena visoka korozijska otpornost zbog velikog udjela kositra te stvaranja bakrovih oksida na površini koji ju štite. Nakon duljeg izlaganja atmosferskim uvjetima na njenoj površini spontano nastaju korozijski produkti koji se nazivaju patina. Patina daje karakterističan i estetski privlačan izgled skulpturama, a također ima i zaštitu ulogu jer sprječava daljnje otapanje metala koji se nalazi ispod. S obzirom da je stvaranje prirodne patine dugotrajan proces, provodi se postupak umjetne patinacije kako bi se stvorio željeni završni izgled.

Unatoč svojoj dobroj korozijskoj otpornosti, brončana kulturna baština izložena vanjskom okolišu podložna je propadanju uslijed korozivnog djelovanja vlage i onečišćenja iz zraka. Padaline dovode do otapanja zaštitnih slojeva na bronci što dovodi i do samog otapanja bronce i gubitka izvornog oblika skulpture. U ovakvim uvjetima također dolazi i do ubrzanog propadanja zaštite koja se nanosi na brončanu kulturnu baštinu te ju je potrebno češće nanositi. Za razliku od zatvorenih prostora gdje se uvjeti u kojima su skulpture izložene mogu kontrolirati te je trajnost zaštite zadovoljavajuća, u vanjskim uvjetima to nije slučaj. Osim padalina i onečišćenja iz zraka koji smanjuju učinkovitost i trajnost zaštite, temperaturni utjecaj, Sunčevo zračenje i drugi faktori također doprinose njenom ubrzanom propadanju te ju je ponekad potrebno nanositi i nekoliko puta godišnje.

Za razliku od industrijskih premaza koji imaju veliku trajnost i otpornost, zaštita koja se koristi za metalnu kulturnu baštinu ima znatno manju učinkovitost, a njen odabir limitiran je specifičnim zahtjevima konzervatorske struke. Zaštita koja se koristi ne smije vizualno

mijenjati tretiranu površinu te se mora moću ukloniti s površine bez njenog oštećivanja. Iako se već godinama radi na istraživanju novih metoda zaštite metalne kulturne baštine, njena zaštita i dalje je neriješen problem. Ovaj se rad bavi ispitivanjem samoorganizirajućih filmova organskih kiselina za zaštitu čiste i patinirane bronce te za poboljšanje zaštitnih svojstava premaza koji se koriste za zaštitu metalne kulturne baštine. Samoorganizirajući filmovi već su desetljećima istraživani u literaturi. Prva istraživanja započela su na zlatu da bi se kasnije proširila i na druge čiste metale. Nešto je manje radova na legurama dok su radovi na bronci slabo zastupljeni. Samoorganizirajući filmovi dugolančanih organskih kiselina tanki su i uređeni zaštitni slojevi koji nastaju spontano adsorpcijom organskih molekula na površinu supstrata iz kapljevite ili parne faze, nakon čega slijedi samoorganizacija alkilnih lanaca. Mogu se formirati i na grubo i nepravilno oblikovanim površinama i na gotovo svakom supstratu. Završnom skupinom u molekuli mogu se kontrolirati fizikalna i kemijska svojstva modificirane površine. U ovom je radu ispitan utjecaj strukture organske kiseline, postupak njenog nanošenja, vrste organskog premaza kao i svojstava brončane podloge na postignutu korozijsku zaštitu kako bi se usporilo propadanje metalne kulturne baštine i poboljšala dosadašnja zaštita.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Bronca

Predmeti koji čine povijesnu i kulturnu baštinu napravljeni su od velikog broja različitih materijala. Njihova starost varira u stoljećima i nalaze se u okolišima koji se mogu drastično razlikovati. Iako zub vremena sam po sebi ostavlja tragove na kulturnoj baštini, industrijalizacija te rast stanovništva uvelike utječu na stanje u kojem se danas nalazi.

Jedan od najčešće korištenih materijala u metalnoj kulturnoj baštini je bronca. Bronca je legura bakra s kositrom koja u svom sastavu može sadržavati ostale legirne elemente poput cinka, nikla, fosfora, aluminijskog, mangana ili olova. Njena upotreba seže do 3000. godine prije Krista, a značajniju je upotrebu doživjela u brončanom dobu (2000.-750. g. pr. Kr.) kada je korištena za izradu oružja, oruđa, nakita i posuđa. Kroz povijest se sastav bronce mijenjao, ali danas se s velikom točnošću mogu proizvoditi bronce željenog sastava. Svojstva bronce ovise o njenom sastavu kao i o tome kako je obrađena. Najpoznatije vrste bronce su kositrena, fosforna, aluminijska, niklena i manganska. Kositrena bronca je najstarija bakrena slitina. U svom sastavu ima 80% ili više bakra te do 20% kositra. Ima visoku korozivnu otpornost, tvrđa je od bakra i ima mali koeficijent trenja. Pogodna je za lijevanje, kovanje, prešanje i valjanje. Fosforna bronca sadržava od 0,1 do 0,5% fosfora koji se dodaje kositrenoj bronci i sprječava stvaranje oksida pri lijevanju. Dodatkom ovog legirnog elementa povećavaju se čvrstoća i tvrdoća bronce. Aluminijska bronca sadržava 5 do 12% aluminijskog te se odlikuje visokom čvrstoćom i tvrdoćom te otpornošću prema atmosferskoj i kemijskoj koroziji. Vrlo često se koristi za izradu armatura i strojnih dijelova poput zupčanika, ventila, cijevi i šipki u kemijskoj industriji i strojogradnji. Niklena bronca sadržava 8 do 16% nikla te kao i aluminijska ima vrlo dobra mehanička svojstva zbog kojih je pogodna za korištenje kao visoko opterećena armatura. Manganska bronca u svom sastavu ima 2,5 do 4% mangana. Često se koristi u morskome okruženju zbog velike otpornosti na koroziju i slanu vodu, kao i u preciznoj strojnoj obradi zbog lake obradivosti.² Iako su zbog svojih svojstava bronce pogodne za upotrebu u brojnim područjima, jedno od najznačajnijih područja primjene je izrada skulptura. One imaju svojstvo vrlo malog povećanja volumena prilikom prelaska iz tekućeg u kruto stanje zbog čega su idealne za lijevanje u kalupe prilikom izrade skulptura.

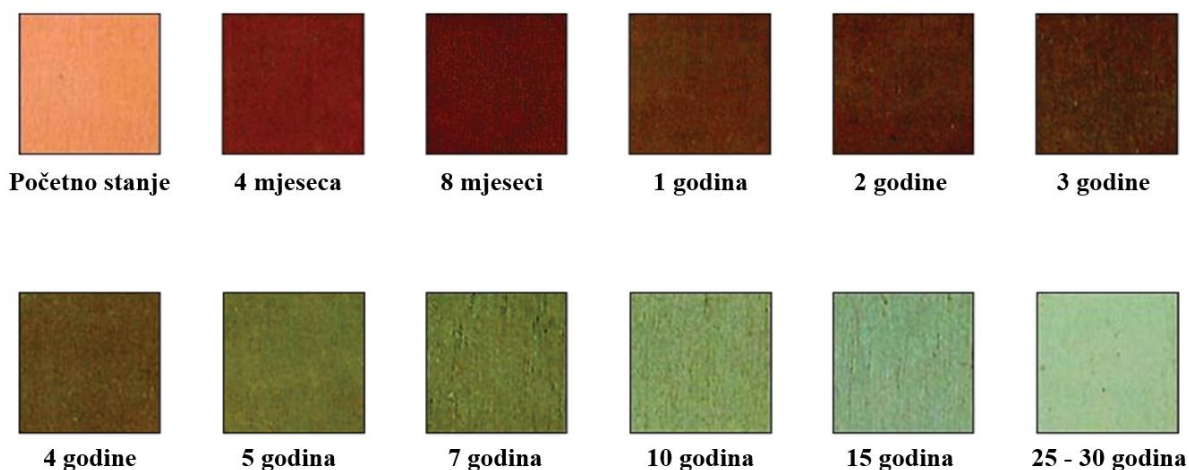
2.2. Patina

Pod djelovanjem vode i drugih prisutnih tvari iz okoliša dolazi do pojave korozije na bakru i bakrenim legurama koja rezultira nastajanjem korozijskih produkata koji se zovu patina. Ovako nastala patina naziva se prirodnom, a s obzirom da je njen nastanak dugotrajan proces, kod izrade ili restauracije umjetničkih djela provode se postupci umjetne patinacije.

U slučaju kulturne baštine patina je sastavni dio bakra i bakrenih legura te ima važnu estetsku, a ponekad i zaštitnu ulogu.

2.2.1. Prirodna patina

Prirodna patina nastaje spontano dugotrajnim izlaganjem bronce okolišu kao rezultat kemijske interakcije sa spojevima iz zraka, naročito SO₂, CO₂ ili kloridima, iako i drugi spojevi poput NO₂, O₃ i H₂S mogu imati utjecaja.³ Proces nastanka prirodne patine vrlo je kompleksan i prolazi kroz različite faze. Površina bronce prvo poprima svijetle crvenkasto smeđe tonove koji s vremenom postaju sve tamniji, a mogu doći čak i do crnih. Sve ove promjene boje događaju se zbog nastanka oksida pod nazivom kuprit (Cu₂O), a boja se mijenja kako raste njegova debljina. Zeleno-plavi sloj patine formira se na oksidu reakcijom sa spojevima iz zraka.⁴



Slika 2.1. Prikaz nastanka i promjene boje patine na bakru kroz period od 30 godina.⁵

Trajanje ovog procesa ovisi o okolišu u kojem se bronca nalazi. U ruralnim sredinama koje su znatno manje onečišćene ovakav proces nastanka patine može trajati i do 30 godina pri čemu nastaje karbonatna patina. U urbanim, a naročito industrijskim područjima ovaj proces može trajati 5 do 7 godina, a ponekad i manje uz dominantni nastanak sulfatne patine. Koliko se

promijenila atmosfera govori podatak da je u Kopenhagenu za stvaranje zelene patine 1930-ih bilo potrebno 20 do 30 godina, a 1960-ih to se vrijeme smanjilo na samo 8 godina.⁶ U čistim okolišima gdje sušni periodi traju dugo, poput Adelaidea u Australiji, nije rijetkost da na krovovima od bakra crna boja patine ostaje 80 do 90 godina s vrlo malo prisutne zelene patine.⁴ Promjena boje brončane patine kroz period od 30 godina izložene vanjskom okolišu prikazana je na slici 2.1.

Vanjski zeleni sloj patine najčešće se sastoji od brohantita, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, a unutarnji od već spomenutog kuprita. Brohantit je pronađen na bakru i bakrenim legurama izloženima ruralnim, urbanim, industrijskim i morskim okolišima. Atakamit, $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_2$, se uglavnom nalazi u vanjskom sloju patine izloženoj morskom okolišu s velikom koncentracijom klorida. Na brončanim arheološkim iskopinama vrlo često se može pronaći malahit, $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ te je njegov nastanak u atmosferskim uvjetima malo vjerojatan. Ukoliko i dođe do njegova nastanka, to je uglavnom u čistoj atmosferi.⁷

Razlog najčešće pojave brohantita u sastavu patina leži u njegovoj stabilnosti. Analize termodinamičke stabilnosti različitih vrsta patine pokazale su da su bakrovi hidroksisulfati 100 puta stabilniji (manje topivi) nego ekvivalentne kloridne ili karbonatne patine, a 10000 puta stabilniji od ekvivalentnih nitratnih patina.⁴ Boja patine mijenja se ovisno o udjelu pojedinih minerala koji su prisutni u njoj.

2.2.2. Umjetna patina

S obzirom da je nastanak prirodne patine dugotrajan proces, bronca se umjetno patinira kako bi se postigao zadovoljavajući estetski izgled i zaštitna funkcija ovako formiranih slojeva. Patinacija je važan korak u procesu stvaranja ili restauracije brončanih spomenika. Postoje mnogobrojne recepture za patinaciju,⁸ a kemijski sastav dobivene patine ovisi o otopinama i pastama koje su korištene. Umjetna patina je poroznija i manje kompaktna od prirodne te se njeni slojevi ne mogu tako dobro vezati na površinu bronce. Do vezanja dolazi postupno pod utjecajem klimatskih uvjeta, naročito kada se izmjenjuju periodi oborina sa sušnim periodima. Umjetno stvorena zelena patina podložnija je ispiranju oborinama jer sadrži više vodotopivih spojeva nego prirodna.⁹

2.3. Propadanje brončane kulturne baštine

Iako bronca ima dobra mehanička i kemijska svojstva, podložna je propadanju kao i sva ostala metalna i nemetalna kulturna baština. Uzroci propadanja mogu biti fizičke, kemijske ili biološke prirode ili kombinacija navedenih faktora.¹⁰ Fizička oštećenja nastaju kao posljedica primjene vanjske sile, najčešće djelovanjem čovjeka, dok su kemijska i biološka oštećenja posljedica okoliša kojemu je kulturna baština izložena. Okolišni faktori koji u najvećoj mjeri mogu utjecati na njeno stanje su Sunčevo zračenje, temperatura, voda te zagađenja iz zraka. Sunčevo zračenje ima najveći učinak na ubrzano starenje i propadanje primijenjenih zaštitnih premaza. Temperatura je vrlo utjecajan, ali zanemaren klimatski faktor. Ovisno o geografskoj lokaciji i dobu godine, razlike u temperaturi mogu varirati od -30 °C do +30 °C. Svi građevni materijali osjetljivi su na promjenu temperature te mijenjaju svoj volumen ovisno o njenoj promjeni. Kod većine materijala dolazi do ekspanzije volumena porastom temperature dok se njenim snižavanjem volumen smanjuje. Temperatura također može utjecati na brzinu kemijskih reakcija koje se odvijaju na površini kao i na to koliko dugo će površina ostati vlažna. Ovi faktori imaju velik utjecaj na brzinu korozije metala.

Voda kao okolišni faktor u svim svojim oblicima ima utjecaj na kulturnu baštinu. Bilo da se zadržava na njoj u obliku snijega, pada u obliku kiše ili u plinovitom stanju povećava vlažnost zraka zbog koje može doći do nakupljanja vlage na površini koja pogoduje rastu mikroorganizama. Kada govorimo o bronci, voda ima najveći utjecaj na pojavu korozije samog metala kao i na otapanje gornjih slojeva korozijskih produkata – patine.

Onečišćenja iz zraka iznimno su važan okolišni faktor koji ubrzava propadanje materijala.¹⁰⁻¹⁴ Ovaj problem javlja se otkad je ljudska rasa počela koristiti vatru te je od tad bio u konstantnom porastu. Prvi dokumentirani zapisi o zagađenosti zraka sežu u 1257. godinu kada je žena Henryja III odbila ostati u dvorcu Nottingham zbog zagušujućeg zraka.¹⁵ Prošle su stotine godina prije nego li je Parlament Ujedinjenog Kraljevstva odlučio poduzeti korake kako bi se kvaliteta zraka poboljšala. Do tada su dim i čađa iz tvornica bili znak industrijskog napretka koji je nažalost negativno utjecao na zdravlje tadašnjih ljudi, ali i okoliš. Glavna prekretnica u smanjenju zagađenja zraka na području Europe bila je Konvencija o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka (engl. Convention on Long Range Transboundary Air Pollution, CLRTAP,) usvojena u Ženevi 1979. godine kao pokušaj rješenja za probleme uzrokovane kiselim kišama.^{16,17} Najčešći onečišćivači zraka u urbanim atmosferama su ugljični monoksid (CO), dušikovi oksidi (NO_x), ugljikovodici (HC_n),

sumporov dioksid (SO_2) te lebdeće čestice (engl. particulate matter, PM_{10}) veličine do $10\ \mu\text{m}$. Navedeni onečišćivači imaju dokazani utjecaj na propadanje metalne kulturne baštine u vidu otapanja i zaprljanja.^{11–14,18} U Središnjoj, Sjevernoj i Južnoj Europi se od 1980. do 2000. dogodilo drastično smanjenje korozije bakra i bronce kao posljedica nastojanja smanjenja onečišćenja zraka. Od 2000. i 2010. nije bilo značajnijeg napretka što je vjerojatno povezano s većim koncentracijama PM_{10} čestica u 2010. godini nego 2000.¹⁸ Onečišćivač HNO_3 također se pokazao kao izuzetno štetan s obzirom da je pri istoj koncentraciji korozivniji od SO_2 za 2 do 20 puta, ovisno o kojem se metalu radi, a smanjenje njegove koncentracije znatno je manje nego smanjenje SO_2 .^{13,17,19} U atmosferu dopijeva iz industrija koje ga proizvode ili koriste te iz ispušnih plinova iz vozila, a može nastati i kao produkt reakcije NO_2 s vodom. Također može nastati u okolišu kao reakcija između dušika i kisika za vrijeme grmljavinskih oluja.

Zaprljanje (engl. soiling) vizualna je promjena površine koja postaje tamnija zbog taloženja i nakupljanja atmosferskih čestica. Najčešće se može vidjeti na građevinama u velikim gradovima kao tamno obojenje na površinama koje su originalno svjetlije boje. Procesi taloženja, nakupljanja i uklanjanja čestica brojni su i kompleksni te ovise o fizikalnim i kemijskim svojstvima čestica kao i prirodi površine na kojoj se nakupljaju. Osim što nije estetsko, zaprljanje nije prihvatljivo čak ni ako bazni materijal/metal ostaje netaknut, a uklanjanje također zahtjeva i značajne financijske izdatke. Nadalje, čestice koje čine prljajuću tvar, poput ugljičnih čestica, mogu indirektno utjecati na degradacijski proces materijala djelujući kao katalizator za različite kemijske reakcije. Naročito kada se radi o konverziji SO_2 i NO_x u sumpornu ili nitratnu kiselinu.^{17,20}

Unatoč velikom napretku u smanjenju emisije ispušnih plinova, i dalje postoji velika bojazan po pitanju kvalitete zraka u urbanim područjima zbog rastućeg broja vozila na cestama.

2.4. Kisela kiša

Teško je razdvojiti sve prethodno navedene okolišne čimbenike i promatrati ih odvojeno s obzirom da gotovo uvijek djeluju sinergistički. Jedan takav sinergistički efekt je onaj između onečišćenja zraka i vode koji rezultira nastankom kiselih kiša. Ovaj fenomen poznat je već više od stoljeća kada je prvi put primijećeno uništavanje zgrada, drveća i biljaka koji su bili pozicionirani niz vjetar od kemijskih tvornica koje ispuštaju kisele pare. Šteta je uglavnom nastajala u razdobljima oborina kada su kapljice kiše uklanjale zagađivače zraka. U to vrijeme problem kiselih kiša bio je ograničen lokalno na područje blizu tvornica jer su dimnjaci tvornica bili relativno niski te nije bilo moguće široko rasprostranjivanje onečišćivača. Zrak je također bio zagađen dimom s ložišta iz kućanstava kao i malih elektrana na ugljen.¹⁵

U današnje vrijeme teška industrija je centralizirana, a dobivanje električne energije za veliki broj ljudi odvija se u nekoliko velikih elektrana koje za dobivanje energije koriste različita goriva. Ispušni plinovi iz industrija i elektrana ispuštaju se u atmosferu iz visokih dimnjaka te se raspršuju mnogo šire.

Plinovi koji u najvećoj mjeri dovode do pojave kiselih kiša su SO₂, N₂O, NO i NO₂. SO₂ potječe uglavnom iz elektrana dok je promet glavni uzročnik pojave dušikovih oksida. Ovi plinovi podliježu kemijskim reakcijama s vodom u oblacima te stvaraju ugljičnu (2.1.), nitratnu (2.2, 2.3, 2.4.) i sumpornu kiselinu (2.5., 2.6).¹⁵

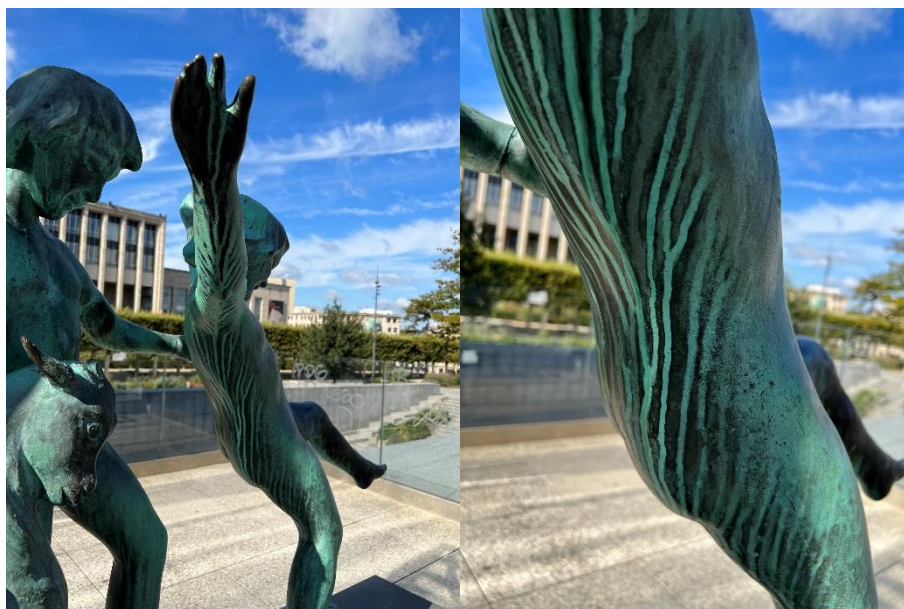


pH vrijednost kiše inače je oko 6,0 zbog otapanja ugljikovog dioksida iz zraka i nastanka ugljične kiseline. Ako kiša ima pH vrijednost nižu od 5,6 smatra se kiselom, dok se jako kiselom smatra ako joj je pH vrijednost oko 3,0.

Kao rezultat korištenja visokih dimnjaka, da bi se smanjio utjecaj ispušnih plinova na lokalnu populaciju, plinovi katkad prelaze državne granice i uzrokuju oštećenja daleko od

mjesta ispuštanja. Primjerice Norveška i Švedska primaju od okolnih zemalja deset puta više plinova odgovornih za nastanak kiselih kiša nego što ih sami proizvode. Veliki dio potječe iz industrijskih područja Ujedinjenog Kraljevstva. U Kanadu tako pristižu velike količine plinova iz srednjeg zapada SAD-a, a u Japan iz Kine.¹⁵

U pogledu kulturne baštine, u posljednjih nekoliko desetljeća kiselu kišu uzrokovala je neprocjenjivu štetu. Otapanje patine koja osim estetske ima i zaštitnu vrijednost te su se promijenila njena svojstva i priroda. To je veliki gubitak jer je patina vrijedan izvor informacija. Otapanje patine predstavlja veliki problem jer se njenim otapanjem otapa i metal koji se nalazi ispod što može rezultirati gubitkom izvorne teksture površine, a time se gube i mnoga estetska obilježja. Osim navedenog, kiselu kišu uvelike skraćuje vijek trajanja zaštite koja se primjenjuje na kulturnim dobrima.^{18,21-23}



Slika 2.2. Otapanje patine na spomeniku u Briselu u Belgiji.

Utjecaj kisele kiše na broncu najjasnije se može vidjeti po otapanju patine pa skulpture izgledaju prošarano kao na slici 2.2. dok je skulptura na slici 2.3. u puno lošijem stanju te se vidi značajno otapanje i patine i bronce.



Slika 2.3. Bronca izložena vanjskoj atmosferi koja je pod utjecajem okolišnih uvjeta i kisele kiše izgubila veliki dio svoje izvorne površine.²²

2.5. Metode zaštite metalne kulturne baštine

Za razliku od metoda zaštite metala koje se koriste u industriji i općenito u ostalim područjima, zaštita metalne kulturne baštine znatno je zahtjevnija zbog specifičnih zahtjeva restauratorsko-konzervatorske struke. Jedan od zahtjeva je da zaštita ne smije mijenjati vizualni izgled tretirane površine. Iako je to gotovo nemoguće postići, važno je da ta promjena bude minimalna te se iz tog razloga koriste prozirni premazi. Osim toga, reverzibilnost primijenjene zaštite također je izuzetno važna. To znači da se zaštita koja se primijeni mora moći ukloniti tako da se tretiranu površinu vrati u prvobitno stanje bez ikakvih oštećenja. To može biti izazovno s obzirom na nehomogenost površine metalne kulturne baštine koja je uglavnom prekrivena različitim korozivskim produktima koji su porozni pa premazi ulaze u pore i vrlo se teško uklanjaju. Reverzibilnost je važna i s aspekta ponovne primjene zaštite s obzirom da ju je potrebno periodički ponovno nanositi. Trajnost premaza u područjima izvan metalne kulturne baštine je od 5-30 godina, ovisno o primjeni, dok je kod zaštite kulturne baštine njihova trajnost svega nekoliko godina ukoliko se radi o artefaktima koji su izloženi vanjskoj atmosferi. Razlog tome su njihova specifična svojstva koja moraju imati kako bi zadovoljili restauratorsko-konzervatorske zahtjeve, ali i vanjski uvjeti koji mogu biti nepovoljni za veću trajnost takvih vrsta premaza.⁹

Premazi za konzervaciju moraju se ponašati dobro na poroznim i nejednakim površinama koje ujedno mogu biti i kemijski nestabilne. Ne postoji savršen premaz, a ovakva površina samo povećava njegove nesavršenosti. Zbog svega navedenog, metode zaštite

metalne kulturne baštine uglavnom se svode na zaštitu lakovima, voskovima i inhibitorima korozije.

2.5.1. Lakovi

Lakovi su viskozne otopine smola u uljima i otapalima. Vrlo često se koriste za zaštitu metalne kulturne baštine od kojih su najznačajniji nitrocelulozni, epoksidni i akrilni polimeri. Nitrocelulozni lakovi počeli su se koristiti 1960-ih godina u muzejima za zaštitu bronce, mjedi i srebra. Zbog brze degradacije prilikom izloženosti vlazi i UV zračenju, ograničeni su na upotrebu u zatvorenom prostoru u kontroliranim uvjetima. Također im je nedostatak što stajanjem poprimaju žućkastu boju. Premazi na bazi epoksidnih polimera imaju izvrsna zaštitna svojstva, ali vrlo rijetko se koriste za zaštitu metalne kulturne baštine zbog svoje slabe topivosti u vodi i organskim otapalima zbog čega imaju slabu reverzibilnost. Za razliku od nitroceluloznih i epoksidnih lakova, akrilni se vrlo često koriste u zaštiti metalnih i nemetalnih kulturnih dobara.⁹

Jedan od najznačajnijih predstavnika akrilnih lakova je Paraloid B72, kopolimer etil metakrilata i metil metakrilata. U upotrebi je od 1950-ih te je od tad jedan od najčešće korištenih premaza u konzervaciji, ali također i u restauraciji kao vezivo i učvršćivač. Paraloid B72 spada među najstabilnije smole te mu je trajnost u kontroliranim uvjetima do 100 godina. Daje lakove velike površinske tvrdoće i otpornosti na prašinu. Za razliku od kontroliranih uvjeta, u uvjetima poput vanjske atmosfere Paraloid B72 pokazuje znatno lošija svojstva. Istraživanje u sklopu PROMET projekta (Developing new analytical techniques and materials for monitoring and protecting metal artefacts and monuments from the Mediterranean region) pokazalo je da na bronci tretiranoj Paraloidom B72 nastaju crne mrlje u porama koje ostaju nakon lijevanja te se one šire. Ovakvo ponašanje premaza ne zadovoljava restauratorsko-konzervatorski zahtjev o vizualnom ne mijenjanju površine.²⁴ Tamnjenje bronce najintenzivnije je u ljeto i jesen kada su najveće koncentracije SO₂ i hlapivih organskih spojeva. Na tim mjestima također je uočeno da je došlo do propadanja premaza. Iako ovaj premaz pokazuje izvrsna svojstva u prvih šest mjeseci, nakon tog perioda njegova zaštitna svojstva nisu zadovoljavajuća u uvjetima agresivnijeg okoliša te se ne bi trebao koristiti kao samostalna zaštita u zemljama Mediterana.

Incralac je vrlo popularan akrilni premaz koji se sastoji od Paraloida B44, kopolimera etil metakrilata i butil akrilata, i benzotriazola (BTA) kao inhibitora korozije. Upotrebljava se

od 1960-ih godina za zaštitu arheoloških i vanjskom okolišu izloženih legura bakra. Osim što njegova upotreba uzrokuje tamnjenje bronce, pokazalo se da mu je vijek trajanja znatno kraći od 5 godina koje navodi proizvođač.²⁵ Za broncu izloženu vanjskom okolišu realan vijek trajanja Incralaca je oko dvije godine. Duljim stajanjem smanjuje se njegova topivost što je vrlo vjerojatno posljedica umrežavanja polimera pogoršana gubitkom benzotriazola.^{21,25} Kako bi se uklonio takav premaz, potrebna su jaka otapala i fizičko uklanjanje koje može oštetiti metal. U literaturi se također navodi da je Incralac podložan biodegradaciji.^{26,27} Kako bi mu se poboljšala svojstva, ispitivan je u kombinaciji s voskom gdje se vosak dodaje kao završni sloj.^{9,28}

2.5.2. Voskovi

Voskovi se sastoje od dugih lanaca ugljikovodika, kiselina, alkohola, estera dugolančanih kiselina i viših alkohola ili smjese navedenih spojeva. Izgrađeni su od zasićenih spojeva što rezultira njihovom stabilnošću.²⁹ Od najranijih vremena koriste se kao vodonepropromočivi materijal i kao vezivo, a zbog svojih svojstava danas se primjenjuju za modeliranje, lijevanje, zaštitu i poliranje. Topljivost im raste zagrijavanjem stoga su iznimno kvalitetan materijal za površinsku zaštitu slika, dok se zbog svoje bezbojnosti i stabilnosti vrlo često koriste za zaštitu metalne kulturne baštine izložene vanjskom okolišu.⁹ Za razliku od većine premaza koji daju plastični sjani izgled tretiranim površinama, korištenjem voska tretirane površine zadržavaju prirodni izgled.

Po porijeklu se dijele na mineralne, biljne, životinjske i sintetske. Razlikuju se po tvrdoći, krtosti, ljepljivosti, sjaju, boji i drugim svojstvima. Njihovim miješanjem mogu se dobiti voskovi točno određenih svojstava potrebnih ovisno o primjeni. Mineralni se voskovi dobivaju ekstrakcijom iz nafte od kojih su u konzervaciji najznačajniji mikrokristalinični. Najčešće korišteni mikrokristalinični voskovi su Renaissance i Cosmoloid 80H. Voskovi imaju svojstvo hidrofobnosti, ali propuštaju kisik prema površini metala.²³

Mnogi prirodni voskovi nisu prikladni za upotrebu u konzervaciji jer starenjem i dolaskom u kontakt s vlagom mogu proizvoditi organske kiseline koje mogu reagirati s metalom.⁹ Vosak može biti problematičan i ako se upotrebljava na poroznim materijala gdje ulazi u pore i teže se uklanja, a također je i sklon nakupljanju prašine.^{25,30} Osim toga, imaju kratak vijek trajanja te se u literaturi navodi kako ih je potrebno nanositi dva do tri puta godišnje kako bi zadržali svoja zaštitna svojstva.⁹ U usporedbi s lakovima pružaju vrlo slabu

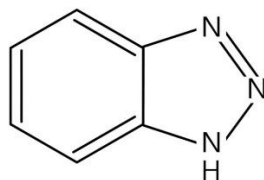
korozijsku zaštitu, a također mogu ubrzati koroziju zadržavajući vodu u kontaktu s metalom zbog svoje poroznosti.^{31,32}

Danas se vrlo često sintetski voskovi kombiniraju s mikrokristaliničnima za zaštitu unutarne i vanjske metalne kulturne baštine, a također se ispituju i u kombinaciji s lakovima, kao već spomenutim Inralacom.

2.5.3. Inhibitori korozije

Inhibitori su tvari koje dodane u maloj količini u agresivni medij mogu smanjiti brzinu korozije. Oni na površini metala tvore netopive spojeve koji stvaraju zaštitni pasivni film koji usporava anodnu i/ili katodnu reakciju odgovornu za koroziju. Prilikom odabira inhibitora treba imati na umu koji će se metal štititi i pri kojim uvjetima (temperatura, tlak, protok, itd.) te treba voditi računa o učinkovitosti, dostupnosti, toksičnosti i isplativosti inhibitora.³ Inhibitori koji se koriste u konzervaciji nisu primarno razvijeni za tu svrhu nego su prvotno korišteni u industriji. Kao i premazi, inhibitori također moraju biti učinkoviti i na površinama prekrivenim korozijskim produktima s obzirom da se oni ne uklanjaju s površine nego se štite kao i metal koji se nalazi ispod. U većini su slučajeva slojevi inhibitora toliko tanki da su nevidljivi te ne mijenjaju izgled tretirane površine. Zbog svoje male debljine nisu otporni na mehanička oštećenja, ali mogu se obnoviti ako su u okolišu prisutne molekule inhibitora.⁹

Najčešće korišten inhibitor za zaštitu bakrenih legura je benzotriazol čija je molekula prikazana na slici 2.4. To je organska molekula koja u svojoj strukturi sadrži benzenski prsten i triazol. Prisutnost dušikovih atoma u triazolu omogućuje mu adsorpciju na bakar. Prvi put je upotrijebljen 1967. godine za zaštitu starina od bakra i bakrenih legura.⁹ Od tada ga mnogi konzervatori koriste kao preventivni tretman za konzervaciju arheoloških bakrenih legura zbog njegove sposobnosti da formira komplekse s Cu(I) i Cu(II).

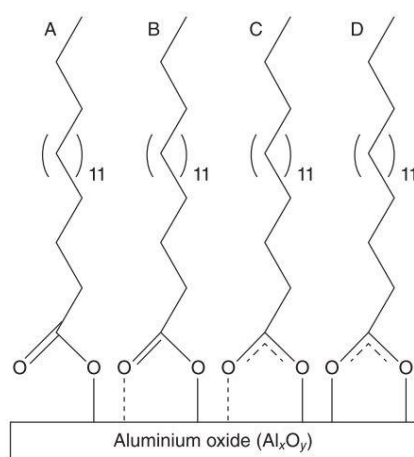


Slika 2.4. Molekula benzotriazola.

Učinkovitost BTA dokazana je na čistim bakrenim površinama dok je na korodiranim površinama učinkovitost i dalje upitna, naročito za artefakte koji sadrže klorirane faze.⁹ U

literaturi ima mnogo radova koji se bave ispitivanjem BTA u kombinaciji s različitim premazima kako bi se vidjelo može li zajedničko djelovanje inhibitora i premaza nadmašiti učinkovitost pojedinačnog djelovanja.^{3,33,34} Unatoč dobrim zaštitnim svojstvima, i dalje se traže alternative za ovaj inhibitor, prvenstveno zbog njegove toksičnosti, a zatim i visoke cijene.^{3,25} Kao potencijalna zamjena ispitivani su imidazoli koji imaju sličnu strukturu poput BTA.³⁵⁻³⁷

Brojna su ispitivanja provedena na karboksilatima za zaštitu metalne kulturne baštine.³⁸ Oni djeluju kao inhibitori korozije koji tvore trodimenzionalnu strukturu taloženjem na površini štice metala. Nastale trodimenzionalne strukture nazivaju se samoorganizirajući monoslojevi o kojima će kasnije biti više riječi. Karboksilne kiseline su derivati masnih kiselina dobiveni iz biljnih ulja poput ricinusovog, suncokretovog ili palminog te kao takvi ne tvore toksične spojeve. Njihova kemijska formula je $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{COOH}$ ili skraćeno HC_n gdje je n broj ugljikovih atoma u alkilnom lancu.³⁹ Brojna su istraživanja pokazala njihovu učinkovitost zaštite na različitim metalnim površinama, prva istraživanja za zaštitu na metalnoj kulturnoj baštini proveli su Rapin i sur.⁴⁰ i Rocca i sur.⁴¹ na bakru, odnosno olovu. Pokazalo se da na učinkovitost zaštite ovih inhibitora utječe duljina alkilnog lanca, gdje dulji lanac pruža bolju zaštitu. Također veću zaštitu pružaju filmovi inhibitora dobiveni iz otopina veće koncentracije karboksilata. Ovisno o površini, karboksilati se mogu vezati preko jednog (monodentatno) ili oba kisikova atoma (bidentatno), a njihova je adsorpcija relativno brz proces.⁴²⁻⁴⁶ Na slici 2.5. prikazano je vezanje karboksilne kiseline na površini aluminijeva oksida.



Slika 2.5. Moguće interakcije karboksilne skupine na površini aluminijeva oksida.⁴⁶

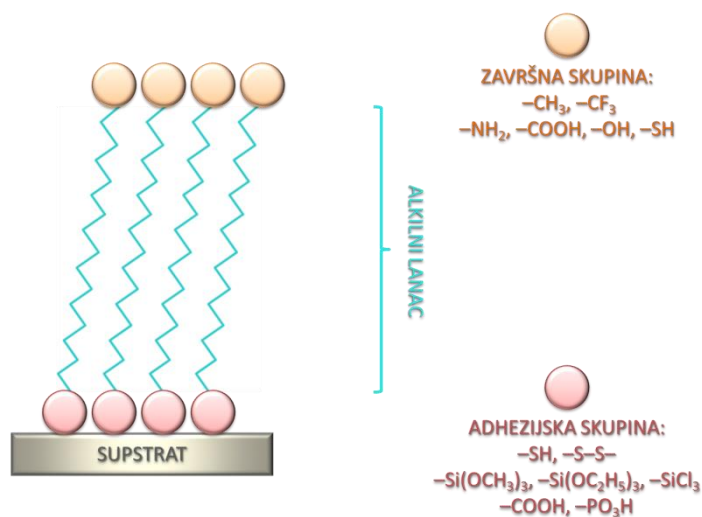
Istraživanja na olovu pokazala su da je cijela površina prekrivena zaštitnim filmom natrijeva dekanoata već nakon jednog sata dok su elektrokemijska mjerenja pokazala kontinuirani porast korozijske otpornosti ovisno o vremenu tretiranja, što upućuje na formiranje multislojeva.⁴⁷ Jedan od najčešćih načina formiranja filmova karboksilata je uranjanje dok je elektrokemijska depozicija također istraživana zbog mogućnosti bolje kontrole depozicijskog procesa.⁴⁸⁻⁵¹

U slučaju bakra, heptanoična i dekanoična kiselina nisu poboljšale njegovu korozijsku otpornost dok je dodekanoična dala bolje rezultate unatoč nehomogenosti formiranog filma.⁵² Što se tiče estetskog izgleda, rezultati nisu bili zadovoljavajući jer je promijenjena originalna boja tretiranog bakra. Značajna poboljšanja u korozijskoj zaštiti bakra dobivena su s tetradekanoičnom kiselinom (HC₁₄) gdje je učinkovitost inhibitora dosegla vrijednost od 97,3% dok je u slučaju bronce učinkovitost bila znatno manja, 67,7%.⁵³ Praćenje vizualnih promjena nije bilo uključeno u ovo istraživanje.

Iako su se za zaštitu metalne kulturne baštine ispitivale samo karboksilne kiseline, još veći potencijal zaštite imaju fosfonske kiseline jer imaju veći afinitet vezanja za metalne površine i tvore stabilnije strukture.⁵⁴⁻⁵⁸ Fosfonske kiseline ispitivane su na brojnim metalima,⁵⁹⁻⁶⁸ ali nedostaje istraživanja na bronci, stoga se ovaj rad bavi ispitivanjem dugolančanih fosfonskih kiselina za zaštitu bronce i brončane patine.

2.6. Samoorganizirajući monoslojevi

Samoorganizirajući monoslojevi (engl. Self-Assembled Monolayers, SAMs) su tanki uređeni zaštitni filmovi koji nastaju spontano adsorpcijom organskih molekula na površinu metala iz kapljevite ili parne faze. Oni su ekološki prihvatljiva metoda zaštite od korozije koja istovremeno djeluje kao inhibitor korozije te kao nanopremaz tvoreći barijeru između štice površine i agresivnog okoliša.



Slika 2.6. Shematski prikaz molekula koje imaju sposobnost samoorganizacije.⁶⁹

Organske molekule sposobne za formiranje SAM-ova sastoje se od tri dijela, adhezijske i završne funkcionalne skupine te alkilnog lanca koji ih povezuje (slika 2.6.). Adhezijska skupina ili glava molekule odgovorna je za vezanje molekule na površinu metalnog supstrata. Molekule se mogu vezati slabim fizikalnim silama pa govorimo o fizisorpciji ili znatno jačim kemijskim vezama pa govorimo o kemisorpciji. Kako bi se dobili što stabilniji filmovi na površini, odabir odgovarajuće adhezijske skupine od iznimne je važnosti. Ako adhezijska skupina ima veliki afinitet prema površini koju štiti, pokušat će se vezati na svako dostupno mjesto te u tom procesu vezanja gura zajedno molekule koje su se već prethodno vezale.⁷⁰

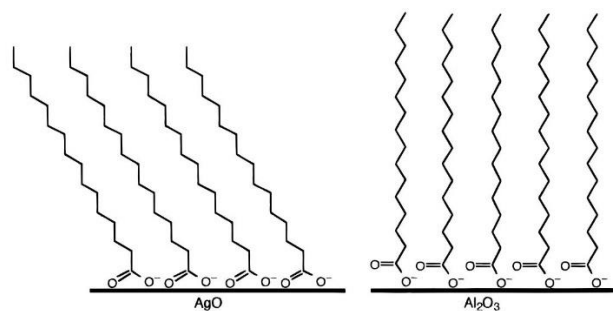
Adsorpcija organskih molekula na metalnu površinu povezana je s heteroatomima u adhezijskoj funkcionalnoj skupini (S, O, N ili P).³⁵ Završna funkcionalna skupina ili rep molekule određuje kemijska i fizikalna svojstva modificirane površine, poput toga da li će površina biti hidrofilna ili hidrofobna,^{71,72} a može koristiti i za vezanje drugih organskih i bioaktivnih molekula.^{42,71} Alkilni lanac je uz adhezijsku skupinu odgovoran za stabilnost i uređenost filmova na površini. On omogućava stvaranje uređenih, usko pakiranih struktura koje su u međusobnoj interakciji uslijed djelovanja van der Waalsovih sila. Duljina lanca ima značajnu ulogu u formiranju uređenih filmova kao i u njihovim zaštitnim svojstvima. Korištenjem dugolančanih molekula nastaju filmovi s vrlo niskim stupnjem defekata u strukturi.^{73,74}

SAM-ovi su vrlo jednostavni za pripremu te se mogu pripremiti depozicijom iz parne faze, elektrodepozicijom ili postupkom uranjanja u otopinu. Mogu se formirati i na grubo i nepravilno oblikovanim površinama, a male su količine dovoljne za prekrivanje velikih površina.⁷⁵ Ukoliko su prisutna oštećenja u filmu, mogu se regenerirati *in-situ* ukoliko su prisutne molekule adsorbata u blizini filma.^{42,43} Zbog svojih svojstava, SAM-ovi nalaze primjenu u brojnim područjima poput zaštite od korozije, katalizi, biomedicini, senzoricima, optici i elektronici.^{66,72,76–84}

Iako je prvi rad o SAM-ovima objavljen davne 1946. godine,⁸⁵ njihov potencijal u to vrijeme nije bio prepoznat. Značajniji interes pobudili su tek 1983. kada su Nuzzo i Allara⁸⁶ pokazali da se SAM-ovi alkantiola na zlatu mogu formirati adsorpcijom di-n-alkil-disulfida. Sve do danas alkantioli na zlatu su najispitivaniji sustav SAM-ova. Na čistim i kemijski inertnim metalima poput zlata lakše je dobiti reproducibilne filmove zbog jednostavnije pripreme podloge prije adsorpcije molekula. Prilikom formiranja SAM-ova alkantiola na zlatu prvo dolazi do pucanja S–H veze, nakon čega slijedi formiranje tiolata R–S–Au uz desorpciju molekule vodika, H₂. Glava molekule tiola (–SH) ima snažan afinitet za kovalentno vezanje na specifična mjesta na površini zlata. Prvi korak samoorganizacije tiola na zlatu je brz, a to je difuzijski kontrolirana adsorpcija na površinu praćena sporim korakom reorganizacije molekula na površini i formiranjem uređenog monosloja uslijed van der Waalsovih sila među alkilnim lancima molekula.

Tioli su ispitivani i za korozijsku zaštitu željeza^{87–89} i bakra^{90–92} te je potvrđeno njihovo zaštitno djelovanje u različitim agresivnim medijima. Iako je reakcija kemisorpcije tiolnih molekula kinetički favorizirana, ona je termodinamički nestabilna.⁸⁴ Alkantioli tvore SAM-ove samo na čistim neoksidiranim metalima pa je time njihova primjena ograničena. Osim toga, nestabilni su u različitim vodenim i biološkim medijima i imaju mali stupanj kemijske i mehaničke robusnosti.^{72,84,93–96} Uz sve navedeno, nedostatak korištenja alkantiola je i njihova toksičnost.

Uz tiole, silani su skupina molekula koja je također često ispitivana za samoorganizaciju na metalima,⁷⁷ a na bakru su se pokazali učinkovitima za zaštitu od korozije.^{97,98}

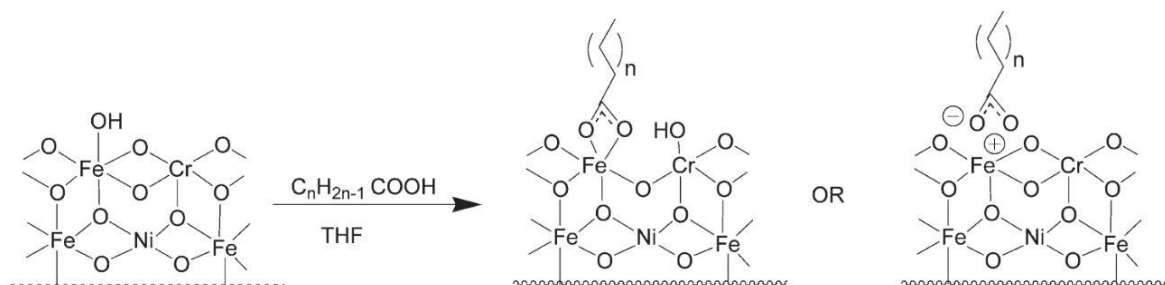


Slika 2.7. Shematski prikaz vezanja masnih kiselina na AgO i Al_2O_3 .⁷⁷

S obzirom da neplemeniti metali u kontaktu s okolišem u vrlo kratkom vremenu oksidiraju, brojna istraživanja su se usmjerila na ispitivanje SAM-ova na oksidiranim površinama čistih metala poput aluminija,^{43,45} bakra,^{45,67,68,90,99–101} cirkonija,^{99,102} nikla,⁵⁹ titana,^{99,103} srebra^{45,99} i željeza.^{99,104} Oksidi različitih metala međusobno se značajno razlikuju i imaju veliki utjecaj na način vezanja SAM-ova na njihovu površinu te na uređenost i stabilnost dobivenih filmova. Istraživanje stearinske kiseline na Al_2O_3 pokazalo je da do bidentatnog vezanja dolazi na površini monokristala dok u slučaju amorfne strukture Al_2O_3 dolazi kombinacije mono- i bidentatnog vezanja.⁴⁶ Tao i sur.⁴⁵ također su pokazali da je kemisorpcija n-alkanoične kiseline različita na različitim amorfnim metalnim oksidima. Na AgO površini se oba kisika karboksilata vežu gotovo simetrično dok se na CuO i Al_2O_3 vežu asimetrično i kut otklona od vertikale je blizu 0° (Slika 2.7.).

Formiranje samoorganizirajućih filmova na oksidiranim legurama metala predstavlja još veći izazov. Iako se oni mogu formirati na gotovo svim površinama, nemaju jednak afinitet prema svakoj površini, odnosno ako govorimo o legurama, nemaju jednak afinitet prema svakom elementu u leguri. Isto tako, površina legure može biti i samo djelomično prekrivena oksidima uz postojanje oštećenja.⁵⁴ Osim navedenog, na vezanje i stabilnost SAM-ova utječe i pH otopine iz koje se molekule adsorbiraju na površinu, koncentracija te otopine, temperatura kojoj je metal bio izložen prije, za vrijeme i nakon formiranja filma kao i koliko je bilo trajanje svakog tog koraka, duljina alkilnog lanca te izoelektrična točka metala.^{45,81,82,99,105–107} Veća kiselost funkcionalne skupine, odnosno niža pK_a vrijednost olakšava formiranje filma preko kiselinsko-bazne reakcije. Redoslijed rasta pK_a vrijednosti kod najčešće korištenih organskih kiselina je: sulfonska < fosfonska < hidroksamska < karboksilna. Prema tome sulfonska je najjača i trebala bi najlakše formirati filmove na metalnim oksidima. Na temelju istraživanja Raman i sur.⁵⁴ sposobnost stvaranja filmova na metalima može se sažeti na slijedeći način: sulfonska = fosfonska > hidroksamska > karboksilna. To je u skladu s teorijom, ali i ostalim istraživanjima gdje se pokazalo da se

fosfonske kiseline vežu snažnije na metalne okside nego druge kiseline.⁵⁴⁻⁵⁸ Mogućnost vezanja organskih kiselina ovisi i o zasićenosti površine hidroksidima pa tako metalni oksidi s većim sadržajem površinskih skupina mogu reagirati i sa slabijim kiselinama kao što je karboksilna.⁵⁴



Slika 2.8. Predložene sheme vezanja organske kiseline na površinama metalnih oksida korištenjem karboksilne kiseline na čeliku SS316L: (lijevo) kovalentno i (desno) ionsko vezanje.⁵⁴

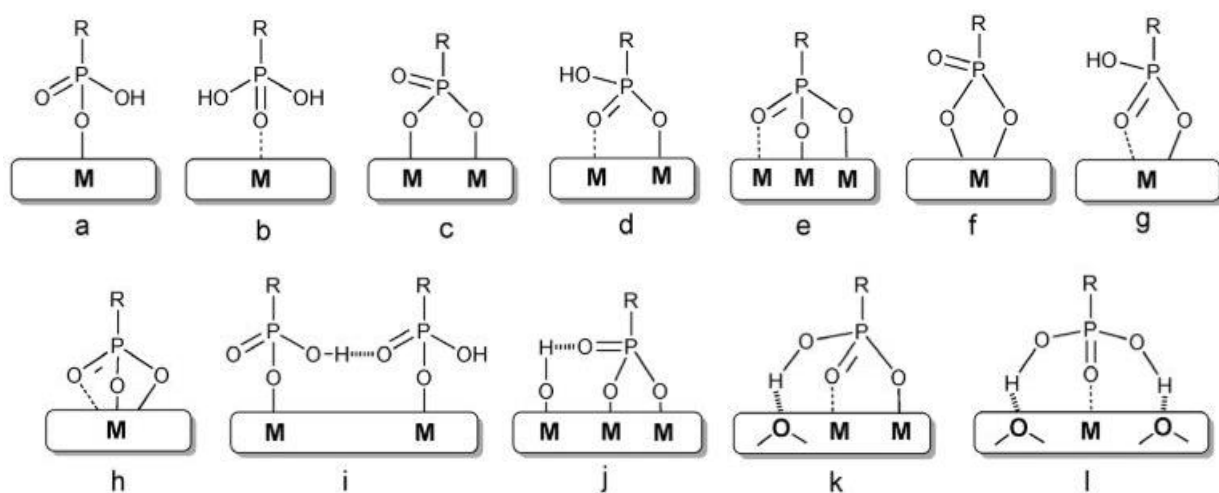
Formiranje samoorganizirajućih filmova na metalnim oksidima je kiselinsko-bazna kemijska reakcija koja se odvija između kiseline i metalnog oksida koji se u obliku μ -okso i hidroksilne skupine ponaša kao Lewisova baza i reaktivan je u kiselim uvjetima.^{43,72} Ova reakcija dovodi do stvaranja jake kovalentne veze. Alternativni mehanizam vezanja je prijenos protona od organske skupine do površinskog hidroksoida, nakon čega slijedi dehidracija koja vodi do ionske interakcije između deprotonirane organske skupine i dehidrirane površine. Ovo je prikazano na slici 2.8. gdje se vidi vezanje karboksilne kiseline na čeliku SS316L.

Brojni su procesi uključeni u formiranje SAM-ova. Prvi korak je kombinacija difuzijskog i konvektivnog transporta molekula adsorbata iz otopine do površine supstrata, a praćen je adsorpcijom. Cjelokupna dinamika adsorpcije može biti kontrolirana difuzijom, brzinom adsorpcije ili miješanim kinetičkim režimom.¹⁰⁸ Na brzinu pojedinih koraka formiranja SAM-ova, osim izbora pogodnog adsorbata za modifikaciju određenog supstrata, utječu razni parametri poput polarnosti otapala, hrapavosti površine, temperature, vremena izlaganja, okolišni uvjeti, duljina lanca molekule i dr.⁶⁹ U prvoj fazi je mali dio površine prekriven molekulama te su one nasumično raspoređene. Druga je faza srednje prekrivenosti koja uključuje konformacijski neuređene molekule i molekule polegnute na površinu. U zadnjoj fazi je površina potpuno prekrivena, molekule su konformacijski uređene, usko su

posložene i orijentirane okomito na površinu s maksimalnim otklonom od 30° od vertikale.¹⁰⁸⁻
110

2.6.1. Fosfonske kiseline

Fosfonske kiseline spadaju u skupinu ekološki prihvatljivih inhibitora te zbog velikog afiniteta vezanja na površine metalnih oksida imaju prednost u odnosu na ostale kiseline. Osim toga, stvaraju jako stabilne filmove na površini zbog čega su ispitivane u brojnim istraživanjima.^{54,58,63,79,81,111} Na mehanizam vezanja fosfonskih kiselina utječu brojni faktori poput pH vrijednosti otopine iz koje se adsorbiraju na površinu, temperatura pri kojoj se adsorbiraju i suše, vrsta otapala, vrsta metalnog oksida i dr. Prisutnost tri kisikova atoma omogućava im mono-, bi- i tridentatno vezanje na površine metalnih oksida u kombinaciji s mogućim elektrostatskim interakcijama i vodikovim vezama. Sva tri kisikova atoma mogu se vezati na isto mjesto na metalu pa govorimo o kelatnom vezanju ili se mogu vezati na tri različita mjesta. Na slici 2.9. prikazane su različite mogućnosti vezanja fosfonske kiseline na površinu metalnog oksida.⁷²



Slika 2.9. Načini vezanja fosfonskih kiselina na površinu oksida metala a) i b) monodentatni način vezanja, c) i d) bidentatni način vezanja, e) tridentatni način vezanja, f) i g) bidentatni način vezanja kelacijom, h) tridentatni način vezanja kelacijom, i) – l) interakcije vodikovim vezama.⁷²

2.7. Adhezija

Pojam adhezija dolazi od latinske riječi *adhaerere* koja znači prijanjati, a definira se kao stanje u kojem se dvije raznovrsne površine iz različitih materijala zajedno drže međusobnim djelovanjem privlačnih sila zbog interakcije molekula, atoma ili iona.¹¹² Pojava adhezije već je godinama predmet brojnih znanstvenih istraživanja zbog svoje multidisciplinarnosti koja uključuje kemiju površina, fiziku, reologiju, kemiju i fiziku polimera te analize naprezanja.

Kroz godine su se razvijale mnoge teorije o fenomenu adhezije, počevši od najjednostavnije intuitivne ideje o povezivanju ljepljivosti s grubom površinom mehaničkim povezivanjem pa sve do mnogih puno sofisticiranijih i kompleksnijih teorija, ali niti jedna od njih u potpunosti ne objašnjava adheziju. Najveći problem je bio u tome što se smatralo kako bi trebalo biti jedno objašnjenje za čitav niz primjera adhezije. Danas je općeprihvaćeno da je svaki pojedini slučaj adhezije potrebno proučiti i objasniti u smislu doprinosa nekoliko mehanizama u kojem neki doprinose u većoj, a neki u manjoj mjeri. Osnovni teorijski principi adhezije podijeljeni su u pet grupa.

2.7.1.1. Mehanička teorija

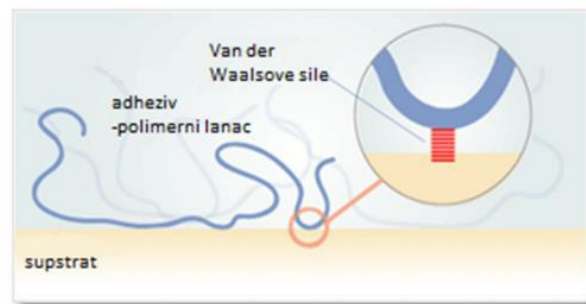
Mehanička teorija je najstarija i odnosi se na intuitivne ideje koje su prve nastale. Prema teoriji mehaničkog povezivanja, dobra adhezija se postiže prodiranjem adheziva u pore, šupljine i druge neravnine na površini materijala na koji se nanosi. Adheziv ne samo da mora dobro kvasiti taj materijal, nego također mora posjedovati i odgovarajuće reološke osobine kako bi mogao prodirati u neravnine u što kraćem vremenskom periodu. Kako se dobra adhezija ostvaruje između velikog broja različitih adheziva i potpuno glatkih površina raznih tipova materijala, jasno je da mehaničko povezivanje, iako u znatnoj mjeri povećava adheziju, nije mehanizam adhezije koji bi se mogao generalno primjenjivati za objašnjenje ovog fenomena. Mehaničkom obradom površine moguće je povećati adheziju. Ovim tretmanom postiže se "mikrohrapavost" površine, čime se može ostvariti veća adhezija i duža trajnost veze. Pored toga što se poboljšava uklještenje adheziva u površinskom sloju materijala, adhezija se poboljšava i zbog drugih faktora kao što su veća dodirna površina, ubrzana kinetika kvašenja i povećana plastična deformacija adheziva.¹¹³ Poneki istraživači smatraju kako se takvom obradom površine postiže bolja adhezija zbog povećanja površine između supstrata i adheziva, a samim time dolazi i do većeg broja molekularnih veza.¹¹⁴



Slika 2.10. Mehanička adhezija.¹¹⁵

2.7.1.2. Adsorpcijska teorija

Adsorpcijska teorija je najprihvaćenija, a samim time i najznačajnija teorija adhezije. Adhezija se ostvaruje na molekularnom nivou pri čemu se uspostavljaju interakcije između atoma i molekula na međupovršini između dviju faza. Jačina i vrsta veza (sila) na međupovršini ovisi o specifičnoj kemijskoj građi komponenata koje su međusobno u kontaktu. Najvažnije međupovršinske sile su Van der Waalsove od kojih su najučestalije Londonove disperzne sile koje potječu od unutrašnjeg kretanja elektrona i neovisne su o dipolnom momentu. Londonove disperzne sile su uvijek u nekoj mjeri uključene u adhezivnu vezu. Kod ove teorije je uvjet da su dva materijala u bliskom kontaktu, a to se postiže tako da se u nekom trenutku u fazi procesa vezanja adheziv nalazi u tekućem stanju.¹¹⁶ U skladu s ovom teorijom, jedan od kriterija dobre adhezije jest kriterij dobrog kvašenja, koji je nužan, ali ne i dovoljan uvjet.

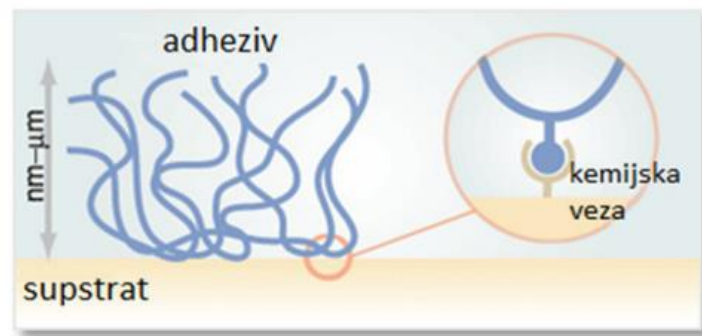


Slika 2.11. Adsorpcijska adhezija.¹¹⁵

2.7.1.3. Kemijska teorija

Brojni su slučajevi u kojima su osim disperznih sila prisutne i primarne kemijske veze koje daju značajan doprinos jačini adhezijske veze. Primarne kemijske veze posjeduju energiju veze u iznosu od 60-1100 kJ/mol, za razliku od sekundarnih koje posjeduju energiju veze od 0,08-5 kJ/mol. One mogu biti kovalentne ili mogu imati značajan udio ionskog

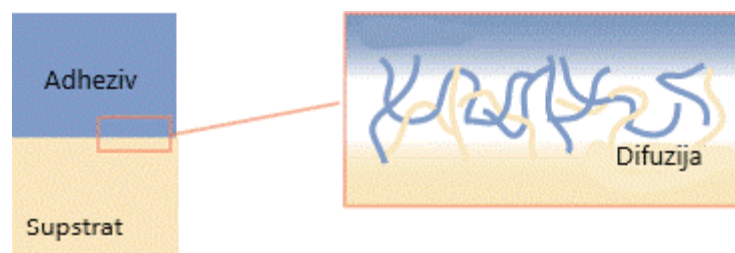
karaktera. Do ovih spoznaja je došlo zahvaljujući sofisticiranim površinskim analitičkim tehnikama koje su dostupne tek u posljednja tri desetljeća.^{112,116}



Slika 2.12. Kemijska adhezija.¹¹⁵

2.7.1.4. Difuzijska teorija

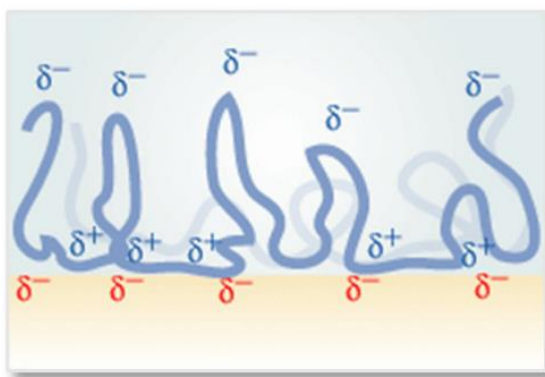
Ako su oba materijala mobilna i topiva jedan u drugom dolazi do spajanja difuzijom, odnosno jedan kraj molekula difundira u drugi polimerni materijal pri čemu nastaje međufaza. Teorija uključuje dovoljnu gibljivost makromolekula ili lančanih segmenata i međusobnu topljivost polimera. Veličina koja govori o međusobnoj topljivosti polimernih faza jest parametar topljivosti. Kada su vrijednosti parametara topljivosti polimernih faza slične ili jednake, znači da su interakcije između faza velike što je glavni uvjet međusobne topljivosti.¹¹⁷



Slika 2.13. Difuzijska adhezija.¹¹⁵

2.7.1.5. Elektrostatska teorija

Elektrostatska teorija pretpostavlja da prilikom dovoljno bliskog kontakta između dva materijala dolazi do prijenosa elektrona i stvara se električni dvosloj. Rezultat toga je pojava elektrostatskih sila između faza koje doprinose ukupnoj jačini spoja.^{116,117}



Slika 2.14. Elektrostatska adhezija.¹¹⁵

2.7.2. SAM-ovi kao poboljšivači adhezije organskih premaza

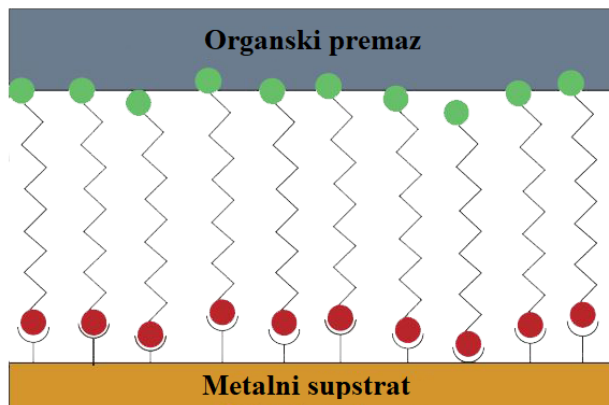
Iako su samoorganizirajući filmovi u današnje vrijeme dosta istraženi, još uvijek ima puno prostora za njihovo istraživanje kao poboljšivača adhezije organskih premaza zbog jednostavnosti njihove pripreme, sposobnosti formiranja na hrapavim i nepravilnim površinama te ekonomske isplativosti s obzirom da je za prekrivanje velikih površina dovoljna mala količina materijala.

Organski premazi pružaju zaštitu od korozije čineći fizičku barijeru između metalnog supstrata i korozivnog medija. U praksi su svi premazi do neke mjere propusni za vodu i kisik, ali to svojstvo uglavnom ne utječe na zaštitu od korozije sve dok je postignuto dobro prijanjanje na metalni supstrat. Do propusnosti vode kroz premaz dolazi zbog nekoliko različitih pokretačkih sila:

- koncentracijskog gradijenta koji se javlja za vrijeme izloženosti metala vodenom mediju ili vlažnoj atmosferi,
- osmoze koja se javlja zbog onečišćenja ili korozivskih produkata na površini metala,
- kapilarnih sila u premazu koje se mogu javiti zbog slabog sušenja premaza, lošeg hlapljenja otapala, slabe interakcije između veziva i aditiva ili zbog zarobljenog kisika prilikom primjene premaza.

Korozija ispod premaza pojavljuje se tek nakon što se uspostavi električni dvosloj na površini metala jer dospjela voda oslabljuje veze između dvije faze. Ovome uvelike doprinosi prisutnost defekata u premazu, poput pora ili rupica, zbog čega je difuzijska barijera oslabljena i dolazi do slabijeg prijanjanja premaza na metal, a samim time i do njegovog odvajanja s površine. U mnogim se okolnostima lokalna anoda javlja upravo na području defekta, a lokalna katoda, gdje uglavnom dolazi do redukcije kisika, na području gdje više

nema adhezije između metala i premaza. Na stabilnost veze između metala i premaza utječe brzina redukcije kisika s obzirom da se tokom te reakcije oslobađaju hidroksidni ioni koji djeluju jako agresivno na kemijske veze unutar samog premaza.¹¹⁸



Slika 2.15. Shematski prikaz modifikacije metala poboljšivačima adhezije.

Kako bi se spriječila ili barem usporila reakcija redukcije kisika, a veze između metalnog supstrata i premaza izdržale napade vode i drugih agresivnih vrsta, poželjno je poboljšati kemijsku interakciju, odnosno adheziju između metalnog supstrata i prvog sloja organskog premaza. Iz tog razloga su mnoga istraživanja usmjerena na razvijanje molekularnih promotora adhezije koji omogućuju vezu između metalnog supstrata i organskog premaza kao što je prikazano na slici 2.15. Ovakav pristup zahtjeva pripremu reaktivnog centra na površini metala na koji će se vezati organska molekula koja ujedno može djelovati i kao inhibitor korozije.¹¹⁹

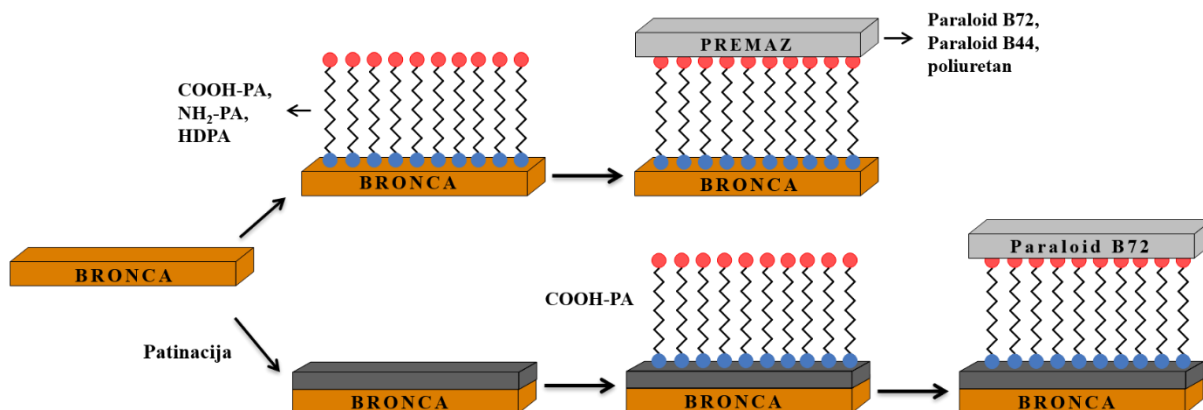
Poboljšivači adhezije mogu se koristiti na dva načina. Prvi je način da se dodaju u organski premaz prije nanošenja na metal, a drugi je način da se površina prvo tretira poboljšivačima adhezije, a tek se onda nanosi premaz. Spojevi koji su se pokazali uspješnima za korištenje na oba načina su organosilani. U upotrebi već više od 30 godina, prvotno kao pojačivači plastike, a kasnije kao dodaci u adhezivima i organskim premazima. Njihova upotreba ima velike prednosti, ali i nedostatke poput visoke cijene i hidrolitičke nestabilnosti.¹²⁰ Opća im je formula $R'-Si-OR$ gdje $-R'$ predstavlja organsku funkcionalnu grupu, a $-OR$ hidrolizirajuću alkoksi grupu. Mogu reagirati s hidrosilnim skupinama na površini i tako tvoriti adsorbirane monomere koji se potom mogu kondenzirati u kompleksne oligomere. Kada se koriste kao dodaci organskim premazima, nakon nanošenja premaza migriraju prema površini supstrata gdje reagiraju s hidrosilnim skupinama na površini i vežu

se na nju. Ako se koriste za predobradu površine prije nanošenja premaza, prvo se hidroliziraju, a zatim formiraju slojeve, najčešće multislojeve, orijentacije ovisne o uvjetima depozicije. Dio se filma s vremenom gubi hlapljenjem, a onaj dio koji ostaje čvrsto se veže na površinu i odgovoran je za vezanje s organskim premazom.¹²¹

Osim organosilana, tioli su se pokazali uspješnima u poboljšanju adhezije epoksidnih premaza na bakru¹²², a fosfonska kiselina za poboljšanje epoksidnih premaza na ugljičnom čeliku.⁶⁶

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprema uzoraka, radnih otopina, dobivanje zaštitnih filmova i nanošenje zaštitnih premaza



Slika 3.1. Postupak pripreme uzoraka.

Na slici 3.1. prikazana je shema postupka pripreme uzoraka CuSn12 bronce ispitivanih u ovom radu. Osim bronce koja se nalazi na shemi, ispitivano je vezanje i stabilnost filmova 16-fosfonoheksadekanske kiseline (COOH-PA) na cinku, kositru, bakru, CuSn6 i kvarternoj bronci.

3.1.1. Priprema uzoraka

Istraživanja su provedena na različitim vrstama bronci te na uzorcima čistih metala koji se najčešće nalaze u bronci kao legirni elementi. Sastav metala i legura prikazan je u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Sastav ispitivanih bronci i čistih metala.

| | | | | | | | | |
|-------------------------|----------------|--------|--------|------|------|------|------|--------|
| Zn | Element | Zn | | | | | | |
| | Wt. (%) | >99.99 | | | | | | |
| Sn | Element | Sn | | | | | | |
| | Wt. (%) | >99.99 | | | | | | |
| Cu | Element | Cu | ostalo | | | | | |
| | Wt. (%) | 99.9 | 0.1 | | | | | |
| CuSn6 | Element | Cu | Sn | | | | | |
| | Wt. (%) | 94.15 | 5.85 | | | | | |
| CuSn12 | Element | Cu | Sn | Pb | Ni | P | Zn | ostalo |
| | Wt. (%) | 87.94 | 11.02 | 0.54 | 0.29 | 0.10 | 0.07 | 0.04 |
| Kvarтерна bronca | Element | Cu | Sn | Zn | Pb | Fe | Ni | ostalo |
| | Wt. (%) | 86.20 | 9.12 | 2.10 | 1.17 | 0.81 | 0.32 | 0.28 |

Kako bi se dobili uzorci za ispitivanje, metalne šipke od pojedinih bronci i čistih metala izrezane su na kupone debljine otprilike pola centimetra te je s jedne strane zalemljena bakrena žica koja služi kao kontakt prilikom elektrokemijskih mjerenja. Tako pripremljeni uzorci zaliveni su dvokomponentnom epoksidnom smolom kako bi se izolirao dio metala koji je zalemljen. Izložena površina uzorka CuSn12 bronce iznosi 1,33 cm², CuSn6, kvarterne bronce i cinka 1 cm², bakra 1,54 cm² te kositra 0,62 cm².



Slika 3.2. Postupak izrade radnih elektroda.⁶⁹

Uzorci su prije svakog nanošenja zaštitnih filmova fosfonskih kiselina polirani brusnim papirima gradacije 800, 1200 i 2500 te su polirani do zrcalnog sjaja glinicom (α -Al₂O₃), veličine čestica 0,1 μ m, na uređaju Buehler MetaServ 250. Nakon mehaničke obrade, uzorci su odmašćeni etanolom u ultrazvučnoj kupelji te su isprani vodovodnom i redestiliranom vodom, a potom su stavljeni u peć na oksidaciju koja se provodila 24 sata na 80 °C.



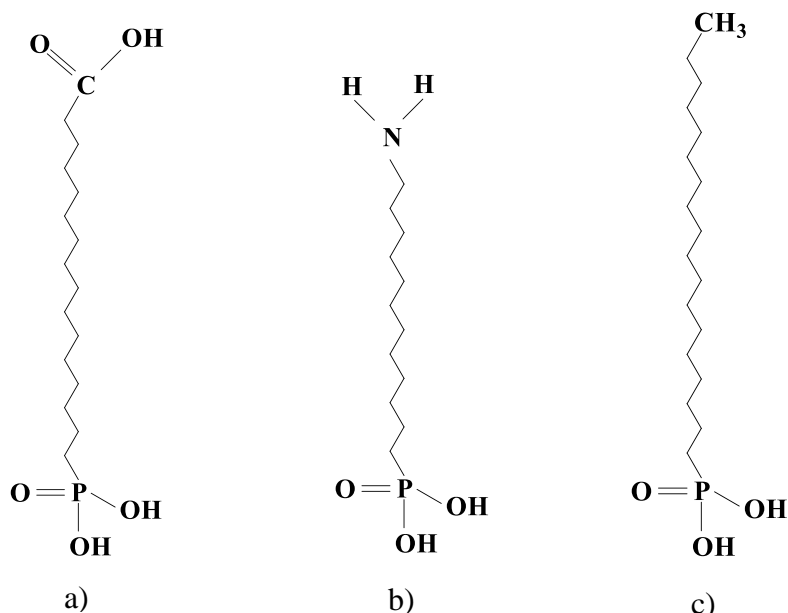
Slika 3.3. Mehaničko strojno poliranje uzoraka i odmašćivanje u ultrazvučnoj kupelji.⁶⁹

Uzorke na kojima se provodila patinacija bilo je dovoljno polirati do gradacije 2500. Potom su odmašćeni etanolom u ultrazvučnoj kupelji te isprani vodovodnom i redestiliranom vodom. Nakon toga su grijani u peći pola sata na 80 °C, a zatim uranjeni u vruću otopinu kalijeva polisulfida masene koncentracije 0,002 g mL⁻¹ na dvije minute kako bi se dobila

tamna patina. Patina je potom brisana spužvom kako bi se uklonili slojevi slabije vezane patine. Ukoliko je nakon brisanja dio površine bronce ostao gol (nepatiniran), postupak se ponovio ponovnim grijanjem uzorka i uranjanjem u otopinu kalijeva polisulfida sve dok se ne bi dobili slojevi patine koji su čvrsto vezani na površinu. Nakon toga se patina isprala redestiliranom vodom i stabilizirala tri dana prije tretiranja kiselinama i premazima.

3.1.2. Priprema otopina organskih kiselina i umjetne kisele kiše

U ovom radu ispitane su tri različite organske fosfonske kiseline za korozivnu zaštitu bronce koje se međusobno razlikuju po duljini alkilnih lanaca i završnim skupinama. Korištene kiseline su 16-fosfonoheksadekanska (COOH-PA, 97%, Sigma Aldrich Corp., SAD, slika 3.4.a) koja ima 16 C atoma i završnu karboksilnu skupinu. Zatim 12-aminododecil fosfonska (NH₂-PA, 95%, Alfa Aesar, Njemačka, slika 3.4.b) koja ima 12 C atoma i završnu amino skupinu te heksadecilfosfonska kiselina (HDPa, 97%, Sigma Aldrich Corp., SAD, slika 3.4.c) koja ima 16 C atoma i završnu metilnu skupinu. Navedene kiseline odabrane su kako bi se ispitaio utjecaj duljine lanca i završne funkcionalne skupine na zaštitu bronce te na poboljšanje zaštitnih svojstava ispitivanih premaza. Etanol je korišten kao otapalo za kiseline zbog ekološke prihvatljivosti te je ispitivano formiranje samoorganizirajućih filmova iz 0,1 mM i 1 mM otopina kiselina.

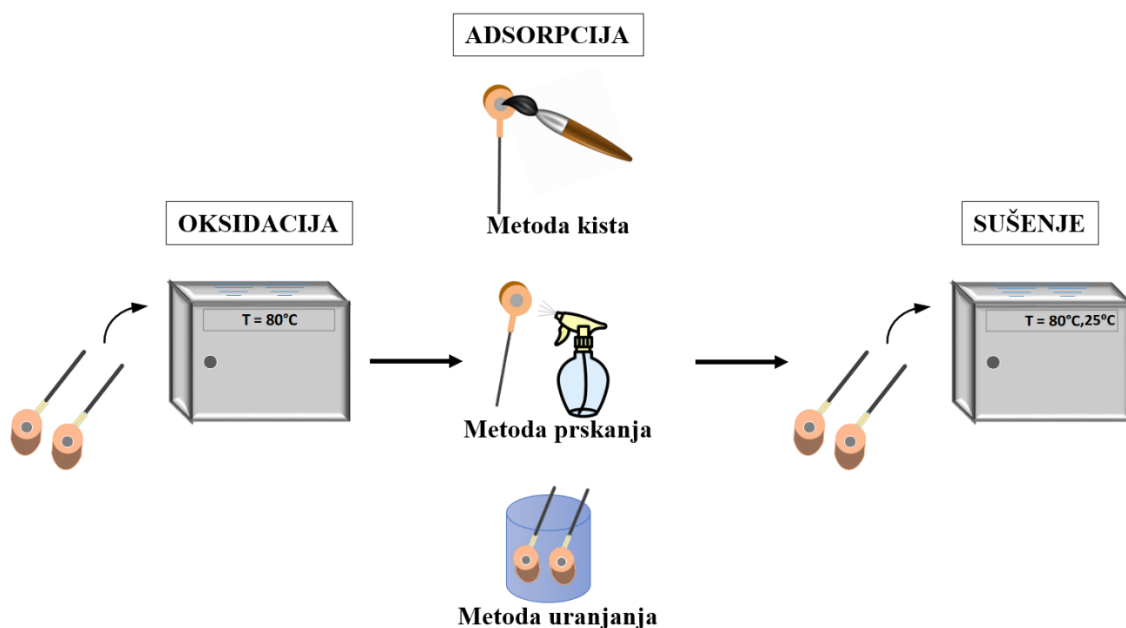


Slika 3.4. Fosfonske kiseline korištene za zaštitu bronce: a) 16-fosfonoheksadekanska, b) 12-aminododecilfosfonska i c) heksadecilfosfonska kiselina.

Umjetna kisela kiša pripravljena je otapanjem $0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{NO}_3$ (p.a., T.T.T., Hrvatska), $0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ (p.a., Kemika, Hrvatska) i $0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ (p.a., Kemika, Hrvatska) u redistiranoj vodi vodljivosti $0,055 \mu\text{S cm}^{-1}$. Otopina se miješala na zraku 3 dana prije zakiseljavanja $0,5 \text{ M}$ otopinom H_2SO_4 na pH vrijednost 5. Sva elektrokemijska mjerenja provedena su u umjetnoj kiseloj kiši..

3.1.3. Ispitivanje različitih postupaka nanošenja filmova fosfonskih kiselina

Ispitani su različiti načini nanošenja fosfonskih filmova kako bi se utvrdilo koja metoda daje najuređenije i najstabilnije filmove. Postupak pripreme filmova sastoji se od tri koraka. Prvi korak je oksidacija metalnih uzoraka s obzirom da se ispitivane kiseline vežu na oksidirane površine. Oksidacija se uvijek provodila 24 sata na $80 \text{ }^\circ\text{C}$ s obzirom da su prijašnja istraživanja pokazala da se pri tim uvjetima dobiva oksidni film najboljih karakteristika.^{69,123} Drugi korak je adsorpcija molekula kiselina na oksidiranu ili patiniranu površinu. Adsorpcija se provodila metodom kista, prskanja ili uranjanja. Treći korak je sušenje formiranih filmova. Sušenje je važan korak jer pridonosi dobivanju jače vezanih i bolje uređenih filmova.^{69,123}



Slika 3.5. Koraci pripreme filmova.

3.1.3.1. Postupak pripreme zaštitnih filmova fosfonskih kiselina metodom kista

Optimiranje postupka pripreme zaštitnih filmova metodom kista provodilo se na čistoj CuSn12 bronci sa 16-fosfonoheksadekanskom kiselinom. Bronca je prvo oksidirana u peći 24 sata na 80 °C. Potom se film se nanosio kistom u jednom, tri ili pet slojeva te se ispitivalo kako na njegova zaštitna svojstva utječe kada je razmak između svakog nanošenja 5 ili 30 minuta. Sušenje filmova provedeno je 20 sati na sobnoj temperaturi ili 5 sati na 80 °C. Detaljan prikaz ispitivanih uvjeta dan je u poglavlju 4.1.1. (tablica 4.1.).

Na patiniranoj bronci također je istražen utjecaj uvjeta nanošenja filmova kistom na svojstva nastalog filma (poglavlje 4.5.1.). Filmovi su nanoseni pet puta, u razmaku od 30 minuta između svakog nanošenja, uz sušenje na sobnoj temperaturi ili na 80 °C. S obzirom da je patina porozna i da molekule ulaze u njene pore, jedno nanošenje nije dovoljno za učinkovitu zaštitu.

Kod istraživanja zaštite patinirane bronce s Paraloidom B72 (poglavlje 4.5.2.), ispitano je nanošenje fosfonskih kiselina u jednom i pet slojeva te sušenje na sobnoj i na povišenoj temperaturi prije nanošenja premaza.

3.1.3.2. Postupak pripreme zaštitnih filmova fosfonskih kiselina metodom prskanja

Optimiranje pripreme zaštitnih filmova metodom prskanja također se provodilo na čistoj CuSn12 bronci sa 16-fosfonoheksadekanskom kiselinom. Kao i kod metode kista, film se nanosio u jednom, tri i pet slojeva te se ispitivalo kako na njegova zaštitna svojstva utječe kada je razmak između svakog nanošenja 5 ili 30 minuta. Zatim je ispitivano sušenje filmova 20 sati na sobnoj temperaturi i 5 sati na 80 °C.

U slučaju patinirane bronce (poglavlje 4.5.1) filmovi fosfonske kiseline nanošeni su prskanjem, pet puta u razmaku od 30 minuta između svakog prskanja te je ispitano sušenje filmova na sobnoj temperaturi 24 sata i 5 sati na 80 °C.

3.1.3.3. Postupak pripreme zaštitnih filmova fosfonskih kiselina metodom uranjanja

Kao i kod prethodne dvije metode, korištena je Cu₂Sn₁₂ bronca te sve tri kiseline prikazane na slici 3.4. Za razliku od metoda kista i prskanja gdje su se optimirali parametri nanošenja i sušenja filmova, parametri formiranja filmova metodom uranjanja preuzeti su iz radova od Hajdari¹²³ i Kristan Mioč.⁶⁹ Neposredno nakon poliranja i odmašćivanja uzorci su oksidirani u peći 24 sata na 80 °C, a zatim se provodila adsorpcija uranjanjem uzoraka u 0,1 mM i 1 mM otopinu kiselina u trajanju od 20 sati na 40 °C. Zadnji korak je sušenje filmova 5 sati na 80 °C.

Prilikom ispitivanja utjecaja sastava bronce (poglavlje 4.3.) na formiranje, uređenost i stabilnost filma fosfonske kiseline, COOH-PA kiselina nanosila se metodom uranjanja na cink, kositar, bakar, Cu₂Sn₁₂ broncu, Cu₂Sn₆ te kvarternu broncu.

Na patiniranoj bronci također je ispitana metoda uranjanja (poglavlje 4.5.). Filmovi su se nanosili 20 sati na sobnoj temperaturi ili na 40 °C te je ispitano njihovo sušenje na sobnoj temperaturi i na 40 °C.

3.1.3.3.1. Dobivanje monosloja

Prije nanošenja premaza na čistu (nepatiniranu) površinu bronce istražili su se različiti postupci uklanjanja gornjih slojeva filma fosfonske kiseline kako bi se dobio monosloj na površini. Jedan od postupaka je stavljanje uzoraka u čašu s etanolom nakon koraka adsorpcije i izlaganje ultrazvučnoj kupelji pola sata, a zatim sušenje 5 sati na 80 °C. Potom je istražen isti postupak, ali uzorci su stavljeni u etanol i ultrazvučnu kupelj nakon koraka sušenja, a potom su sušeni još pola sata na 80 °C.

Drugi pristup uključivao je ispiranje gornjih slojeva filma pod mlazom etanola u trajanju od deset sekundi ili brisanje listićima za brisanje leća natopljenih etanolom nakon što je proveden korak sušenja. Nakon uklanjanja gornjih slojeva filma, uzorci su sušeni još pola sata na 80 °C.

3.1.4. Nanošenje organskih premaza

Za zaštitu čiste bronce ispitana su 2 akrilatna premaza i jedan poliuretanski (poglavlja 4.4. i 4.5). Akrilatni premazi Paraloid B72 (C.T.S., Italija) i Paraloid B44 (Kremer Pigmente, Njemačka) nanosili su se spužvastim kistom, dok je poliuretanski premaz Draco Guard 500

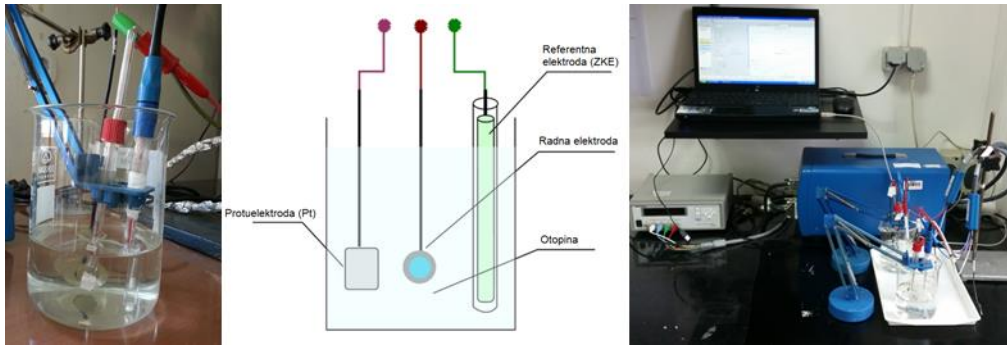
(Draco, Hrvatska) nanesen običnim kistom zbog veće viskoznosti i slabijeg upijanja u spužvu. Svi su premazi naneseni samo u jednom sloju te su ispitivana njihova zaštitna svojstva sa i bez predtretmana fosfonskim kiselinama.

Paraloid B72 također je ispitan i na patiniranoj bronci sa i bez COOH-PA. Kiselina je nanescena metodom kista čiji je postupak opisan u poglavlju 3.1.3.1. Kada je korištena metoda uranjanja, adsorpcija se odvijala 20 sati na 40 °C, film je sušen 5 sati na 80 °C, a potom je nanesen Paraloid B72.

Svi su premazi sušeni na sobnoj temperaturi tri dana s obzirom da je termogravimetrijska analiza pokazala da je to vrijeme dovoljno da otapalo ispari iz premaza. Rezultati analize prikazani u poglavlju 4.4.2. na slici 4.36.

3.2. Elektrokemijska mjerenja

Elektrokemijskim tehnikama istražena su zaštitna svojstva filmova fosfonskih kiselina, kao i sustava fosfonska kiselina / premaz. Ispitivanja su provedena u troelektrodnoj elektrokemijskoj ćeliji, prikazanoj na slici 3.6., koja se sastoji od radne elektrode, protuelektrode te referentne elektrode. Radna elektroda je ispitivani uzorak čija je priprema prethodno opisana. Protuelektroda je platinska pločica površine 2 cm² koja zatvara električni strujni krug s radnom elektrodom. Kao referentna elektroda korištena je zasićena kalomel elektroda, ZKE (Hg|Hg₂Cl₂(s), KCl(zas.)|), čiji je elektrodni potencijal + 0,242 V u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu, SVE. Elektrode se spajaju na potenciostat, elektronički uređaj pomoću kojeg se kontrolira električni napon, odnosno uspostavlja i održava željena razlika potencijala između radne i referentne elektrode te se istovremeno očitava jakost struje između radne elektrode i protuelektrode.² Sva elektrokemijska mjerenja prvedena su na potenciostatu Biologic SP-300 prikazanom na slici 3.6. Sustav je vođen programom za korozijska mjerenja EC-Lab. U svim ispitivanjima je kao elektrolit korištena umjetna kiselina (sastav dan u poglavlju 3.1.2.). Prije elektrokemijskih mjerenja provedena je stabilizacija sustava metal-elektrolit u trajanju od 45 minuta kako bi se uspostavilo stacionarno stanje i ustabilila vrijednosti korozijskog potencijala (E_{kor}).



Slika 3.6. Shematski i stvarni prikaz troelektrodne ćelije te aparature korištene pri elektrokemijskim mjerenjima.⁶⁹

Kod elektrokemijskih mjerenja razlikujemo tehnike s istosmjernom strujom (DC – tehnike, engl. *direct current technics*) i s izmjeničnom strujom (AC – tehnike, engl. *alternating current technics*).

DC – tehnikama snimaju se krivulje polarizacije struja-napon te se dobiva uvid u korozivsko ponašanje određenog metala na temelju dobivenih anodnih i katodnih krivulja. Iz polarizacijskih krivulja snimanih u uskom području potencijala (± 20 mV prema E_{kor}) i pri brzini promjene potencijala od $0,16 \text{ mV s}^{-1}$ određivao se polarizacijski otpor uzoraka (pojašnjeno u poglavlju 3.2.1.2.). Ova metoda je nedestruktivna zbog čega je korištena kod praćenja korozivskog ponašanja s vremenom izlaganja kiseloj kiši. Također se provodila i polarizacija u širokom području potencijala (± 150 mV prema E_{kor}), ali samo za početno stanje uzoraka. Polarizaciju u širokom području potencijala nije moguće provoditi kontinuirano u vremenu zbog destruktivnosti metode. Iz dobivenih polarizacijskih krivulja korozivski parametri određeni su metodom Tafelove ekstrapolacije (poglavlje 3.2.1.1). Program EC-Lab korišten je za analizu polarizacijskih krivulja te za određivanje korozivskih parametara metodom Tafelove ekstrapolacije.

AC – tehnikom - elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS) određen je impedancijski spekter uzoraka u umjetnoj kiseloj kiši. EIS koristi izmjenični napon male amplitude kao pobudu i ne narušava ravnotežu korozivskog sustava stoga je ova metoda nedestruktivna i također se koristila za snimanje uzoraka u vremenu. Mjerenja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedena su pri korozivskom potencijalu u rasponu frekvencija od 100 kHz do 10 mHz. Prilikom snimanja nezaštićenih uzoraka i uzoraka zaštićenih samoorganizirajućim filmovima fosfonskih kiselina korištena je amplituda

pobude od 10 mV dok je za snimanje uzoraka zaštićenih organskim premazima korištena amplituda od 30 – 50 mV.

3.2.1. Tehnike s istosmjernom strujom ^{2,124}

Cilj polarizacijskih mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon te na temelju anodnih i katodnih krivulja dobivanje slike o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju.

3.2.1.1. Metoda Tafelove ekstrapolacije

Metoda Tafelove ekstrapolacije temelji se na Butler-Volmerovoj jednadžbi koja je temeljna jednadžba elektrokemijske kinetike, a glasi:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha)zF\eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (3.1.)$$

gdje je:

j – gustoća struje [$A\ m^{-2}$],

j_0 – gustoća struje izmjene,

η – prenapon [V],

z – broj izmijenjenih elektrona,

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

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

T – termodinamička temperatura [K],

α – koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1).

Povećanjem prenapona usporava se reakcija redukcije, a ubrzava reakcija oksidacije. Kada je prenapon toliko velik da se struja redukcije može zanemariti, Butler-Volmerova jednadžba poprima slijedeći oblik:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha)zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (3.2.)$$

koja se logaritmiranjem prevodi u oblik:

$$\eta = \left[\frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \right] \log j_0 + \left[\frac{2,303RT}{zF(1-\alpha)} \right] \log j_a \quad (3.3.)$$

koji se može pisati u obliku:

$$\eta = a + b \log j \quad (3.4.)$$

Jednadžbe prikazane u ovim oblicima nazivaju se Tafelove jednadžbe, a parametri Tafelove jednadžbe su odsječak (a) i nagib (b) anodnog, odnosno katodnog Tafelovog pravca.

$$a_a = \left[\frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \right] \log j_0 \quad b_a = \frac{2,303RT}{zF(1-\alpha)} \quad (3.5., 3.6.)$$

$$a_k = \left[\frac{2,303RT}{zF\alpha} \right] \log j_0 \quad b_k = \frac{-2,303RT}{zF\alpha} \quad (3.7., 3.8.)$$

U slučaju korozivskih sustava vrijedi analogna, Wagner – Traudova jednadžba, koja daje ovisnost struje o polarizaciji mješovitih sustava pod aktivacijskom kontrolom:

$$I = I_{kor} \left\{ \exp \left[\frac{2,303(E - E_{kor})}{b_a} - \frac{2,303(E - E_{kor})}{b_k} \right] \right\} \quad (3.9.)$$

gdje je:

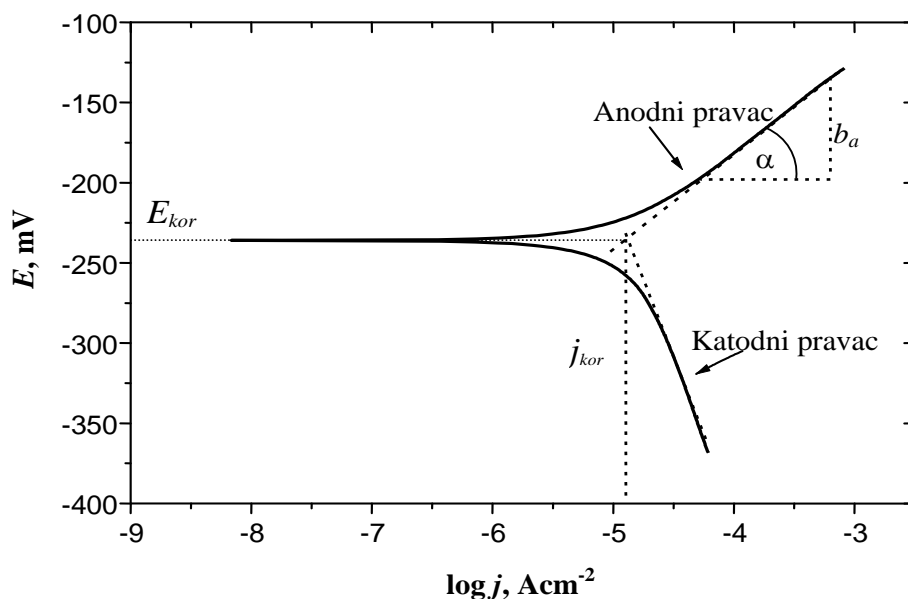
I_{kor} – jakost korozivske struje [A];

E_{kor} – korozivski potencijal [V];

b_a – nagib anodnog Tafelovog pravca [V dek⁻¹]

b_k – nagib katodnog Tafelovog pravca [V dek⁻¹]

Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala oko korozivskog potencijala prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku ($E - \log j$). Ekstrapolacijom katodnih i anodnih Tafelovih pravaca u njihovom sjecištu određuju se vrijednosti gustoće korozivske struje, j_{kor} , i korozivskog potencijala (slika 3.7.) .



Slika 3.7. Određivanje korozivskih parametara iz polarizacijske krivulje metodom Tafelove ekstrapolacije.²

3.2.1.2. Određivanje polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije

Polarizacijski otpor mjera je otpora metala prema koroziji i definiran je nagibom krivulje potencijal – struja u neposrednoj blizini korozivskog potencijala ($E = E_{kor} \pm 15 \text{ mV}$). S obzirom da se mjerenja provode u uskom području potencijala, ova je metoda nedestruktivna i može se koristiti za praćenje stanja površine u vremenu.

Prema F. Mansfeldu odnos struje i potencijala linearan je u uskom području oko korozivskog potencijala, a vrijednost polarizacijskog otpora, R_p , određuje se iz nagiba pravca kao što je prikazano na slici 3.8., prema jednadžbi:

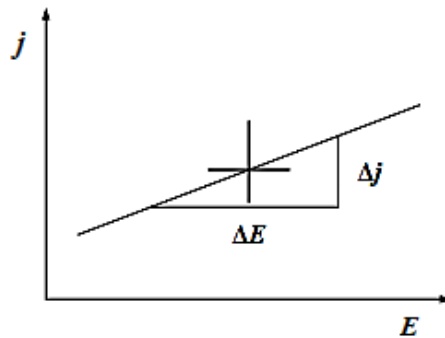
$$R_p = S \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (3.10.)$$

gdje je:

S – površina radne elektrode [cm^2];

E – potencijal [V];

I – jakost struje [A].



Slika 3.8. Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu.²

M. Stern i A. L. Geary su na temelju jednadžbe 3.9. postavili jednadžbu koja omogućava izračunavanje gustoće korozijske struje koristeći eksperimentalno određene vrijednosti polarizacijskog otpora:

$$j_{kor} = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a + b_k)R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (3.11.)$$

3.2.2. Tehnike s izmjeničnom strujom (elektrokemijska impedancijska spektroskopija, EIS)^{2,69,123,125–127}

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je moćna tehnika koja se primjenjuje za istraživanje različitih elektrokemijskih sustava. Neka od područja primjene EIS-a su određivanje brzine korozije, pojašnjenje korozijskih mehanizama, karakterizacija zaštitnih filmova na temelju podataka o različitim korozijskim parametrima poput otpora elektrolita, polarizacijskog otpora, otpora prijenosa naboja na granici faza elektroda/otopina, kapacitetu dvosloja itd. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je metoda mjerenja strujnog odziva elektrode na sinusnu promjenu potencijala malih amplituda u širokom području frekvencija.

U teoriji istosmjernih struja otpor je definiran Ohmovim zakonom:

$$E = I \cdot R \quad (3.12.)$$

gdje je:

E – potencijal, V

I – struja, A

R – otpor, Ω .

Kod istosmjernih struja frekvencija je jednaka nuli dok je kod izmjeničnih različita od nule pa analogna jednačina glasi:

$$E = I \cdot Z \quad (3.13.)$$

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

Slika 3.9. prikazuje sinusoidalni odziv struje, I , na pobudni sinusoidalni potencijal, E . Krivulje struje i potencijala razlikuju se po amplitudi te su i vremenski pomaknute jedna od druge, tj. nisu u fazi. Strujni sinusoidalni val može se opisati jednačinom:

$$I(t) = A \sin(\omega t + \theta) \quad (3.14.)$$

gdje je:

$I(t)$ – trenutna struja u bilo kojem vremenu t , A

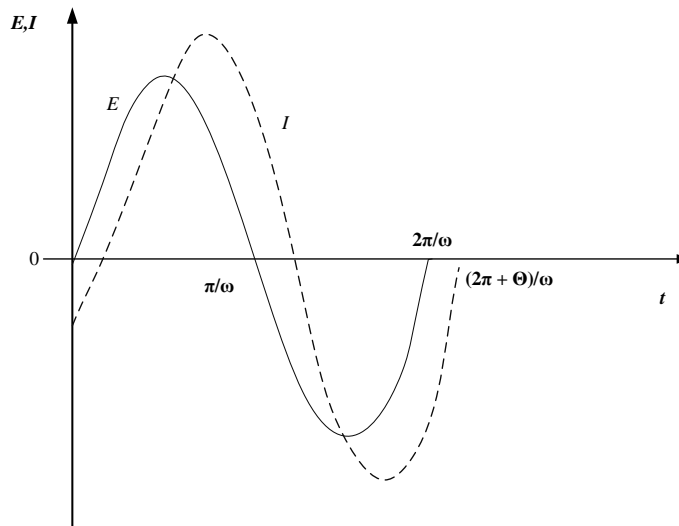
A – amplituda, A

ω – kutna frekvencija, rad s^{-1} , ($\omega = 2\pi f$)

f – frekvencija, Hz

t – vrijeme, s

θ – fazni kut, $^\circ$.



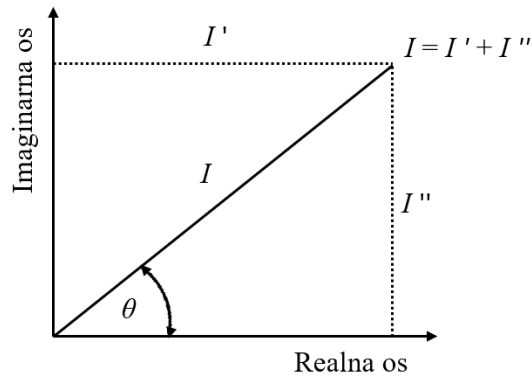
Slika 3.9. Sinusoidalni val za narinuti potencijal (E) i rezultirajuću struju (I).²

Vektorskom analizom moguće je karakterizirati AC krivulje opisivanjem vala pomoću njegove amplitude i faznih karakteristika. Strujni vektor grafički se može opisati kao vektor

definiran faznim kutom (θ) i veličinom struje (I) te osima koje su definirane kao realna (I') i imaginarna (I''). Vektori se prikazuju kompleksnim brojevima.

AC stujni vektor može se definirati kao zbroj realne i imaginarne komponente:

$$I_{uk} = I' + I'' \text{ gdje je } j = \sqrt{-1} \quad (3.15.)$$



Slika 3.10. Vektor opisan realnim i imaginarnim koordinatama.²

Realna i imaginarna komponenta vala potencijala ili struje definirana je s obzirom na neki referentni val. Realna komponenta u fazi je s referentnim valom, a imaginarna komponenta je 90° van faze. Prema jednadžbi 3.15. moguće je izračunati impedancijski vektor:

$$Z_{uk} = \frac{E_{uk}}{I_{uk}} = \frac{E' + E''j}{I' + I''j} \quad (3.16.)$$

pa slijedi

$$Z_{uk} = Z' + Z''j \quad (3.17.)$$

Prema slici 3.10. apsolutna vrijednost impedancije iznosi:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (3.18.)$$

i fazni kut je:

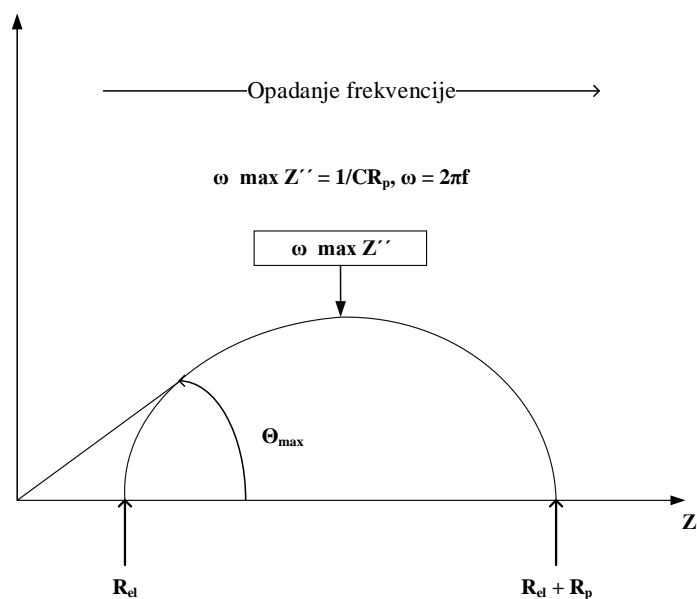
$$\operatorname{tg}\theta = \frac{Z''}{Z'} \quad (3.19.)$$

3.2.2.1. Grafički prikazi rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije

Najčešći načini prikazivanja rezultata dobivenih elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom su Nyquistovi i Bodeovi dijagrami. Svaki od njih ima određene prednosti u određivanju karakterističnog ponašanja ispitivanog elektrokemijskog sustava.

Nyquistov dijagram

Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije u odnosu na realnu komponentu za svaku pobudnu frekvenciju. Na slici 3.11. prikazan je Nyquistov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav. Iz prikaza je vidljivo da je na najvišim frekvencijama impedancija uvjetovana Ohmskim otporom, tj. otporom elektrolita, R_{el} . Na nižim je frekvencijama, gdje petlja siječe x-os, impedancija uvjetovana otporom čija je vrijednost $(R_{el} + R_p)$. R_p predstavlja polarizacijski otpor.



Slika 3.11. Nyquistov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav.¹²⁸

Bodeov dijagram

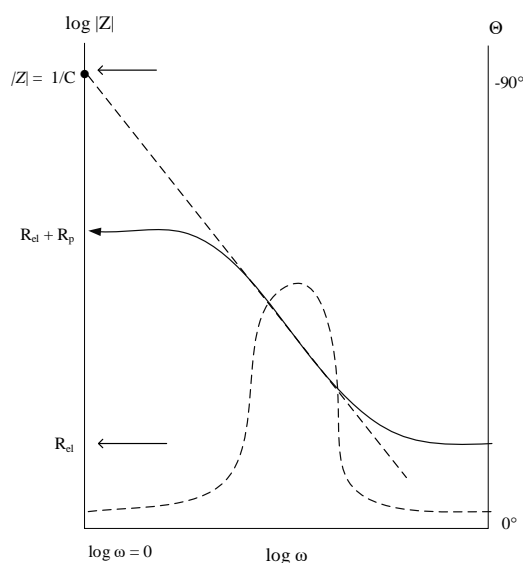
Bodeov prikaz za jednostavni elektrokemijski sustav nalazi se na slici 3.12. te prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije, $|Z|$, i faznog kuta, θ , o logaritmu frekvencije, f . Pri najvišim frekvencijama dominantan je Ohmski otpor koji odgovara otporu elektrolita, R_{el} i on se može očitati iz platoa kao $\log R_{el}$. Pri nižim frekvencijama također je dominantan Ohmski otpor koji se može očitati kao $\log (R_{el} + R_p)$. Pri

srednjim frekvencijama krivulja ima oblik pravca s nagibom -1 te u tom području prevladava impedancija kapacitivnog elementa. Ekstrapolacijom tog pravca na os $\log |Z|$, pri vrijednosti $\omega = 1$ (tj. $\log \omega = 0$), može se izračunati vrijednost kapaciteta dvosloja, C_{dl} , preko izraza:

$$|Z| = \frac{1}{C_{dl}} \quad (3.20.)$$

Pri visokim i niskim frekvencijama, gdje prevladava otporna komponenta, fazni kut teži nuli. U području srednjih frekvencija, gdje prevladava kapacitivna komponenta, fazni kut se povećava, dok se na Nyquistovom prikazu porast kapacitivne komponente vidi povećanjem imaginarne komponente impedancije (slika 3.11.). Maksimum faznog kuta se postiže pri $\omega_{(\theta=\max)}$ te se kapacitet dvosloja može izračunati prema jednadžbi:

$$\omega_{(\theta=\max)} = \sqrt{\frac{1}{C_{dl}R_p} \left(1 + \frac{R_p}{R_{el}}\right)} \quad (3.21.)$$



Slika 3.12. Bodeov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav.¹²⁹



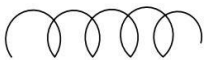
3.2.2.2. Analiza impedancijskih odziva

Elektrokemijske reakcije na granici faza elektroda/elektrolit mogu se predočiti električnim ekvivalentnim krugom koji se sastoji od kombinacije otpornika, kondenzatora i zavojnica. Svaki impedancijski spektar koji se dobije može se pisati s jednim ili više

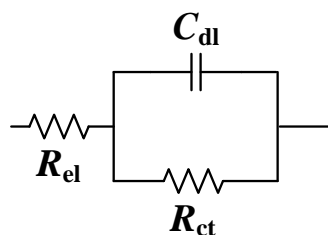
ekvivalentnih električnih krugova. a odabirom ispravnog modela, vrijednosti elemenata ekvivalentnog kruga mogu se povezati s konkretnim kemijsko-fizikalnim procesima koji se odvijaju na površini metala i na taj način utvrditi mehanizam korozije. Usklađivanjem eksperimentalnih podataka s modelom moguće je odrediti numeričke vrijednosti pojedinih elemenata kruga.

U tablici 3.2. prikazani su osnovni elementi koji čine ekvivalentni električni krug. Iz impedancijske jednadžbe za otpornik vidljivo je da impedancija otpornika ne ovisi o frekvenciji i stoga ne sadrži imaginarnu komponentu. U otporniku su struja i napon u fazi. Kod kondenzatora se impedancija smanjuje s porastom frekvencije, a struja ima pomak faze za 90° u odnosu na napon. Zavojnica ima suprotno ponašanje od kondenzatora te se kod nje impedancija povećava s porastom frekvencije. Struja kroz zavojnicu ima pomak faze od -90° u odnosu na napon.

Tablica 3.2. Osnovni elementi ekvivalentnog električnog kruga i njihove impedancijske relacije.

| Element kruga | Odnos struja – potencijal | Impedancijska jednadžba |
|---|---------------------------|---------------------------|
| <p>R – otpornik</p>  | $E = IR$ | $Z = R$ |
| <p>C – kondenzator</p>  | $I = C \frac{dE}{dt}$ | $Z = \frac{1}{i\omega C}$ |
| <p>L – zavojnica</p>  | $E = L \frac{dI}{dt}$ | $Z = i\omega L$ |

Na slici 3.13. prikazan je jednostavni ekvivalentni električni krug koji se sastoji od otpornika i kondenzatora. Kada se elektroda uroni u otopinu elektrolita na njoj se površini formira elektrokemijski dvosloj koji ima svoj kapacitet, tzv. kapacitet dvosloja, C_{dl} . Paralelno s formiranjem dvosloja može se odvijati i faradajska reakcija, odnosno heterogena reakcija prijenosa naboja koja se odvija brzinom koja ovisi o otporu prijenosa naboja, R_{ct} . Također je uvijek prisutan u seriju spojen otpor elektrolita između radne i referentne elektrode, R_{el} .



Slika 3.13. Jednostavni ekvivalentni električni krug.

Zbog različitih nehomogenosti površine na granici faza elektroda/elektrolit realni korozijski sustavi obično ne pokazuju idealno kapacitivno ponašanje, odnosno impedancijski spektar ne može se aproksimirati idealnim kondenzatorima sa kapacitetom, C . Iz tog razloga kapacitivni elementi se prikazuju konstantno faznim elementom (CPE, engl. *Constant Phase Element*) čija je impedancija opisana izrazom:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y(i\omega)^n} \quad (3.22.)$$

gdje je:

Y – parametar koji opisuje admitanciju (recipročnu impedanciju) konstantno faznog elementa kod $\omega = 1$ rad/s.

i – imaginarni broj $\sqrt{-1}$

ω – kutna frekvencija

n – eksponent konstantno faznog elementa.

Modeliranjem se eksperimentalno dobiveni impedancijski spektri usklađuju s teorijskim impedancijskim spektrima koji odgovaraju izabranom električnom modelu. U ovom radu usklađivanje je provedeno pomoću programa ZsimpWin (primjenom kompleksne nelinearne metode najmanjih kvadrata).

3.3. Analiza površinskih karakteristika

Karakterizacija SAM-ova predstavlja veliki problem zbog njihove nanometarske veličine. Zbog nedostatka lokalne i lateralne rezolucije pojedine tehnike karakterizacije, najčešće se kombinira više tehnika kako bi se dobile informacije o strukturi i uređenosti filmova, njihovoj debljini, dugotrajnosti i sl.

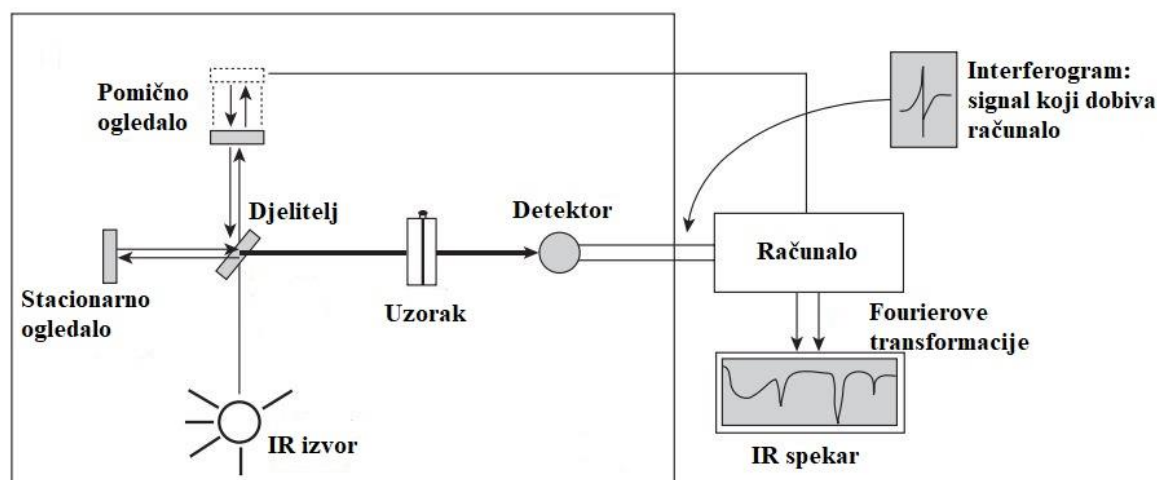
3.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala

(FTIR)^{130–133}

Infracrvena (IR) spektroskopija najčešće je korištena spektroskopska metoda zbog svoje brzine, osjetljivosti, jednostavnosti korištenja i nedestruktivnosti. Osim toga, ova se instrumentalna metoda koristi i za kvalitativnu i kvantitativnu analizu.

Kada apsorbiraju infracrveno zračenje, molekule prelaze u stanje više energije. Apsorpcija infracrvenog zračenja je, kao i drugi procesi apsorpcije, kvantizirani proces. Molekula apsorbira samo odabrane frekvencije (energije) infracrvenog zračenja. Apsorpcija infracrvenog zračenja odgovara promjenama energije od 8 do 40 kJ/mol. Zračenje u ovom rasponu energija odgovara rasponu koji obuhvaća frekvencije vibracija istezanja i savijanja veza u većini kovalentnih molekula. U procesu apsorpcije apsorbiraju se one frekvencije infracrvenog zračenja koje odgovaraju prirodnim vibracijskim frekvencijama određene molekule, a apsorbirana energija služi za povećanje amplitude vibracijskih gibanja veza u molekuli. Ne mogu sve veze u molekuli apsorbirati energiju infracrvenog zračenja, čak i ako frekvencija zračenja točno odgovara frekvenciji gibanja veze. Samo one veze koje imaju dipolni moment sposobne su apsorbirati infracrveno zračenje. Stoga simetrične veze, poput onih u H₂, Cl₂ ili O₂, ne apsorbiraju infracrveno zračenje. Kombinacija osnovnih vibracija i rotacija različitih funkcionalnih skupina u molekuli i interakcije tih skupina s drugim atomima u molekuli daju jedinstveni IR spektar za svaku funkcionalnu skupinu. U literaturi se mogu pronaći tablice karakterističnih apsorpcijskih vrpca za pojedine funkcionalne skupine. Na položaj apsorpcijskih vrpca utječu jačina veze, masa atoma u vezi (ako je ista jakost veze) i vrsta vibracije. Frekvencije vibracija mogu se predvidjeti. Vese s lakšim atomima uvijek vibriraju brže od onih s težim atomima. Trostruke veze koje su jače vibriraju pri višim frekvencijama od dvostrukih veza, dok dvostruke veze vibriraju pri višim frekvencijama od jednostrukih veza. Područje od 1500-500 cm⁻¹ naziva se područje „otiska prsta“ (engl. *fingerprint region*) prema kojem se sa potpunom sigurnošću može tvrditi radi li se o dvije iste molekule uspoređujući dva infracrvena spektra. IR spektar molekule obično sadrži veliki broj pikova gdje su neki pikovi rezultat preklopljenih pikova koji su slabiji i niže frekvencije. Iz podataka o valnim brojevima na kojima se pojavljuju određene vrpce pri definiranim područjima IR spektra definira se tip molekule i vrsta veze koja postoji u promatranoj molekuli. Na taj se način nepoznata molekula može svrstati u određenu skupinu molekula prema posjedovanju karakterističnih veza, odnosno skupina, ali ne može se donijeti zaključak

o kompletnoj strukturi. Za tako nešto potrebno je kombinirati informacije prikupljene analizom rezultata drugih tehnika.



Slika 3.14. Shematski prikaz Fourier transformacijskog spektrometra.¹³³

Osnovni dijelovi IR spektrometara su izvor zračenja, interferometar i detektor. Izvor zračenja najčešće je silicijev karbid koji se zagrijava do oko 1500 K. Interferometar dijeli upadno zračenje u dva snopa gdje svaki od njih prolazi svoj optički put, a zatim se sastaju i prolaze kroz uzorak. Detektori pretvaraju optičke signale u električne. U upotrebi su uglavnom dvije vrste spektrometara, disperzijski i s Fourierovim transformacijama (FT). Oba spektrometra daju spektre spojeva u zajedničkom rasponu od 4000 do 400 cm^{-1} . Iako oba daju gotovo identične spektre za određeni spoj, FT spektrometri daju spektar puno brže od disperzijskih.

S obzirom da su samoorganizirajući filmovi vrlo tanki, od nekoliko nanometara do nekoliko desetaka nanometara, za njihovu analizu korištena je metoda spekularne, odnosno zrcalne refleksije. Kod spekularne se refleksije IR svjetlost odbija od uzorka pod istim kutom pod kojim na njega i dolazi. Da bi se ovaj način snimanja mogao koristiti, površina koja se snima mora biti vrlo glatka i reflektirajuća.



Slika 3.15. FTIR uređaj Shimadzu IRTracer-100.

FTIR analiza provedena je na zaštićenim uzorcima pripremljenim metodom uranjanja. Korišten je FTIR spektrometar Shimadzu IRTracer-100 prikazan na slici 3.15. Ovaj uređaj opremljen je živa kadmij telurij detektorom (MCT) hlađenim tekućim dušikom te VeeMAX III dodatkom dodatkom za spekularnu refleksiju. Područje mjerenja iznosi 4000 do 650 cm^{-1} s rezolucijom 4 cm^{-1} i 500 snimanja po uzorku. IR-zraka vođena je nizom zrcala prema površini uzorka, reflektirana pod upadnim kutom od 80° u odnosu na normalu površine, a zatim je vođena kroz linearni polarizator prema detektoru. Infracrveno zračenje je p-polarizirano korištenjem Pike KRS-5 polarizatora.

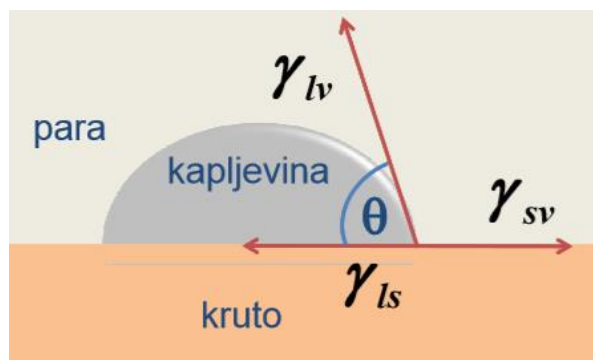
3.3.2. Goniometrija^{114,134–137}

Goniometrija je metoda određivanja kontaktnih kutova kapljevina na krutim površinama. Tematika kvašenja površina bitna je i s fundamentalnog stajališta i sa stajališta primjene. Ona igra važnu ulogu u mnogim industrijskim procesima kao što su naftni procesi, podmazivanje, premazivanje, tisak, itd. Posljednjih godina sve je veći interes za proučavanje superhidrofobnih površina zbog njihove potencijalne primjene u procesima samočišćenja, nanofluidici, itd. Teorija kontaktnog kuta zasniva se na fizikalnoj adsorpcijskoj teoriji adhezije, odnosno na sekundarnim vezama na međupovršinama koje opisuje. Mali kontaktni kutovi ($<90^\circ\text{C}$) ukazuju na visoki stupanj kvašenja površine ispitivanom kapljevnom, dok veliki ($>90^\circ\text{C}$) ukazuju na nizak stupanj kvašenja površine.

Thomas Young je 1805. objavio da je kontaktni kut kapljevine na idealnoj čvrstoj podlozi rezultat ravnoteže triju sila:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{lv} \cdot \cos\theta + \gamma_{sl} \quad (3.23.)$$

gdje θ predstavlja kontaktni kut, γ_{sv} slobodnu energiju međupovršine kruto/para, γ_{lv} slobodnu energiju međupovršine kapljevina/para, a γ_{sl} slobodnu energiju međupovršine kruto/kapljevina.



Slika 3.16. Određivanje kontaktnog kuta θ .¹³⁷

Kao što je vidljivo na slici 3.16., kontaktni kut se dobiva povlačenjem tangente na rub kapi iz točke gdje se sastaju sve tri faze. Kut između tako povučene tangente i površine krutine predstavlja kontaktni kut.

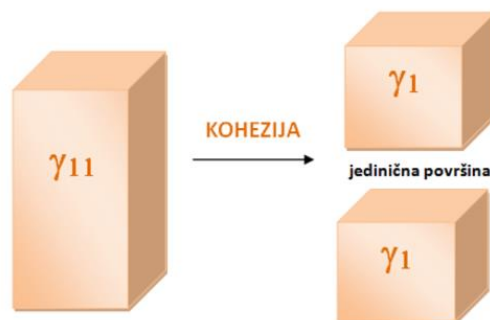
Youngova teorija kontaktnog kuta temelji se na pretpostavci da je površina krutine idealna, odnosno da je kruta, glatka i kemijski homogena. Realna površina je neravna i nehomogena te se zbog toga javlja histereza kontaktnog kuta. Histereza kontaktnog kuta znači da istovremeno mogu postojati različiti kontaktni kutovi uzduž linije kontakta, a njena pojava se pripisuje hrapavosti površine, kemijskom onečišćenju ili heterogenosti površine te otopljenim tvarima u kapljevini koje mogu stvoriti film na krutoj površini.

Poznavanje kontaktnog kuta testne kapljevine na površini ispitivanog uzorka omogućava izračunavanje različitih parametara adhezije koji omogućavaju procjenu interakcija, odnosno adhezije između dviju faza u kontaktu. Parametri adhezije binarnih sustava su termodinamički rad adhezije (W_a), slobodna međupovršinska energija (γ) i koeficijent razlijevanja (S).

3.3.2.1. Rad adhezije

Mjera privlačenja istovrsnih molekula naziva se kohezija, dok je adhezija mjera privlačenja raznovrsnih molekula. Prema tome se definiraju rad kohezije i rad adhezije. Rad kohezije, W_C , je rad potreban da se prevladaju sile privlačenja između istovrsnih molekula kapljevine ili krutine, pri čemu nastaju dvije nove površine s napetosti površine, γ_1 .

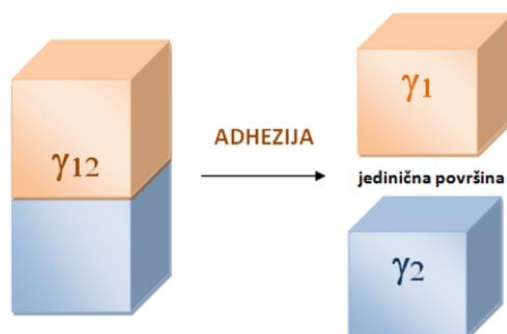
$$W_C = W_{11} = 2\gamma_1 \quad (3.24.)$$



Slika 3.17. Rad kohezije.¹³⁴

Rad adhezije, W_A , je rad potreban da se prevladaju sile privlačenja između dvije različite molekule u kapljevinu ili krutini. Jednak je novostvorenoj napetosti površine ($\gamma_1 + \gamma_2$) umanjenoj za međupovršinsku napetost γ_{12} .

$$W_A = W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (3.25.)$$



Slika 3.18. Rad adhezije.¹³⁴

Jednadžba 3.25 koja iskazuje vezu rada adhezije, W_A , s energijom površine, γ , naziva se Dupréova jednadžba. Rad adhezije koristi se za termodinamičko predviđanje interakcija na međupovršini dviju faza u kontaktu. Adhezija je bolja što je rad adhezije veći.

3.3.2.2. Slobodna međupovršinska energija

Slobodna međupovršinska energija, γ_{AB} , između dviju faza A i B u vezi je s energijom površine svake pojedine faze γ_A i γ_B :

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \Delta \quad (3.26.)$$

gdje Δ ovisi o tipu veza na međupovršini koje snižavaju energiju međupovršine (disperzijske sile, polarne sile, London-van der Waalsove sile, kiselo bazne sile itd.). S obzirom da se slobodna međupovršinska energija ne može se odrediti eksperimentalno, koriste se različiti modeli za njeno određivanje.

3.3.2.2.1. Owens-Wendt-Rabel-Kaelble model (Model geometrijske sredine)

Osnovna pretpostavka modela je aditivnost komponenata slobodne energije površine, pri čemu se slobodna energija površine sastoji od dvije komponente – disperzne i polarne:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (3.27.)$$

Slobodna energija međupovršine, γ_{SL} jednaka je geometrijskoj sredini slobodnih energija površina pojedinih faza γ_S i γ_L :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (3.28.)$$

U kombinaciji s Youngovom jednadžbom dobije se jednadžba modela:

$$W_{12} = \gamma_L (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (3.29.)$$

Ovaj model se primjenjuje za određivanje slobodne energije površine sustava visokih energija.

3.3.2.2.2. Wu-ov model (Model harmonijske sredine)

Osnovna pretpostavka modela je aditivnost komponenata slobodne energije površine, pri čemu se slobodna energija površine sastoji od disperzne i polarne komponente:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (3.30.)$$

Slobodna energija međupovršine, γ_{SL} , jednaka je harmonijskoj sredini slobodnih energija površina pojedinih faza γ_S i γ_L :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \frac{4\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} - \frac{4\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \quad (3.31.)$$

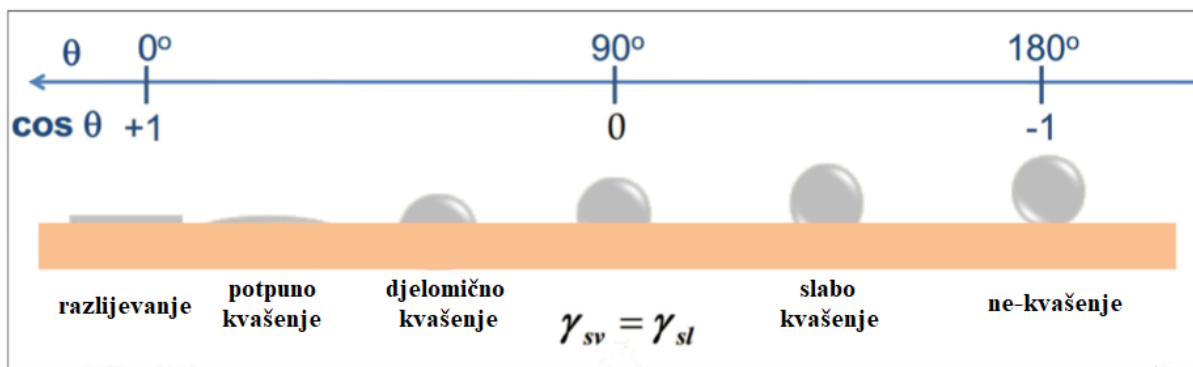
U kombinaciji s Youngovom jednađbom dobije se jednađba modela:

$$W_{12} = \gamma_L (1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \frac{4\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \quad (3.32.)$$

Ovaj se model primjenjuje za određivanje slobodne energije površine sustava niskih energija.

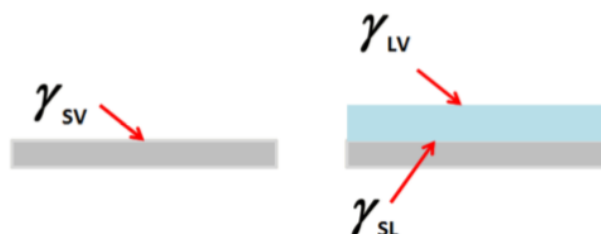
3.3.2.3. Koeficijent razlijevanja

Kvašenje krutine kapljevinom posljedica je djelovanja međumolekulskih sila te ono određuje afinitet između dviju faza u kontaktu. Veliki kontaktni kut pokazatelj je slabe privlačnosti koja rezultira višom slobodnom energijom međupovršine dok mali kontaktni kut ukazuje na međusobnu privlačnost koja snižava slobodnu energiju međupovršine.



Slika 3.19. Odnos između kontaktnog kuta i kvašenja.¹³⁷

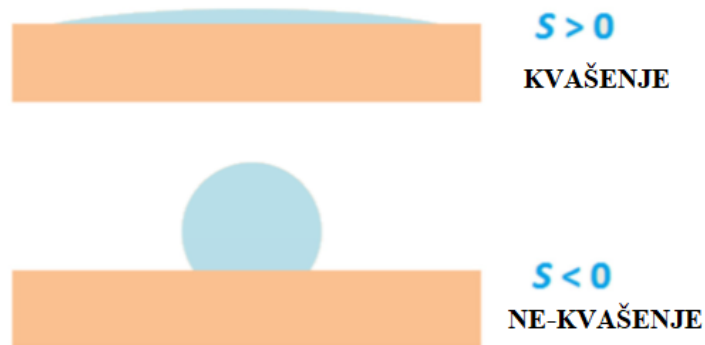
Koeficijent razlijevanja, S , je parametar koji predstavlja mjeru kvašenja te je jednak razlici slobodne energije između prazne krutine, direktno u kontaktu s parama, i krutine prekrivene ravnim, tankim slojem kapljevine:



Slika 3.20. Slobodna energija međupovršine kruto/para (lijevo) i slobodne energije međupovršina kruto/tekuće i tekuće/para (desno).¹³⁷

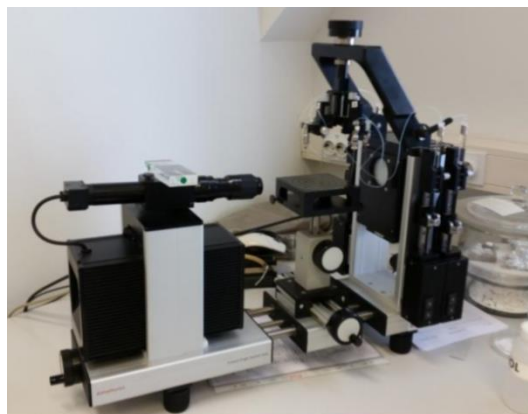
$$S = W_A - W_C = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (3.33.)$$

Kapljevina će se spontano razlijevati i potpuno kvasiti krutu površinu kada je $S \geq 0$.¹³⁴



Slika 3.21. Koeficijent razlijevanja.¹³⁷

Najšire prihvaćena tehnika za mjerenje statičkih kontaktnih kutova, ali i kontaktnih kutova općenito, je optički-bazirana metoda viseće kapi (engl. *Sessile drop method*). Uvjeti za valjanu provedbu mjerenja su čistoća igle za doziranje kapljevine, a naročito treba paziti da na testiranoj površini nema nečistoća ili prašine. Poželjno je da cijeli uređaj bude na stolu bez vibracija tako da na stvaranje kapljica ne utječe nikakav vibracijski šum iz okoline. Ako su svi uvjeti zadovoljeni, pristupa se mjerenju. Kapljica testne kapljevine formira se na donjem kraju igle za doziranje i nakon što dodirne površinu, širi se. Kontaktni kut se određuje tek nakon što se kapljica stabilizira i dođe u konačno statičko stanje. Za uobičajene tekućine, kao što su voda i dijodometan, to bi trebalo trajati manje od sekunde. Reproducibilnost i točnost mjerenja u velikoj mjeri ovisi o konzistentnosti postupka doziranja kapljice, određivanju bazne linije i preciznosti analize oblika kapljice.



Slika 3.22. Goniometar, instrument za mjerenje kontaktnog kuta, DataPhysics OCA 20.

Mjerenje kontaktnog kuta provedeno je pri atmosferskim uvjetima na uređaju DataPhysics OCA 20 Instruments GmbH (slika 3.22.) metodom položene kapi. Za mjerenje kontaktnih kutova prije i nakon izlaganja uzoraka kiseloj kiši kao testna kapljevina korištena je deionizirana voda vodljivosti $4,8 \mu\text{S cm}^{-1}$. Ispitivanja su provedena na Zavodu za inženjerstvo površina polimernih materijala FKIT-a. Za izračunavanje parametara adhezije za mjerenje kontaktnog kuta korištene su tri testne kapljevine, deionizirana voda, formamid i dijodometan čije su vrijednosti površinskih energija poznate i prikazane u tablici 3.3.

Tablica 3.3. Vrijednosti površinskih energija korištenih testnih kapljevina.¹³⁸

| Kapljevina | Komponente slobodne površinske energije | | |
|---------------------|---|------------|----------|
| | γ^d | γ^p | γ |
| Voda (Ström) | 21.80 | 51.00 | 72.80 |
| Formamid (Van Oss) | 39.00 | 19.00 | 58.00 |
| Dijodometan (Ström) | 50.80 | 0.00 | 50.80 |

Volumen testne kapljevine od $1 \mu\text{L}$ injektira se na površinu uzorka te goniometar preko video sustava projicira sliku kapljice na zaslon računala i određuje poziciju kapljice s točnošću od ± 1 mm. Na svaki uzorak injektirano je po desetak kapi od svake testne kapljevine kako bi se dobile srednje vrijednosti kontaktnih kutova koje su uvrštene u Owens-Wendtov i Wuov model za računanje slobodne energije površina. Prilikom izračuna su za vodu i dijodometan korišteni literaturni podaci prema Strömu, a za formamid prema Van Ossu. Metode računanja integrirane su u računalni program SCA 21. Iz dobivenih vrijednosti slobodne energije površine računaju se parametri adhezije (jednadžbe 3.25., 3.28., 3.31., 3.33.).

3.3.3. Elipsometrija^{131,139,140}

Elipsometrija je nedestruktivna i beskontaktna metoda karakterizacije površina koja mjeri promjenu polarizacije svjetlosti do koje dolazi nakon što se svjetlost reflektira od površine. Za svjetlost se može smatrati da se sastoji od oscilacija električnog i magnetskog polja pod pravim kutom jedno u odnosu na drugo. Nepolarizirana svjetlost sastoji se od oscilacija u svim ravninama. Međutim, kada svjetlost prolazi kroz određene kristalne tvari, ona postaje "ravno polarizirana" – nastala svjetlost oscilira samo u jednoj ravnini. Kada ravno polarizirana svjetlost dođe u kontakt s novom fazom, mijenja se stanje polarizacije svjetlosti. Umjesto da bude ravno polarizirana (električne i magnetske oscilacije jednake su po amplitudi i okomite jedna na drugu), javlja se razlika u fazi u amplitudi električne i magnetske

komponente. Ako se prati putanja vrha električnog vektora koji proizlazi iz dviju komponenti svjetlosti, može se vidjeti da tvori elipsu. Zbog toga je ova metoda dobila naziv elipsometrija. Elipsometrija koristi promjene u svojstvima polarizacije svjetlosti kada ona dolazi do predmeta istraživanja kako bi se odredila njegova svojstva te omogućuje izračunavanje debljine izuzetno tankih slojeva na elektrodama.

Kako bi se odredila debljina adsorbiranih filmova različitih fosfonskih kiselina na površini bronce provedena su elipsometrijska mjerenja na Institutu Ruđer Bošković AUTO EL IV na valnim duljinama od 830, 632 i 405 nm uz upadni kut od 70° na uzorak. Rezultati za ove valne duljine nisu bili značajno različiti stoga su prikazani samo rezultati na 405 nm. Vrijednosti debljina dobivenih filmova izračunate su pomoću jednostavnog modela jednog filma i fiksnih vrijednosti ($n = 1,57$, $k = 0,17$) za optičke konstante adsorbata, što je prosječna vrijednost mnogih organskih spojeva.¹⁴¹

3.3.4. Spektroskopija fotoelektrona rendgenskim zrakama (engl. *X-Ray*

Photoelectron spectroscopy, XPS^{139,142}

XPS tehnika poznata je i kao elektronska spektroskopija za kemijsku analizu (engl. *Electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA*), a kao što i samo ime implicira, to je površinska analitička tehnika. Ovo je jedna od najprimjenjivijih površinskih spektroskopskih tehnika za karakterizaciju elemenata i njihovog kemijskog stanja na površini materijala. Njene prednosti su velika brzina analize, visoka osjetljivost i dobra ponovljivost spektralnih linija.

Bazira se na fotoelektričnom efektu koji je otkrio Heinrich Hertz 1887. godine. On je uočio da se elektroni emitiraju s površine koja je ozračena svjetlom. Albert Einstein formalnije je opisao koncept 1905. godine i za ovaj je rad dobio Nobelovu nagradu za fiziku 1921. godine. Fotoemisiju iz zračenja X-zrakama prvi su uočili Robinson i Rawlinson 1914., a prvu primjenu fotoemisije kao metode analize predstavili su Steinhardt i Serfass 1951. Za spektroskopiju fotoelektrona rendgenskim zrakama kakvu danas poznajemo zaslužan je Kai Siegbahn koji je dobitnik Nobelove nagrade 1981. za svoj rad na elektronskoj spektroskopiji visoke rezolucije.

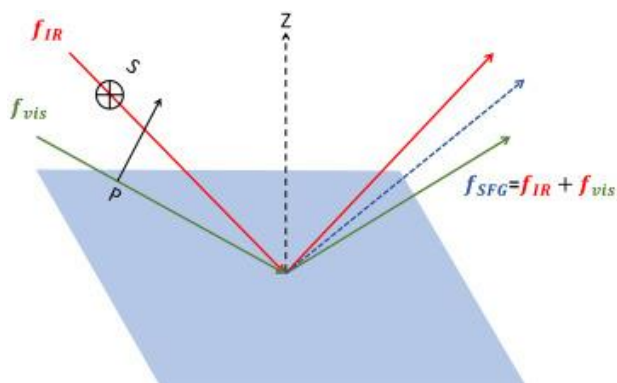
Ova metoda naziva se XPS zbog vrste snopa koji se koristi za proučavanje međufaznog područja, odnosno zbog X-zraka. U unutarnjim ljuskama atoma energija vezanja elektrona jako je velika stoga su potrebni fotoni velike energije da ih izbace. Zrake koje se za

to koriste sastoje se od monokromatskog zračenja koje emitira metalni izvor bombardiran snopom elektrona kinetičke energije od nekoliko kiloelektron volti. Izvori su uglavnom izrađeni su od magnezija i aluminija te emitiraju zračenje od 1,253 keV, odnosno 1,486 keV. X-zrake prodiru kroz uzorak i uzrokuju emitiranje elektrona iz atoma ili molekula s kojima se susreću (proces ekscitacije) te se mjeri njihova kinetička energija. Emitirani elektroni ne dolaze iz vanjskih ljuski već unutarnjih, a što se događa s tim elektronima ovisi koliko su duboko u materijalu. Ako su emitirani iz dubine elektrode, elektroni ne dosežu površinu, ali ako pripadaju atomima bliže površini, nekoliko nanometara, oni bježe u vakuum. Vakuum u komori za analizu mora biti ultra-visok kako se površina uzorka ne bi prekrivala zaostalim molekulama plina u vakuumu. Drugi razlog je da se fotoelektroni ne bi sudarali s molekulama zaostalog plina jer bi to dovelo do gubitka njihove energije zbog čega ne bi mogli doći do detektora.

U ovom su radu XPS mjerenja provedena na uzorcima čistih metala i različitih bronci odmah nakon poliranja, zatim nakon postupka oksidacije, a potom i nakon formiranja filma 16-fosfonoheksadekanske kiseline (poglavlje 4.3.1.). Također su snimljeni i uzorci praha kiseline pričvršćeni na vodljivu ugljičnu traku koja je bila pričvršćena na pločicu silicija koja je postavljena na držač uzorka na instrumentu. Za snimanje je korišten uređaj Supra+ (Kratos, Manchester, UK) opremljen izvorom pobude Al K α . Mjerenja su provedena pri kutu od 90° u točki veličine 300 x 700 μ m i energiji od 20 eV. Skala energije vezanja (engl. *binding energy*, BE) korigirana je pomoću C-C/C-H vrha na 284,8 eV u C 1s spektru. Prikupljanje i obrada podataka provedeni su pomoću softvera ESCApe 1.5 (Kratos). Navedena ispitivanja provedena su na Fakultetu za kemiju i kemijsku tehnologiju Sveučilišta u Mariboru, Slovenija.

3.3.5. Sum Frequency Generation (SFG) ^{131,143–145}

SFG je tehnika nelinearne laserske spektroskopije koja se koristi za analizu površina i međupovršina. Kod ove se tehnike dvije laserske zrake preklapaju na međupovršini i generiraju izlaznu zraku s frekvencijom jednakoј zbroju dviju ulaznih frekvencija putujući u smjeru koji je zadan zbrojem valnih vektora upadnih zraka.



Slika 3.23. Shematski prikaz superponiranja vidljivog i IR zračenja.¹⁴⁵

Tehniku su 1987. godine razvili Yuen-Ron Shen i njegovi studenti te je brzo primijenjena za određivanje sastava, distribuciju orijentacije i strukturnih informacija molekula u sustavima plin-krutina, plin-tekućina i tekućina-krutina međufaze. Ubrzo nakon izuma, Philippe Guyot-Sionnest proširio je tehniku kako bi dobio prva mjerenja elektronske i vibracijske dinamike na površinama. Prednost SFG metode je osjetljivost na jako tanke filmove, čak i monoslojne strukture, kao i mogućnost da se izvodi in situ (na primjer na vodenim površinama i u plinovima). Ova metoda daje informacije komplementarne infracrvenoj i Ramanovoj spektroskopiji.

SFG mjerenje je u ovom radu provedeno preklapanjem p-polarizirane zrake srednjeg IR područja (ω_{IR} s trajanjem impulsa od 160 fs) i etalonski filtrirane s-polarizirane vidljive zrake ($\omega_{vis} = 800$ nm, širina područja = 20 cm^{-1}) na površini uzorka, što rezultira generiranjem zbroja frekvencija (SF) signala čija je frekvencija jednaka zbroju frekvencija ulaznih zraka ($\omega_{SF} = \omega_{vis} + \omega_{IR}$). Polarizacija SF zrake odabrana je pomoću Glan-Thompsonovog polarizatora s prizmom. SF signal vođen je kroz skup filtera, leća i zrcala do spektrometra (Shamrock 303i) spojenog na kameru s naelektriziranim uređajem (CCD) (Newton, Andor). Upadni kut za ulazne IR i VIS zrake postavljen je na 60 odnosno 54° , a njihovi intenziteti odabrani su tako da se izbjegne oštećenje nanosenih filmova ili metalnog supstrata. Ispitivanja su provedena na Max Planck Institutu za istraživanje polimera, Mainz, Njemačka. Ovom metodom snimani su uzorci bronce modificirani filmovima različitih fosfonskih kiselina (poglavlje 4.2.4.).

3.3.6. Optička i pretražna elektronska mikroskopija (engl. *Scanning Electron Microscopy, SEM*)^{146–148}

Optička mikroskopija korištena je analizu uzoraka sa premazom nakon korozivskih ispitivanja u korozivskoj komori (poglavlje 4.5.2.1.). Površina uzoraka snimljena je optičkim mikroskopom Dino-Lite Edge pri povećanju od 740x.

Da bi se dobio detaljniji uvid u utjecaj fosfonske kiseline na ispitivani premaz, uzorci su snimani pretražnom elektronskom mikroskopijom nakon tri tjedna izlaganja umjetnoj kiselj kiši (poglavlja 4.1., 4.2.7. i 4.5.2.1.). Za snimanje je korišten pretražni elektronski mikroskop Vega 3 SEM TESCAN pri naponu od 20 kV.



Slika 3.24. Optički mikroskop (lijevo) i pretražni elektronski mikroskop (desno).

Pretražna elektronska mikroskopija omogućuje snimanje površina u visokoj rezoluciji. Kao što svjetlosni mikroskop koristi vidljivo svjetlo za snimanje, SEM koristi elektrone. U odnosu na optičku mikroskopiju, SEM može snimati uzorke pri puno većim povećanjima ($> 100000x$) te ima bolju dubinsku rezoluciju. Na ovaj se način mogu dobiti informacije o mikrostrukтури i topografiji uzorka, a u kombinaciji s energetski disperznim rendgenskim spektrometrom (EDS) dobivaju se podaci o kvalitativnoj i kvantitativnoj kemijskoj analizi.

SEM se bazira na skeniranju površine uzorka s fokusiranim snopom elektrona. Snop visokoenergetskih elektrona oslobađa se iz volframove niti koja se zagrijava kada kroz nju protječe električna struja. U tom se procesu odvija termoelektronska emisija prilikom koje se slobodni (valentni) elektroni koji postignu dovoljno veliku kinetičku energiju izbijaju iz niti. Oslobođeni elektroni putuju od katode prema anodi pod utjecajem visokog napona (do 30 000 V) te se nizom elektromagnetskih leća fokusiraju u mali snop i usmjeravaju prema površini uzorka. SEM se izvodi u visokom vakuumu kako bi se mogao kontrolirati smjer snopa elektrona i kako bi se spriječilo njihovo raspršenje prije nego stignu do uzorka.

Interakcijom snopa elektrona i površine uzorka dolazi do odbijanja elektrona te se oni vraćaju kao primarno odnosno povratno raspršeni elektroni (engl. *backscattered electrons*) ili kao sekundarno raspršeni. Povratno raspršeni elektroni visoke su energije i posljedica su elastičnog sudara upadnih elektrona s težim atomima u uzorku. Njihova je energija usporediva s energijom upadnih elektrona. Ovi se elektroni koriste za dobivanje informacija o sastavu uzorka s obzirom da postotak povratno raspršenih elektrona ovisi o rednom broju atoma.

Emitirani elektroni niže energije, sekundarni, rezultat su neelastičnog raspršenja te nastaju sudarom upadnih elektrona s jezgrom atoma pri čemu dolazi do značajnog gubitka energije ili izbacivanja slabije vezanih elektrona iz atoma uzorka. Njihova energija iznosi do 50 eV stoga samo oni stvoreni nekoliko nanometara ispod površine uzorka mogu izaći i biti detektirani. Sekundarni se elektroni najlakše detektiraju zbog svoje brojnosti i malih energija, a koriste se za snimanje površinske topografije. Topografski kontrast nastaje zbog veće emisije sekundarnih elektrona na povišenim dijelovima uzorka, koji će na "slici" biti svjetliji, odnosno tamniji ako emisija elektrona potječe iz udubina i zasjenjenih dijelova.

3.3.7. Masena spektrometrija sekundarnih iona mjerenjem vremena proleta (engl. *Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, ToF-SIMS*)^{147,149}

ToF-SIMS je površinska analitička tehnika kojom se kvalitativno analizira maseni sastav površinskih slojeva organskih i anorganskih materijala. Uzorak se stavlja u ultravisoki vakuum te ga se gađa ionima iz primarnog snopa. Snop kroz različite interakcije s molekulama na površini uzorka dovodi do raspršivanja atoma, molekula ili dijelova molekula te nastaju sekundarni ioni. Sekundarni se ioni ubrzavaju i usmjeravaju prema masenom spektrometru električnim poljem. Manji se ioni kreću brže od većih te se mjerenjem vremena njihova proleta određuje njihova masa. Korištenjem primarnog snopa elektrona velikih energija moguće je analizirati 2D prostornu raspodjelu molekula.

ToF-SIMS mjerenja provedena su pomoću uređaja M6 (IONTOF, Münster, Njemačka). Primarni ion Bi_3^+ od 30 keV korišten je pri ciljnoj struji od 0,6 pA. Spektri su kalibrirani korištenjem vrhova pri poznatom omjeru mase i naboja (m/z). Snimanje je izvedeno na točkama dimenzije 500 x 500 μm . Navedena ispitivanja provedena su na Fakultetu za kemiju i kemijsku tehnologiju Sveučilišta u Mariboru, Slovenija.

3.4. Termogravimetrijska analiza (TGA) ¹⁴⁷

Termogravimetrijskom analizom određuje se promjena mase i brzina promjene mase uzorka kao funkcija temperature i vremena. Uzorak se stavlja u malu posudu, uglavnom platinsku zbog njene inertnosti, spojenu na mikrovagu i kontrolirano zagrijava i/ili drži izotermno određeno vrijeme. Atmosfera oko uzorka može se sastojati od inertnog plina poput dušika ili reaktivnog plina poput zraka ili kisika. Program grijanja može započeti u inertnoj atmosferi, a zatim se u određenom trenutku prebaciti na zrak kako bi se završila analiza.

TGA se najčešće koristi za proučavanje sastava kompleksnih materijala i predviđanja njihove toplinske stabilnosti kontinuiranom promjenom mase uzorka tijekom kontrolirane promjene temperature i/ili atmosfere. Na taj se način mogu analizirati materijali čija se masa smanjuje ili povećava zbog desorpcije ili sorpcije hlapivih spojeva, raspada, oksidacije ili redukcije. TG analizom može se karakterizirati i identificirati materijal, odrediti toplinska i oksidativna stabilnost materijala, mehanizam i kinetika razgradnje, odrediti organski i anorganski udio u uzorku, sastav uzorka te udio aditiva.



Slika 3.25. TGA analizator Q500.

TGA analizator Q500 (TA Instruments) korišten je kako bi se odredilo optimalno vrijeme sušenja premaza s obzirom da otapalo može dugo vremena ostati prisutno u premazu i utjecati na njegova adhezivna svojstva. Ispitivanje je provedeno na Paraloidu B72. 15% otopina Paraloida B72 u etil acetatu nanjena je u jednom sloju na bakreni lim te je dio premaza sastrugan nakon 24 sata sušenja, dio nakon 48, zatim nakon 72 i nakon 144 sata te je provedena TGA analiza. Otprilike se 10 mg uzorka stavlja u komoru zajedno s referentnom posudicom te se zagrijava od 25 °C do 200 °C pri brzini zagrijavanja od 5 °C/min. Ovaj

temperaturni raspon bio je dovoljan da bi svo otapalo isparilo s obzirom da mu je temperatura vrenja 77,1 °C. Sva mjerenja provedena su u inertnoj struji dušika. Ispitivanja su provedena na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku tehnologiju FKIT-a.

3.5. Ispitivanje prionjivosti premaza vlačnom metodom (engl. *pull-off test*)

Ispitivanjem prionjivosti premaza vlačnom metodom mjeri se njegova otpornost na odvajanje od podloge kada se primjenjuje okomita vlačna sila. Mjerenja se mogu provoditi na brojnim podlogama od različitih materijala poput metala, plastike, betona, drveta i stakla. Postoji veliki izbor premaza i završnih obloga koji se mogu testirati, uključujući filmove boja i praškaste premaze, keramiku, epokside, bitumen, termoplastične smole, laminate, lakove, specijalne smole (uretani, fluorougljici, fenoli i poliesteri), elastomeri i anorganski materijali poput stakla, cinka i olova.

Kako bi se ispitao utjecaj filmova fosfonskih kiselina na adheziju Paraloida B72, Paraloida B44 i poliuretana na površini CuSn12 bronce, korišten je automatski uređaj za testiranje adhezije DeFelsko PosiTect AT-A. Metalni čunjić koji se koristi pri mjerenju izbrušen je brusnim papirom gradacije 800 i odmašćen u etanolu u ultrazvučnoj kupelji radi poboljšanja adhezije ljepila na čunjić. Nakon toga se na njega nanijela dvokomponentna smola i čunjić se zalijepio na površinu bronce zaštićenu premazom te na broncu na čijoj je površini kombinacija filma fosfonske kiseline dobivenog metodom uranjanja i premaza. Smola se sušila 24 sata prije izvođenja mjerenja. Za svaki uzorak izvršena su mjerenja u četiri točke.

3.6. Mjerenje debljine suhog sloja premaza

Debljina premaza značajno utječe na kvalitetu korozijske zaštite. Deblji premazi pružaju bolju zaštitu zbog manje poroznosti, ali ukoliko su predebeli, može doći do njihova pucanja i duljeg sušenja. Na debljinu premaza utječe vrsta premaza, njegovo razrjeđenje, tehnika nanošenja i izgled površine.

Iako je preporuka da se Paraloid B72, Paraloid B44 i ispitivani poliuretanski premaz nanose u više slojeva, u ovom su radu svi nanoseni samo u jednom sloju kako bi se jasnije vidio utjecaj fosfonskih kiselina na njihova zaštitna svojstva. Svi su premazi sušeni 3 dana prije mjerenja. Za mjerenje debljine korišten je uređaj PosiTector 6000 (DeFelsko) te je kod svih premaza debljina mjerena u deset različitih točaka kako bi se dobio precizniji rezultat.

3.7. Ubrzana korozivna ispitivanja

Da bi se dobio uvid u utjecaj filma fosfonske kiseline na premaz Paraloid B72 na patiniranoj bronci, uzorci su bili izloženi u komori za ubrzana korozivna ispitivanja koja simulira uvjete atmosferske korozije (CON 300-FL AIR CWC KES, VLM, Njemačka). Uzorci su bili izloženi u komori 14 dana uz prisutnost NO_2 te cikluse izmjenjivanja vlažnih (8 sati na $40\text{ }^\circ\text{C}$) i suhih uvjeta (16 sati na sobnoj temperaturi). Jedan sat prije početka vlažnih uvjeta u komoru se stavljao 1,1 mg bakra u 100 μL 14 M HNO_3 kako bi došlo do razvijanja NO_2 . Maksimalna koncentracija NO_2 u komori je bila $1,4\text{ mg m}^{-3}$. Nakon svakog perioda vlažnih uvjeta komora se u potpunosti prozračila. Ova procedura usvojena je iz rada Kapitanović i sur.¹⁵⁰



Slika 3.26. Komora za ubrzana korozivna ispitivanja.

3.8. Izlaganje uzoraka vanjskom okolišu

Uzorci CuSn12 bronce zaštićeni premazom Paraloid B72 sa i bez filma 16-fosfonoheksadekanske kiseline bili su izloženi tri tjedna vanjskoj atmosferi grada Zagreba na balkonu zgrade Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Savska cesta 16.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Dugotrajna i učinkovita zaštita metalne kulturne baštine izložene vanjskom okolišu i dalje je neriješen problem. U ovom radu ispitivana je korozijska zaštita bronce, kao jedne od najčešće korištenih legura za izradu spomenika, samoorganiziranim filmovima fosfonskih kiselina. Potom je ispitana učinkovitost takvih filmova kao poboljšivača korozijske zaštite i adhezije organskih premaza koji se koriste za zaštitu metalne kulturne baštine.

Prvi dio rezultata (poglavlje 4.1.) odnosi se na optimiranje parametara postupka pripreme samoorganizirajućih filmova fosfonskih kiselina na bronci i usporedbu tri različite metode njihova nanošenja. Iako je metoda uranjanja najčešće korištena metoda, s aspekta primjene u zaštiti brončane kulturne baštine, metode kista i prskanja puno su jednostavnije i praktičnije. Cilj je bio dobiti filmove koji mogu efikasno i dugotrajno štiti površinu bronce izložene korozivnom okolišu.

U poglavlju 4.2. prikazani su rezultati ispitivanja utjecaja strukture i sastava molekule fosfonske kiseline na svojstva nastalog filma. U tu svrhu ispitane su tri različite fosfonske kiseline koje se razlikuju u duljini alkilnog lanca i završnim skupinama. Duljina lanca može utjecati na strukturu i uređenost filmova, dok završna skupina utječe na fizikalna i kemijska svojstva modificirane površine.

Bronce koje se koriste za izradu metalne kulturne baštine često su vrlo kompleksnog sastava, a adhezijska skupina u molekuli koja tvori samoorganizirani film nema jednak afinitet prema svim elementima u leguri. Poglavlje 4.3. bavi se istraživanjem kako sastav bronce utječu na vezanje, strukturu i stabilnost samoorganiziranih filmova fosfonske kiseline.

Samoorganizirani filmovi ne mogu dugoročno pružati visoku razinu zaštite u agresivnom okolišu stoga su ispitani u kombinaciji s tri organska premaza, Paraloid B72, Paraloid B44 i poliuretanski premaz. Da bi adhezija premaza bila uspješnija, bilo je potrebno pronaći učinkoviti način uklanjanja gornjih slojeva filma kako bi ostao samo prvi sloj koji je kemisorbiran na površinu bronce. Nakon dobivanja monoslojne strukture, nanosili su se premazi.

U poglavlju 4.5. ispitani su samoorganizirani filmovi za zaštitu patinirane bronce. Zaštita ovakve površine znatno je zahtjevnija zbog poroznosti patine. U konačnici su samoorganizirani filmovi ispitani u kombinaciji s premazom Paraloid B72.

S obzirom da je reverzibilnost važan kriterij za primjenu zaštite na metalnoj kulturnoj baštini, u zadnjem poglavlju ovoga rada (4.6.) ispitana je reverzibilnost Paraloida B72, Paraloida B44 i poliuretanskog premaza.

4.1. Formiranje SAM-ova na čistoj površini bronce

Da bi se dobili SAM-ovi koji imaju dobra zaštitna svojstva potrebno je, osim odabira pogodne kiseline ovisno o metalnom supstratu, koristiti adekvatnu metodu nanošenja . Najčešća metoda nanošenja SAM-ova je uranjanje, a parametri korišteni za ovu metodu preuzeti su iz radova od Hajdari¹²³ i Kristan Mioč.⁶⁹ U ovim radovima detaljno su ispitani parametri nanošenja fosfonskih kiselina na leguri bakra i nikla. Kod metode uranjanja, kao i kod druge dvije metode nanošenja filmova (metoda kista i metoda prskanja) postupak dobivanja filma fosfonske kiseline sastojao se od tri koraka. Prvi je korak bio oksidacija uzorka. Naime, fosfonska skupina pokazuje veći afinitet prema metalnim oksidima nego čistim metalima pa je poželjno da je površina bronce prekrivena tankim oksidnim slojem, a to je nešto što se može očekivati i u realnim uvjetima primjene. Pokazalo se kako oksidacijom na povišenoj temperaturi nastaje oksidni sloj boljih karakteristika stoga se prvi korak provodio 24 sata na 80 °C.

Drugi je korak adsorpcija fosfonske kiseline na oksidiranu površinu metala kojem također pogoduje povišena temperatura. Povišenjem temperature povećava se kinetička energija molekula fosfonske kiseline i olakšava njihova difuzija do površine metala. Osim toga, povišena temperatura pospješuje njihovu kemisorpciju. Drugi se korak provodio 20 sati na temperaturi od 40 °C ako je prilikom adsorpcije korištena metoda uranjanja. S obzirom da se fosfonska kiselina otapala u etanolu radi ekološke prihvatljivosti, adsorpcija se nije mogla odvijati pri višim temperaturama kako bi se spriječilo njegovo isparavanje. Ako su prilikom adsorpcije korištene metode kista ili prskanja, adsorpcija se provodila na sobnoj temperaturi.

Treći je korak sušenje dobivenih filmova fosfonske kiseline. U brojnim se istraživanjima pokazalo da je korak sušenja ključan za stabilnost formiranih filmova na različitim supstratima.^{71,80,151–155} U literaturi se navodi da se sušenjem filmova fosfonske kiseline na povišenoj temperaturi pospješuje kovalentno vezanje.^{63,72,103,156} Na ovaj način dobivaju se stabilniji, otporniji i robusniji filmovi. Osim navedenog, fosfonski filmovi podliježu različitim strukturnim transformacijama ovisno o temperaturi sušenja.^{107,157} Pauli i sur.¹⁰⁷ pokazali su da povećanjem temperature filmovi oktadecilfosfonske kiseline imaju

dovoljnu termalnu energiju za prelazak u mnogo stabilnije konfiguracije. U ovom se radu korak sušenja provodio 5 sati na 80 °C, osim kada su za formiranje SAM-ova optimirane i ispitivane metode kista i prskanja pa su filmovi sušeni i na sobnoj i na povišenoj temperaturi. Istraživanja u ovom poglavlju provedena su sa 16-fosfonoheksadekanskom kiselinom na CuSn12 bronci.

4.1.1. Optimiranje parametara metode nanošenja kistom

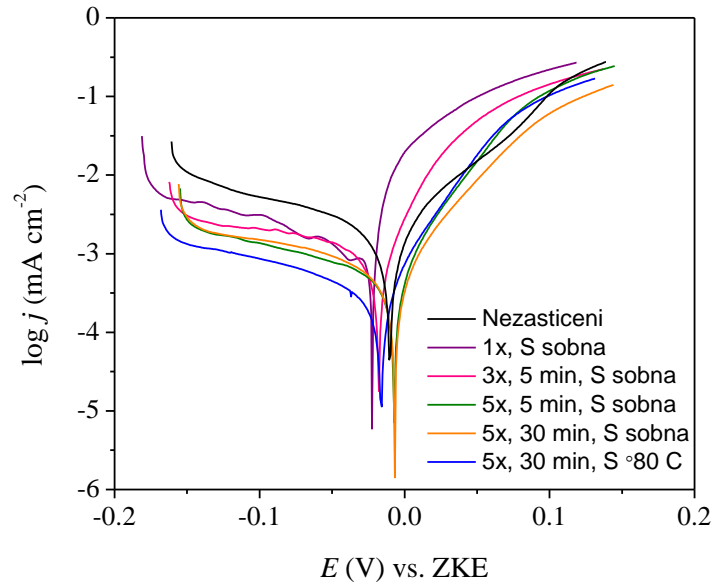
Filmovi su nanošeni kistom iz 1 mM etanolne otopine COOH-PA na uzorke bronce oksidirane 24 sata na 80 °C u peći. Kako bi se odredili optimalni uvjeti za formiranje stabilnih filmova s dobrim zaštitnim svojstvima, ispitano je nekoliko parametara: broj nanošenja filmova, vrijeme između njihovog nanošenja te utjecaj temperature sušenja. U tablici 4.1. prikazani su svi ispitivani parametri.

Tablica 4.1. Koraci pripreme filmova fosfonskih kiselina metodom kista.

| UZORAK | OKSIDACIJA | | ADSORPCIJA | | SUŠENJE | |
|----------------------------|-------------|----------|----------------|---------------------------------|-------------|----------|
| | Temperatura | Trajanje | Broj nanošenja | Vrijeme između svakog nanošenja | Temperatura | Trajanje |
| Nezaštićeni | 80 °C | 24 h | - | - | - | - |
| 1x, 5 min, S sobna | 80 °C | 24 h | 1x | 5 min | Sobna | 20 h |
| 3x, 5 min, S sobna | 80 °C | 24 h | 3x | 5 min | Sobna | 20 h |
| 5x, 5 min, S sobna | 80 °C | 24 h | 5x | 5 min | Sobna | 20 h |
| 5x, 30 min, S sobna | 80 °C | 24 h | 3x | 30 min | Sobna | 20 h |
| 5x, 5 min, S 80 °C | 80 °C | 24 h | 5x | 5 min | 80 °C | 5 h |
| 5x, 30 min, S 80 °C | 80 °C | 24 h | 5x | 30 min | 80 °C | 5 h |

Zaštitna svojstva filmova pripremljenih kistom ispitana su potenciodinamičkom polarizacijom u širokom području potencijala (± 150 mV prema potencijalu otvorenog kruga)

u otopini umjetne kisele kiše nakon sat vremena stabilizacije. Polarizacijske krivulje dobivene ovim mjerenjem prikazane su na slici 4.1.



Slika 4.1. Polarizacijske krivulje dobivene u umjetnoj kiselj kiši za nezaštićeni uzorak CuSn12 bronce i uzorke zaštićene filmovima COOH-PA dobivenih metodom kista.

U tablici 4.2. nalaze se korozijski parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja uporabom metode Tafelove ekstrapolacije: korozijski potencijal (E_{kor}), gustoća korozijske struje (j_{kor}) te anodni i katodni Tafelovi nagibi (b_a i b_k). Jednadžba 4.1. korištena je za izračunavanje djelotvornosti zaštite (Z) proučavanih filmova:

$$Z = \frac{j_{kor,0} - j_{kor,i}}{j_{kor,0}} \cdot 100\% \quad (4.1.)$$

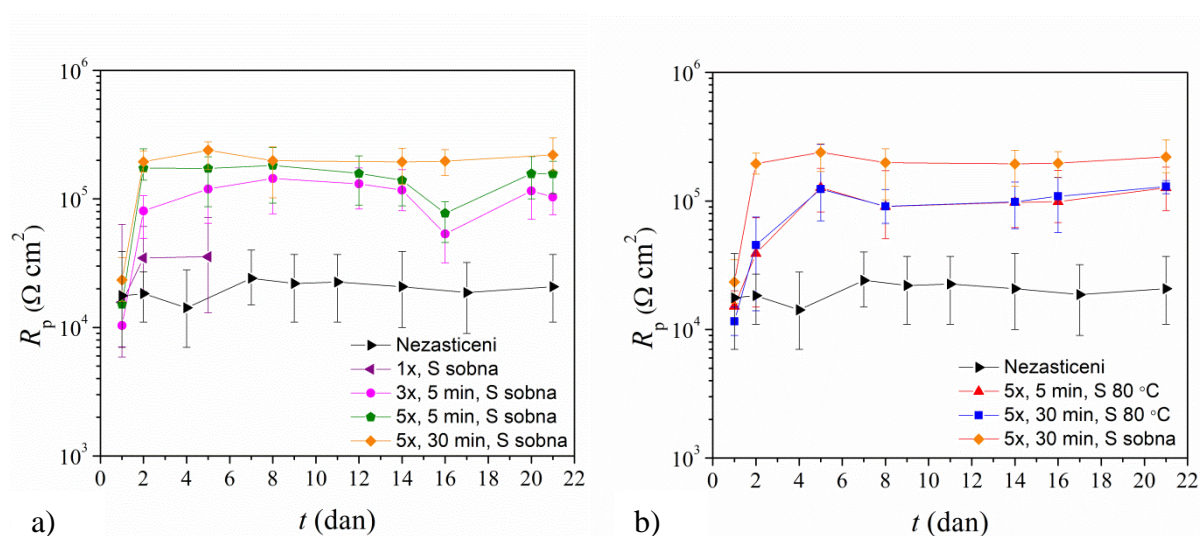
gdje $j_{kor,0}$ i $j_{kor,i}$ predstavljaju gustoću korozijske struje nezaštićenog i zaštićenog uzorka.

Iz grafičkog prikaza na slici 4.1. vidi se da svi formirani filmovi značajno utječu na smanjenje intenziteta katodne reakcije dok na anodnu reakciju imaju manji utjecaj. Deblji filmovi dobiveni većim brojem nanošenja pružaju učinkovitiju zaštitu (tablica 4.2.) što je vrlo vjerojatno povezano s usporavanjem difuzije kisika do površine bronce. Najveću djelotvornost od njih ima film gdje je vrijeme između svakog nanošenja bilo pola sata i koji je sušen na 80 °C.

Tablica 4.2. Parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije za uzorke na koje su filmovi nanošeni kistom.

| UZORAK | E_{kor} (V) | j_{kor} ($\mu\text{A cm}^{-2}$) | b_a (mV dek^{-1}) | $-b_k$ (mV dek^{-1}) | Z (%) |
|---------------------|------------------|--|-----------------------------------|------------------------------------|----------|
| Nezaštićeni | -19 | 1,660 | 69 | 216 | - |
| 1x, 5 min, S sobna | -23 | 0,949 | 39 | 144 | 42,8 |
| 3x, 5 min, S sobna | -17 | 0,860 | 31 | 175 | 48,2 |
| 5x, 5 min, S sobna | -7 | 0,491 | 37 | 192 | 70,4 |
| 5x, 30 min, S sobna | -6 | 0,487 | 44 | 170 | 70,7 |
| 5x, 30 min, S 80 °C | -11 | 0,407 | 39 | 176 | 75,5 |

Za primjenu organskih filmova za zaštitu od korozije nije dovoljno samo određivanje njihovih početnih zaštitnih svojstava, već je potrebno provjeriti ostaje li njihova učinkovitost na zadovoljavajućoj razini tijekom vremena. Zbog toga su provedena ispitivanja u razdoblju od tri tjedna. Iz periodičkih polarizacijskih mjerenja u uskom području potencijala (± 15 mV prema potencijalu otvorenog kruga) određene su vrijednosti polarizacijskog otpora. Na grafičkom prikazu na slici 4.2. može se vidjeti ovisnost vrijednosti polarizacijskog otpora u vremenu tijekom tri tjedna izlaganja umjetnoj kiseloj kiši za različito pripremljene filmove. Iz grafičkog prikaza na slici 4.2.a može se vidjeti da s povećanjem broja nanošenja raste polarizacijski otpor što je i očekivano s obzirom da nastaje deblji film.



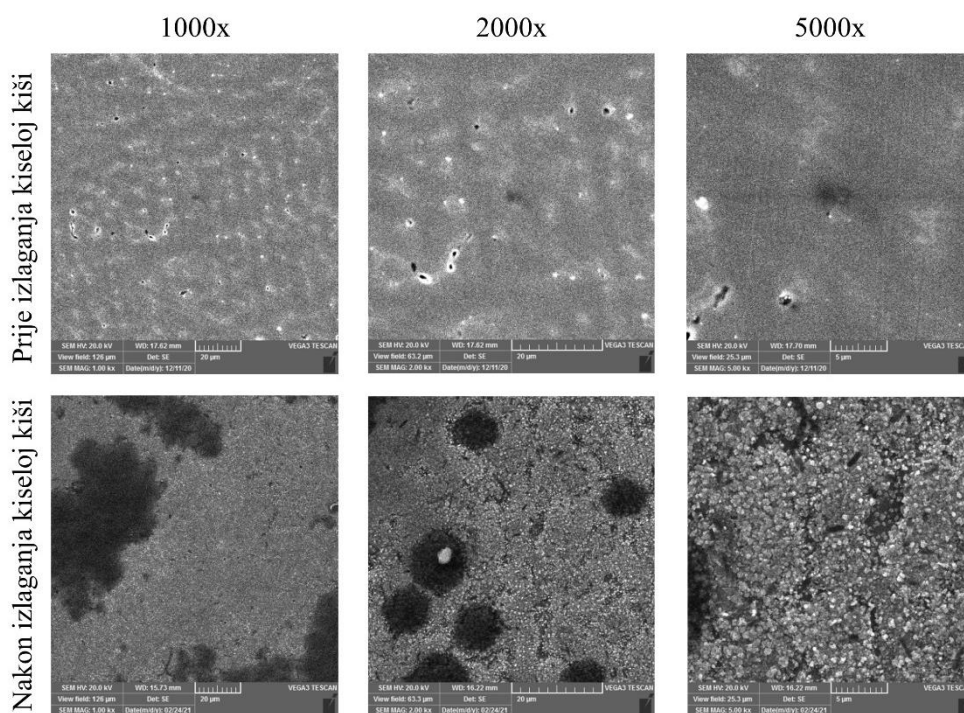
Slika 4.2. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu u umjetnoj kiseloj kiši za nezaštićeni uzorak CuSn12 bronce i uzorke zaštićene filmovima COOH-PA dobivenih metodom kista.

Na uzorcima kod kojih je film nanesen samo jednom pojavili su se korozijski produkti na površini nakon dva dana izlaganja umjetnoj kiseloj kiši. To je indicacija da je zaštitni film propao te nije bilo potrebno nastaviti snimati te uzorke u vremenu. Za razliku od uzoraka na koje je film nanesen samo jednom i gdje on očigledno nije bio dovoljno debeo da dugotrajno štiti površinu bronce u korozivnom mediju, uzorci na kojima je film dobiven nanošenjem tri puta imaju znatno veće vrijednosti polarizacijskih otpora. Ovo poboljšanje zaštitnih svojstava filma može se povezati s većom debljinom formiranog filma.⁸⁰ Zanimljivo je primijetiti da uzorci na koje je film nanošen tri puta imaju vrlo bliske R_p vrijednosti onim uzorcima na koje je nanošen pet puta. Iako bi se očekivala veća razlika zbog debljeg filma, ovo je pokazatelj da veći broj nanošenja ne znači nužno i puno veću zaštitu. Ova je informacija važna u kontekstu uštede na zaštitnim materijalima jer osim što je važno da razvijena zaštita bude učinkovita, važno je da bude i ekonomična. Usporedba ponašanja uzoraka s različitim vremenom između 2 nanošenja otopine pokazuje da je dulje vrijeme (30 minuta) doprinijelo postizanju većih i stabilniji vrijednosti polarizacijskog otpora. Iz navedenog se može zaključiti da je važno je da se filmovi na površini dobro osuše između dva koraka nanošenja kistom, kako se novim nanošenjem ne bi uklanjali već naneseni slojevi filma.

Na slici 4.2.b prikazane su polarizacijski otpori uzoraka na koje su filmovi nanošeni 5 puta u razmaku od 5 ili 30 minuta između svakog nanošenja te su sušeni na temperaturi od 80 °C. Kod filmova sušenih na povišenoj temperaturi vrijeme između pojedinačnih nanošenja nema utjecaja na njihovu zaštitu. Prilikom sušenja dolazi do strukturne transformacije filmova koja je potaknuta povišenom temperaturom stoga vrijeme između pojedinačnih nanošenja filma u ovom slučaju nema značajnu ulogu. Na slici je također prikazana krivulja najboljeg uzorka s grafičkog prikaza na slici 4.2.a. Iako su vrijednosti vrlo bliske uzorcima sušenim na povišenoj temperaturi, ipak je nešto viša vrijednost R_p -a kod uzorka kod kojeg je vrijeme između nanošenja filma bilo 30 minuta i koji je sušen na sobnoj temperaturi. Korak sušenja jako je važan za stabilnost dobivenih filmova, ali uvjeti adsorpcije također imaju važnu ulogu. Kod metode kista pokazalo se boljim sušenje uzoraka na sobnoj temperaturi. S obzirom da se film sporije suši na sobnoj temperaturi, moguće je da je u tom procesu došlo do migracije i reorganizacije filmova u stabilnije strukture.

Kod svih zaštićenih uzoraka uočava se porast polarizacijskog otpora nakon prvog dana uranjanja u otopinu kisele kiše. Taj se porast može povezati s reorganizacijom filma gdje molekule postaju mobilne u kontaktu s elektrolitom. Njihova reorganizacija rezultira uređenijom strukturom što dovodi do veće učinkovitosti zaštite formiranih filmova.^{82,100}

Iako potenciodinamička polarizacija u širokom području potencijala pokazuje veću djelotvornost zaštite filma sušenog na povišenoj temperaturi, određivanje polarizacijskog otpora u vremenu pokazalo je da stabilniji i zaštitniji filmovi nastaju sušenjem na sobnoj temperaturi. Ispitivanje različitih postupaka formiranja filmova i određivanje njihove djelotvornosti zaštite važno je s aspekta praktične primjene. Ako je pojedini korak pripreme zahtjevniji, a ne doprinosi značajnije djelotvornosti zaštite, poželjno je usvojiti jednostavniji pristup. Kod metode nanošenja filmova kistom bilo bi preporučljivo nanositi filmove pet puta, a dovoljno ih je sušiti na sobnoj temperaturi.

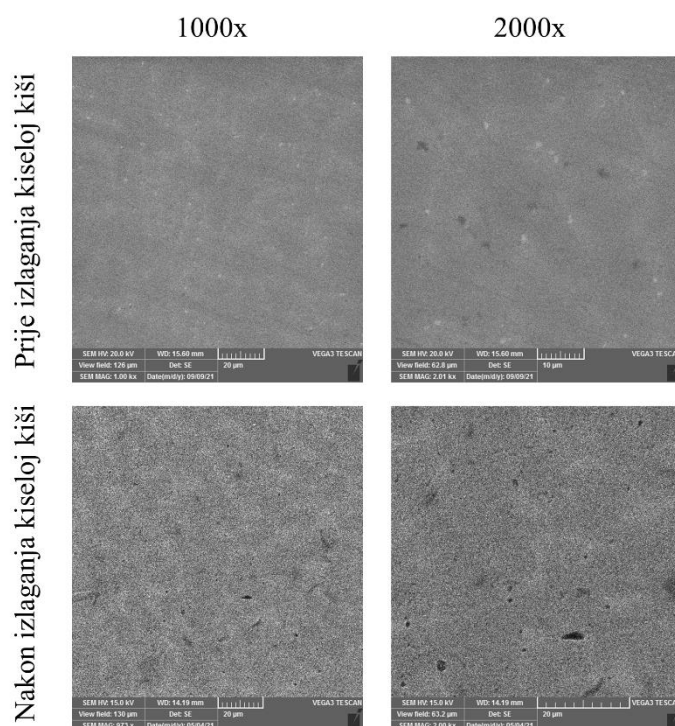


Slika 4.3. SEM slike nezaštićenog uzorka bronce prije i nakon 3 tjedna izlaganja umjetnoj kiseljoj kiši.⁸²

Ispitivani uzorci također su snimljeni na SEM-u prije i nakon izlaganja umjetnoj kiseljoj kiši kako bi se analizirao izgled površine. Da bi se mogao vidjeti utjecaj filma fosfonske kiseline na korozivnu zaštitu površine bronce, za usporedbu je snimljen i nezaštićeni uzorak prije i nakon izlaganja umjetnoj kiseljoj kiši prikazan na slici 4.3. Uočava

se značajna promjena izgleda površine zbog korozivnog djelovanja kisele kiše te se na slikama uz povećanje 2000x i 5000x jasno uočavaju korozijski produkti na površini.

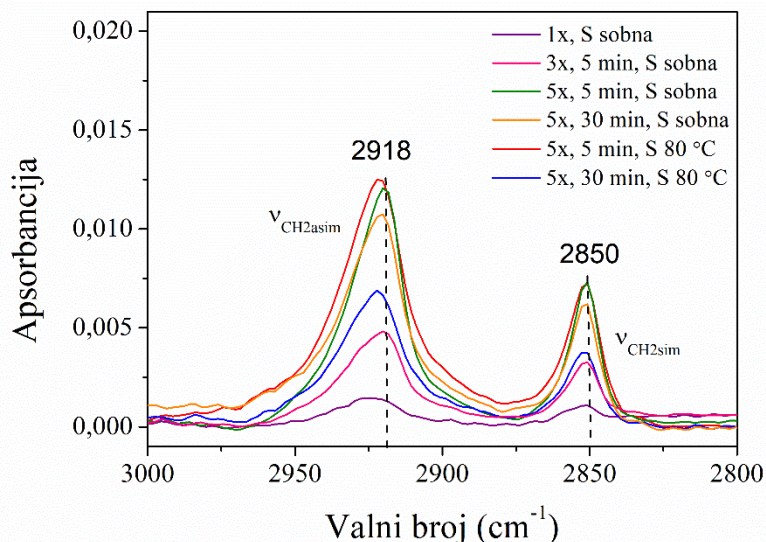
Kod zaštićenog uzorka (5x, 30 min, S sobna) na slici 4.4. vidi se kompaktan film na površini čija se struktura malo mijenja nakon izlaganja korozivnom mediju jer nastaje manji broj pora u filmu. S obzirom da se radi o debljem filmu, moguće je da su pore prisutne samo u vanjskom dijelu filma, odnosno da ne dopiru do površine što bi bilo u skladu s rezultatima elektrokemijskih mjerenja koja ukazuju na postojanu zaštitu. Uspoređujući zaštićeni uzorak s nezaštićenim, može se zaključiti da film fosfonske kiseline dobiven kistom značajno doprinosi korozivnoj zaštiti bronce izloženoj umjetnoj kiselj kiši. I ostali zaštićeni uzorci imali su sličnu strukturu filma prije i nakon izlaganja korozivnom mediju. Jedino su se na uzorku kod kojega je film nanesen kistom samo jednom pojavili korozijski produkti na površini.



Slika 4.4. SEM slike uzorka zaštićenog filmom COOH-PA prije i nakon 3 tjedna izlaganja umjetnoj kiselj kiši. Film dobiven nanošenjem kistom 5 puta s razmakom od 30 minuta između svakog nanošenja i sušen na sobnoj temperaturi.

Kako bi se vidjela uređenost filmova korištena je infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala. Područje spektra koje odgovara simetričnim i

asimetričnim CH₂ istežanjima prikazano je na slici 4.5. za različite uvjete dobivanja filmova metodom kista.



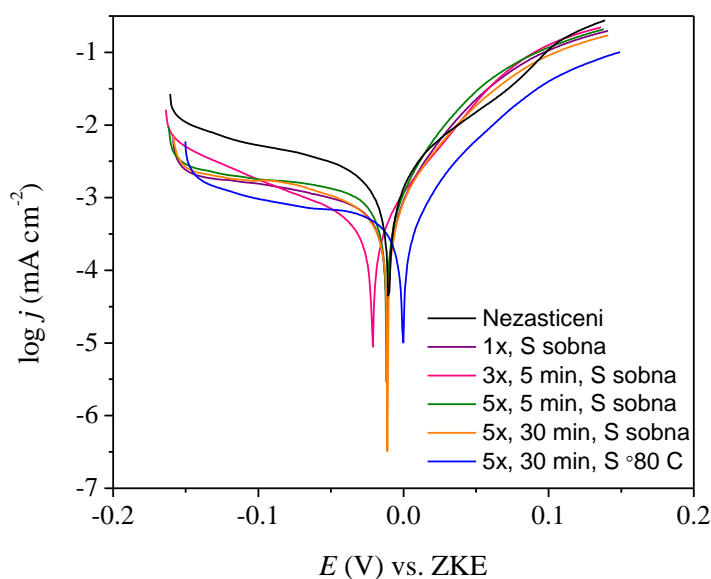
Slika 4.5. FTIR spektri filmova COOH-PA dobivenih metodom kista.

Iz položaja vrpce simetričnih i asimetričnih istežanja CH₂ skupina u području valnih brojeva od 3000 do 2750 cm⁻¹ dobivaju se informacije o uređenosti filma.^{59,76} Istraživanja su pokazala da ako je položaj vrpce karakterističnih za alkilne lance $\nu(\text{CH}_2)_{\text{asim}} \leq 2918 \text{ cm}^{-1}$ i $\nu(\text{CH}_2)_{\text{sim}} \leq 2850 \text{ cm}^{-1}$, filmovi su dobro uređeni i okarakteriziran alkilnim lancima u *trans* konfiguraciji uz nagib svih lanaca pod istim kutom.^{62,158–160} Ako su vrpce pomaknute na više vrijednosti valnih brojeva, film je neuređen. Iako je ovaj pristup uglavnom korišten za karakterizaciju monoslojeva, pokazalo se da je također uspješan i za karakterizaciju Langmuir-Blodgett-ovih filmova i samoorganizirajućih multislojeva.^{161–163}

Na slici 4.5. može se vidjeti da je pik asimetričnih istežanja CH₂ skupina pomaknut na vrijednosti valnih brojeva većih od 2918 cm⁻¹ što ukazuje na neuređene filmove na površini. Unatoč tome, polarizacijska mjerenja pokazuju značajnu razinu zaštite CuSn12 bronce izložene umjetnoj kiselj kiši kada je tretirana COOH-PA filmovima. S obzirom da na površini nastaju multislojevi, može se pretpostaviti da su gornji slojevi neuređeniji za razliku od donjih te da na FTIR spektru dominira odziv gornjih slojeva filma.

4.1.2. Optimiranje parametara metode nanošenja prskanjem

Metoda koja je također praktična za primjenu na realnim uzorcima, odnosno skulpturama je metoda prskanja. Koraci pripreme isti su kao i kod metode kista te se mogu vidjeti u tablici 4.1. Zaštitna svojstva tako pripremljenih filmova ispitana su potenciodinamičkom polarizacijom u širokom području potencijala u otopini umjetne kisele kiše. Dobivene polarizacijske krivulje prikazane na slici 4.6., a korozijski parametri određeni iz krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije dani su u tablici 4.3.

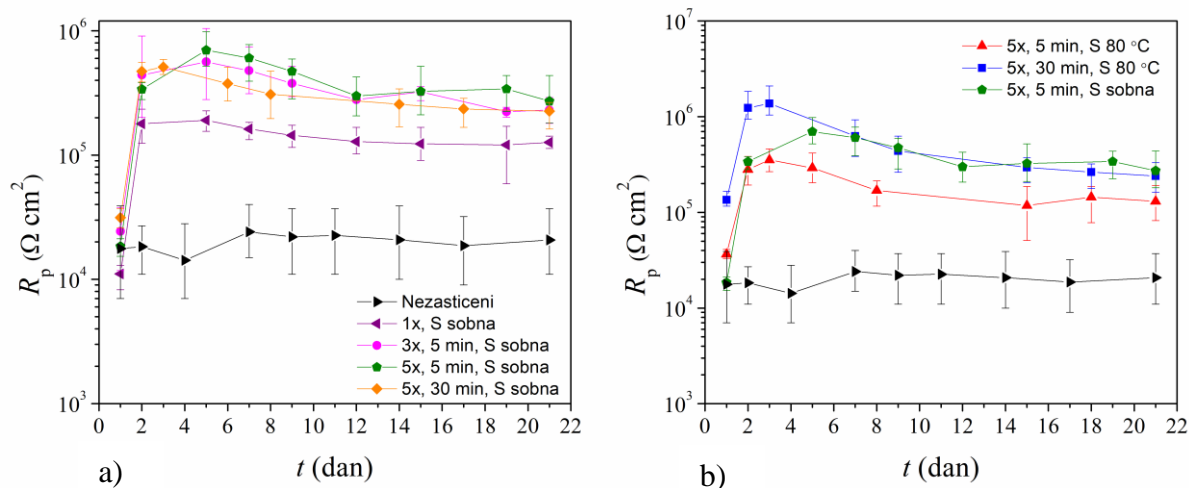


Slika 4.6. Polarizacijske krivulje dobivene u umjetnoj kiselj kiši za nezaštićeni uzorak CuSn12 bronce i uzorke zaštićene filmovima COOH-PA dobivenih metodom prskanja.

Tablica 4.3. Parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije za uzorke na kojima su filmovi nanošeni prskanjem.

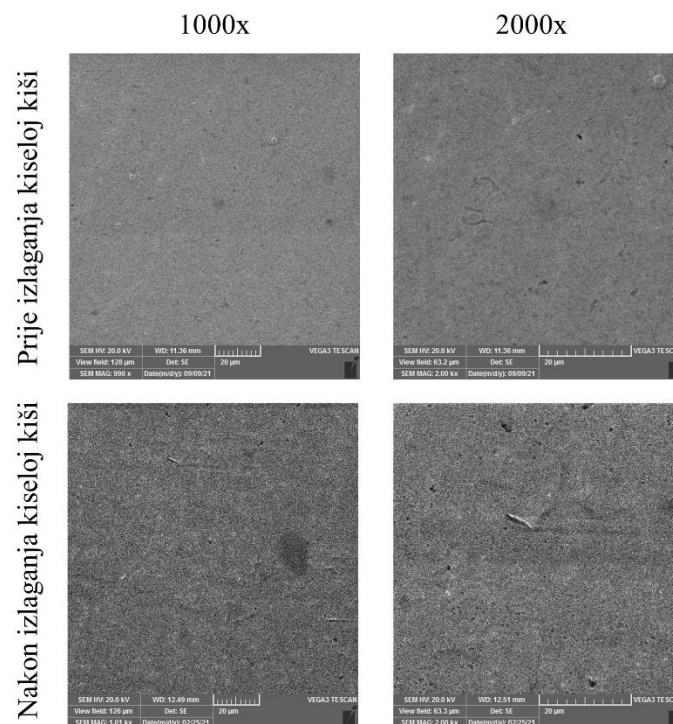
| Uzorak | E_{kor} (V) | j_{kor} ($\mu A\ cm^{-2}$) | b_a (mV dek ⁻¹) | $-b_k$ (mV dek ⁻¹) | Z (%) |
|---------------------|------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------|
| Nezaštićeni | -19 | 1,660 | 69 | 216 | - |
| 1x, 5 min, S sobna | -11 | 0,605 | 37 | 194 | 63,6 |
| 3x, 5 min, S sobna | -21 | 0,434 | 43 | 128 | 73,9 |
| 5x, 5 min, S sobna | -8 | 0,385 | 40 | 169 | 76,8 |
| 5x, 30 min, S sobna | -11 | 0,430 | 33 | 98 | 74,1 |
| 5x, 30 min, S 80 °C | 0 | 0,366 | 39 | 158 | 78,0 |

Kod metode prskanja film dobiven jednim nanošenjem ima veću djelotvornost zaštite, preko 63%, nego filmovi dobiveni metodom kista s jednim i s tri nanošenja, 42,8% i 48,2%. Prema tome bi se moglo zaključiti da je metoda prskanja učinkovitija. Razlog veće zaštite je vjerojatno veća debljina filmova dobivenih ovom metodom. S povećanjem broja prskanja raste i djelotvornost zaštite, s tim da nema velike razlike između tri i pet prskanja. Iz tablice 4.3. vidi se da najveću zaštitu pruža film nanesen pet puta u razmaku od trideset minuta i sušen na 80 °C. Vrlo mu je blizu po učinkovitosti film nanesen pet puta u razmaku od pet minuta i sušen na sobnoj temperaturi. Kod sušenja na povišenoj temperaturi možemo pretpostaviti da dolazi do strukturne transformacije filma koja utječe na njegova zaštitna svojstva dok je kod nanošenja u razmaku od pet minuta i sušenja na sobnoj temperaturi vjerojatno glavni faktor reorganizacija molekula za vrijeme adsorpcije. Kod nanošenja prskanjem adsorpcijska otopina nije jednoliko razlivena po površini, kao kod nanošenja kistom, pa nanošenje idućeg sloja na površinu s koje nije u potpunosti ishlapilo otapalo može doprinjeti jednolijkoj distribuciji otopine po površini. Kao i kod metode kista, formirani filmovi smanjuju brzinu katodne reakcije zbog barijernog efekta na difuziju kisika. Značajniji utjecaj na smanjenje anodnih struja vidi se samo kod uzorka sušenog na povišenoj temperaturi što se može povezati s većim stupnjem kemisorpcije COOH-PA na broncu i blokiranjem anodnih dijelova površine.



Slika 4.7. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu u umjetnoj kiseloj kiši za nezaštićeni uzorak CuSn12 broncu i uzorke zaštićene filmovima COOH-PA dobivenih metodom prskanja.

Filmovi su također ispitivani u umjetnoj kiselj kiši potenciodinamičkom polarizacijom u uskom području potencijala u periodu od tri tjedna. Iz grafičkog prikaza na slici 4.7. vidi se porast polarizacijskih otpora za jedan red veličine u odnosu na nezaštićeni uzorak. Rezultati dobiveni ovom metodom u skladu su s polarizacijskim mjerenjem u širokom području potencijala. Prvi dan mjerenja najveći polarizacijski otpor ima uzorak gdje je film nanesen pet puta u razmaku od trideset minuta i sušen na 80 °C. Nakon tri tjedna njegova se vrijednost izjednačava s uzorkom kod kojega su filmovi naneseni u razmaku od pet minuta i sušeni na sobnoj temperaturi. Ukoliko različiti uvjeti formiranja rezultiraju filmovima čija je učinkovitost zaštite podjednaka, preporuka je koristiti jednostavniju metodu tako da je u ovom slučaju predložen postupak sa sušenjem na sobnoj temperaturi uz kraće vrijeme između dva nanošenja (5x, 5min, S sobna).

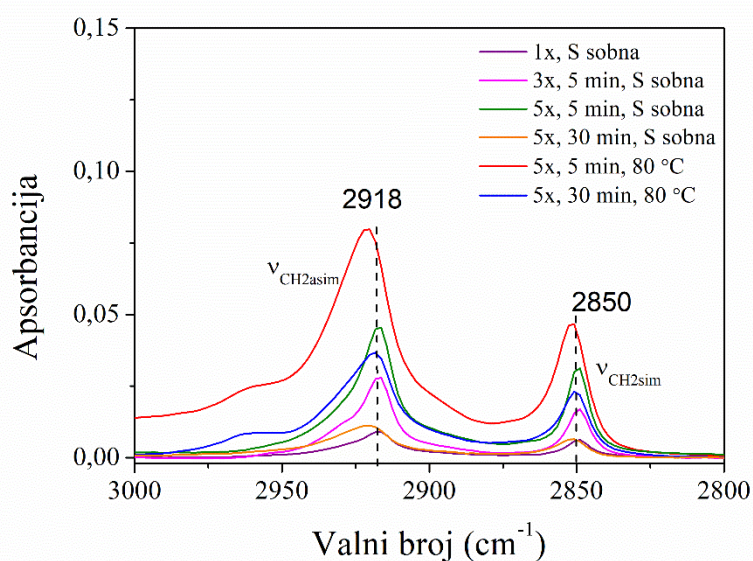


Slika 4.8. SEM slike uzorka zaštićenog filmom COOH-PA(5x, 5min, S sobna) prije i nakon 3 tjedna izlaganja umjetnoj kiselj kiši.

Površina odabranog uzorka snimana je SEM-om prije i nakon tri tjedna izlaganja umjetnoj kiselj kiši. Na slici 4.8. može se vidjeti relativno homogeni film prije izlaganja umjetnoj kiselj kiši uz prisustvo manjeg broja pora u filmu. Nakon izlaganja korozivnom mediju film i dalje djeluje kompaktno pri nižem povećanju. Pri većem povećanju uočava se poroznija struktura vanjskog dijela filma u odnosu na film dobiven kistom. S obzirom da

prskanjem nastaje još deblji film, a da su gornji slojevi filma slabije uređeni i da su međumolekularne veze slabije, može se pretpostaviti da dolazi do transformacije filma u vanjski porozni i unutarnji kompaktni sloj.^{73,81} Unatoč poroznoj strukturi vanjskog sloja filma, ne uočavaju se korozivski produkti na površini što upućuje na dobro uređen i kompaktno unutarnji sloj filma koji i nakon tri tjedna izlaganja korozivnom mediju ima dobra zaštitna svojstva.

Na slici 4.9. prikazano je područje IR spektra koje odgovara simetričnim i asimetričnim CH₂ istezanjima za različite uvjete dobivanja filмова metodom prskanja. Uzimajući u obzir kriterij uređenosti, može se vidjeti da se prskanjem dobivaju neuređeni filmovi kada su nanošeni u pet slojeva u razmaku od 30 minuta između svakog nanošenja te sušeni na sobnoj temperaturi. Neuređeni je film dobiven i kod uzorka gdje je film nanošen pet puta u razmaku od 5 minuta i sušen na 80 °C. Kao i kod metode kista, može se pretpostaviti da u spektru dominira odziv gornjih neuređenijih slojeva filma.



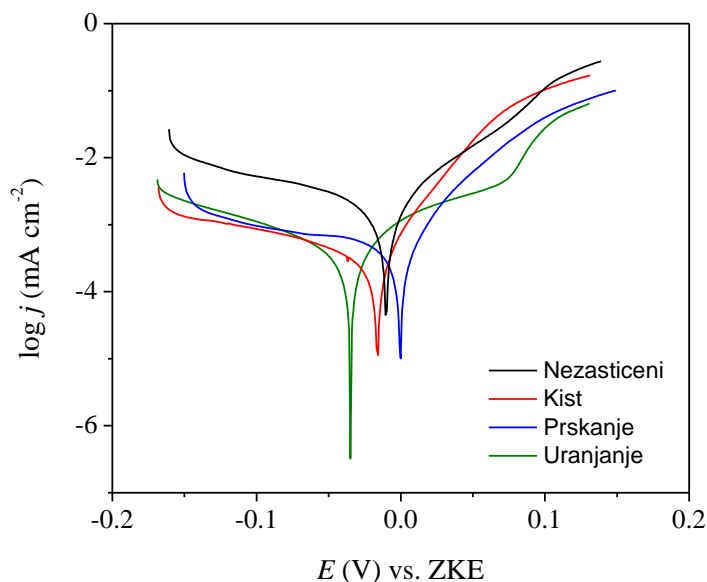
Slika 4.9. FTIR spektri filmova COOH-PA dobivenih metodom prskanja.

4.1.3. Usporedba sve tri metode nanošenja filmova fosfonske kiseline

Kist i prskanje su metode nanošenja filmova koje su praktične s aspekta primjene na realnim objektima dok je metoda uranjanja najčešća metoda koja se koristi prilikom istraživanja SAM-ova.^{53,104,109,164–167} U literaturi se još nalazi i elektrokemijska metoda koja je interesantna zbog brže i bolje kontrole procesa adsorpcije.^{48–51,168}

Na slici 4.10. prikazane su polarizacijske krivulje najboljih uzoraka od svake ispitivane metode. Kod metoda kista i prskanja to su uzorci kod kojih je film nanošen pet puta u razmaku od 30 minuta i sušen na 80 °C. Parametri metode uranjanja nisu optimirani nego su preuzeti iz prethodnih istraživanja^{69,123} te je prikazan uzorak kod kojega se adsorpcija provodila 20 sati na 40 °C, a dobiveni film sušen je 5 sati na 80 °C. U tablici 4.4. prikazani su korozijski parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja prikazanih na slici 4.10. korištenjem metode Tafelove ekstrapolacije.

Uzorak gdje su filmovi adsorbirani na površinu bronce uranjanjem ima najveću djelotvornost zaštite, više od 81%, iako i ostala dva uzorka imaju približne vrijednosti. Od sve tri ispitivane metode, metodom uranjanja najviše se smanjuje brzina i katodne i anodne reakcije.

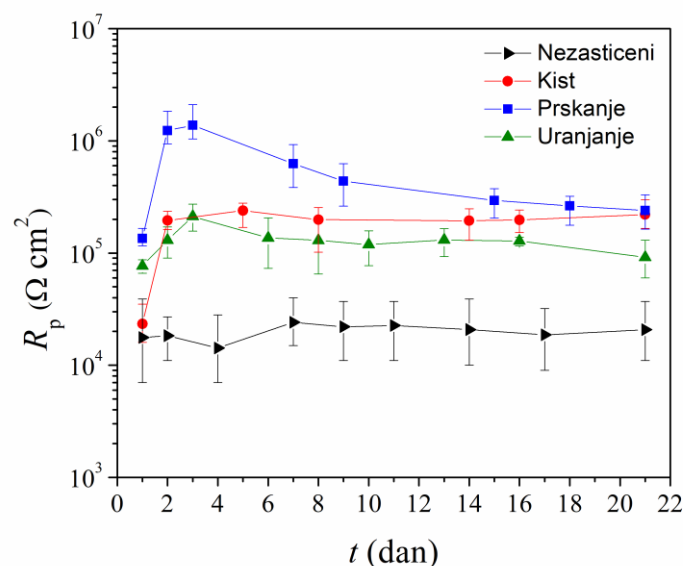


Slika 4.10. Polarizacijske krivulje dobivene u umjetnoj kiseloj kiši za nezaštićeni uzorak CuSn12 bronce i uzorke zaštićene filmovima COOH-PA dobivenih metodama kista, prskanja i uranjanja.

Tablica 4.4. Parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije za uzorke kod kojih su filmovi nanošeni kistom, prskanjem i uranjanjem.

| Uzorak | E_{kor} (V) | j_{kor} ($\mu\text{A cm}^{-2}$) | b_a (mV dek^{-1}) | $-b_k$ (mV dek^{-1}) | Z (%) |
|---|------------------|--|-----------------------------------|------------------------------------|----------|
| Nezaštićeni | -19 | 1,660 | 69 | 216 | - |
| Kist 5x, 30 min; S 80 °C | -11 | 0,407 | 39 | 176 | 75,5 |
| Prskanje 5x, 30 min; S 80 °C | 0 | 0,366 | 39 | 158 | 78,0 |
| Uranjanje 40 °C, 20 h; S 80 °C 5 h | -34 | 0,308 | 62 | 112 | 81,4 |

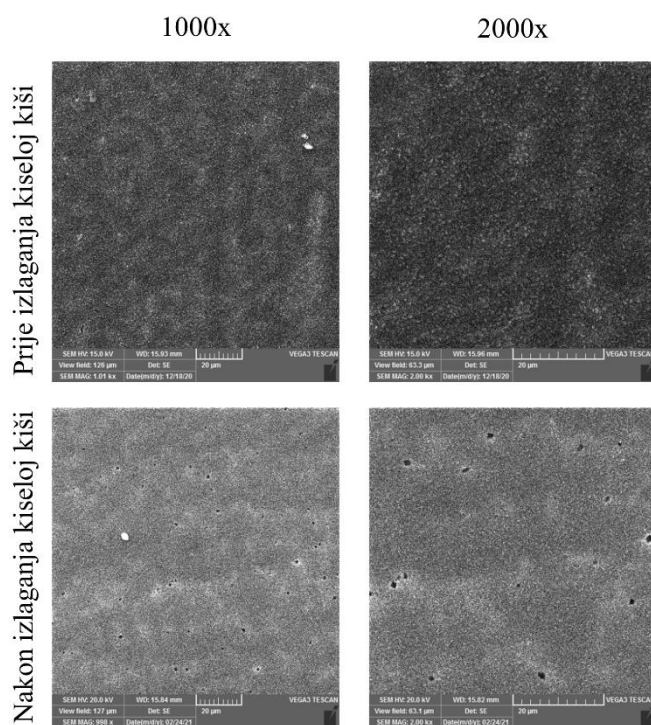
Promjena polarizacijskog otpora ispitivanih uzorka kroz tri tjedna izlaganja u umjetnoj kiseloj kiši prikazano je na slici 4.11. Iz grafičkog prikaza se može vidjeti da sve tri metode znatno doprinose korozivskoj zaštiti bronce u umjetnoj kiseloj kiši, ali da kroz period od tri tjedna bolja zaštitna svojstva zadržavaju filmovi dobiveni metodom kista i metodom prskanja. Uzorci za obje metode poprimaju vrlo slične vrijednosti polarizacijskih otpora nakon tri tjedna u korozivnom mediju.



Slika 4.11. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu u umjetnoj kiseloj kiši za nezaštićeni uzorak i uzorke zaštićene filmovima COOH-PA dobivenih metodama kista, prskanja i uranjanja.

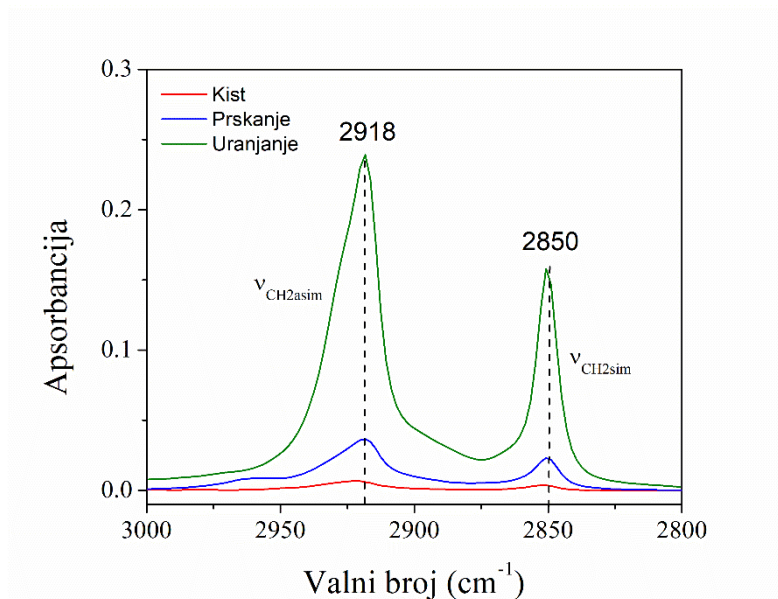
S obzirom da sve tri metode daju filmove koji podjednako uspješno štite broncu u kiseloj kiši, u radu je korištena metoda uranjanja zbog bolje reproducibilnosti. Kod metode kista veliku ulogu igra koliki će biti pritisak kistom na brončanu podlogu i koja će se količina etanolne otopine nanijeti na površinu, dok kod metode prskanja raspršivanje po površini može varirati. Navedeni čimbenici značajno utječu na količinu molekula koje će se nanijeti na površinu, a samim time i na debljinu filma. Zbog toga je metoda uranjanja reproducibilnija.

Film dobiven metodom uranjanja također je snimljen SEM-om prije i nakon izlaganja korozivnom mediju (slika 4.12.) Prije izlaganja umjetnoj kiselj kiši film je kompaktan i bez izraženih pora. Nakon tri tjedna uočavaju se manje modifikacije u strukturi filma. Promjene koje se mogu uočiti je nastanak pora u vanjskom sloju filma, a s obzirom na stabilnost R_p -a u vremenu, može se zaključiti da je unutarnji sloj filma i dalje kompaktan.



Slika 4.12. SEM slike uzorka zaštićenog filmom COOH-PA prije i nakon 3 tjedna izlaganja umjetnoj kiselj kiši. Film dobiven metodom uranjanja

Na slici 4.13. se iz IR spektra može vidjeti da uranjanjem nastaje uređeni film COOH-PA na CuSn12 bronci. Za razliku od metode kista i prskanja, kod uranjanja je površina cijelo vrijeme izložena etanolnoj otopini COOH-PA za vrijeme adsorpcije i molekule su pokretljivije te se lakše samoorganiziraju u uređene strukture.



Slika 4.13. FTIR spektri filmova COOH-PA dobivenih metodom kista, prskanja i uranjanja.

4.2. Ispitivanje različitih fosfonskih kiselina u zaštiti bronce

Struktura i svojstva SAM-ova uvelike ovise o njihovom načinu pripreme, ali i o supstratu i svojstvima molekula koje se koriste za njihovu zaštitu. U literaturi su ispitivane brojne vrste molekula za zaštitu različitih metalnih supstrata, poput silana,¹⁶⁹ tiola,^{90,169,170} selenola¹⁷⁰ te karboksilnih,^{54,73,80,167,171} sulfonskih,⁶⁵ hidroksamskih^{172,173} i fosfonskih kiselina.^{54,58,62,63,79,81,103,111,174}

Iako su fosfonske kiseline istraživane na brojnim metalnim podlogama, na bronci su slabo istražene. U ovom radu se stoga ispituju isključivo fosfonske kiseline s obzirom da upravo one pokazuju najveći afinitet prema velikom broju metalnih supstrata.

Prijašnja istraživanja pokazala su da duljina alkilnog lanca i završna skupina značajno utječu na strukturu i učinkovitost zaštite formiranih filmova.^{43,44,74} Iz tog razloga se ovaj dio rada ima za cilj usporedbu svojstava filmova triju fosfonskih kiselina koje se razlikuju u duljini alkilnog lanca i završnoj skupini. Prva kiselina je 16-fosfonoheksadekanske kiselina (COOH-PA) korištena u istraživanjima u prethodnom poglavlju. Ona se sastoji od alkilnog lanca kojeg čini 16 C atoma i završne karboksilne skupine. U ovom su poglavlju filmovi COOH-PA dodatno su okarakterizirani elipsometrijom, goniometrijom i SFG spektroskopijom.

Druga ispitivana kiselina je 12-aminododecilsfosfonska kiselina (NH₂-PA) čiji alkilni lanac ima 12 C atoma i završnu amino skupinu. Treća kiselina je heksadecilsfosfonska (HDPA). Ova kiselina također ima 16 C atoma u alkilnom lancu te je njena završna skupina metilna.

Sve tri kiseline ispitivane su u literaturi na različitim metalnim supstratima te su pokazale sposobnost snažnog vezanja i formiranja uređenih struktura što ih čini pogodnim inhibitorima korozije. COOH-PA ispitana je na CuNi leguri⁶² i nanočesticama nitala¹⁷⁵. NH₂-PA je također ispitivana na nanočesticama nitala¹⁷⁵ dok je HDPA ispitivana na Ti45Nb leguri¹⁷⁶ i nehrđajućem čeliku.¹⁷⁷ Kako bi se bolje utvrdio utjecaj završne skupine na strukturu i stabilnost formiranih filmova, potrebno ih je ispitati na istom supstratu. Iako NH₂-PA ima kraći alkilni lanac od druge dvije kiseline što otežava njihovu međusobnu usporedbu, on je dovoljno dug da zadovolji kriterije za formiranje uređenih samoorganizirajućih filmova (minimalno 12 C atoma).

4.2.1. Elipsometrija⁸²

Debljina filmova formiranih iz otopina COOH-PA, HDPA i NH₂-PA ispitana je elipsometrijskim mjerenjima, a rezultati su prikazani u tablici 4.5. Može se uočiti da nastaju filmovi različitih debljina, iako su za sve kiseline korištene otopine istih koncentracija .

Tablica 4.5. Debljina samoorganizirajućih filmova određena elipsometrijom.⁸²

| Uzorak | 0,1 mM COOH-PA | 0,1 mM HDPA | 0,1 mM NH ₂ -PA | 1 mM COOH-PA | 1 mM HDPA | 0,1 mM NH ₂ -PA |
|------------------|-------------------|----------------|-------------------------------|-----------------|--------------------|-------------------------------|
| Debljina (nm) | 1,2 – 3,6 | 4,0 – 9,4 | 24 – 29 | 8,8 – 11,7 | Neprozirni film | 47 – 48 |

Iz 0,1 mM otopina najtanji sloj (koji odgovara debljini od 1 do 2 monosloja) dobiven je za COOH-PA. Iz HDPA otopine dobiveni su malo deblji filmovi koji odgovaraju debljini od 2 do 5 monoslojeva. Iako je molekula NH₂-PA kraća od druge dvije proučavane fosfonske kiseline, debljina dobivenog filma nekoliko je puta veća što odgovara debljini od 12 do 15 monoslojeva. Kao što je i očekivano, deblji filmovi adsorbirani su na površinu bronce iz otopina veće koncentracije. COOH-PA film i dalje je najtanji (4-6 monoslojeva), a debljina NH₂-PA sloja udvostručuje se kada se deponira iz 1 mM otopine. Debljinu HDPA filmova nije bilo moguće izmjeriti zbog neprozirnosti filma koji je bio bjelkaste boje. Uzimajući u obzir promjenu boje, razumno je pretpostaviti da je dobiveni film bio znatno deblji nego kod druge dvije kiseline.

4.2.2. Kontaktni kut⁸²

Kontaktni kut s vodom obično se koristi za određivanje močivosti modificiranih ili funkcionaliziranih površina. Vrijednosti kontaktnog kuta također mogu biti indikator uređenosti SAM-ova. Dobro uređene SAM-ove sa završnim hidrofobnim skupinama karakteriziraju visoke vrijednosti kontaktnih kutova s vodom, dok SAM-ovi s hidrofilnim završnim skupinama pokazuju niske vrijednosti jer je kontaktni kut određen svojstvima skupina u molekuli koja je okrenuta prema van. U tablici 4.6. prikazane su vrijednosti kontaktnih kutova vode za filmove dobivene iz 0,1 mM i 1 mM otopina COOH-PA, NH₂-PA i HDPA kao i za nezaštićeni uzorak.

Tablica 4.6. Usporedba vrijednosti kontaktnih kutova s vodom na nezaštićenom uzorku CuSn 12 bronce i uzorcima s filmovima COOH-PA, HDPA i NH₂-PA tijekom izlaganja kiseloj kiši.⁸²

| Kontaktни kut (°) | | | | |
|--------------------------|-------------|------------|---------------------|-------------|
| 0,1 mM | | | | |
| | Nezaštićeni | COOH-PA | NH ₂ -PA | HDPA |
| Prije izlaganja | 78,7 (3,1) | 81,9 (2,9) | 76,6 (1,2) | 102,2 (2,2) |
| Nakon jednog dana | 38,4 (0,9) | 50,5 (0,5) | 77,9 (3,9) | 63,0 (2,9) |
| Nakon dva dana | 48,1 (3,0) | 43,2 (3,6) | 67,8 (3,1) | 54,2 (3,8) |
| Nakon tjedan dana | 45,3 (3,9) | 41,3 (2,3) | 65,1 (2,0) | 52,0 (3,3) |
| 1 mM | | | | |
| | Nezaštićeni | COOH-PA | NH ₂ -PA | HDPA |
| Prije izlaganja | 78,7 | 86,0 (2,4) | 82,6 (1,6) | 174,6 (5,0) |
| Nakon jednog dana | 38,4 | 66,4 (2,8) | 60,9 (3,1) | 160,4 (3,7) |
| Nakon dva dana | 48,1 | 69,5 (3,9) | 56,6 (4,5) | 161,6 (4,7) |
| Nakon tjedan dana | 45,3 | 55,5 (3,6) | 38,7 (4,9) | 152,5 (2,4) |
| Nakon tri tjedna | - | - | - | 148,5 (2,5) |

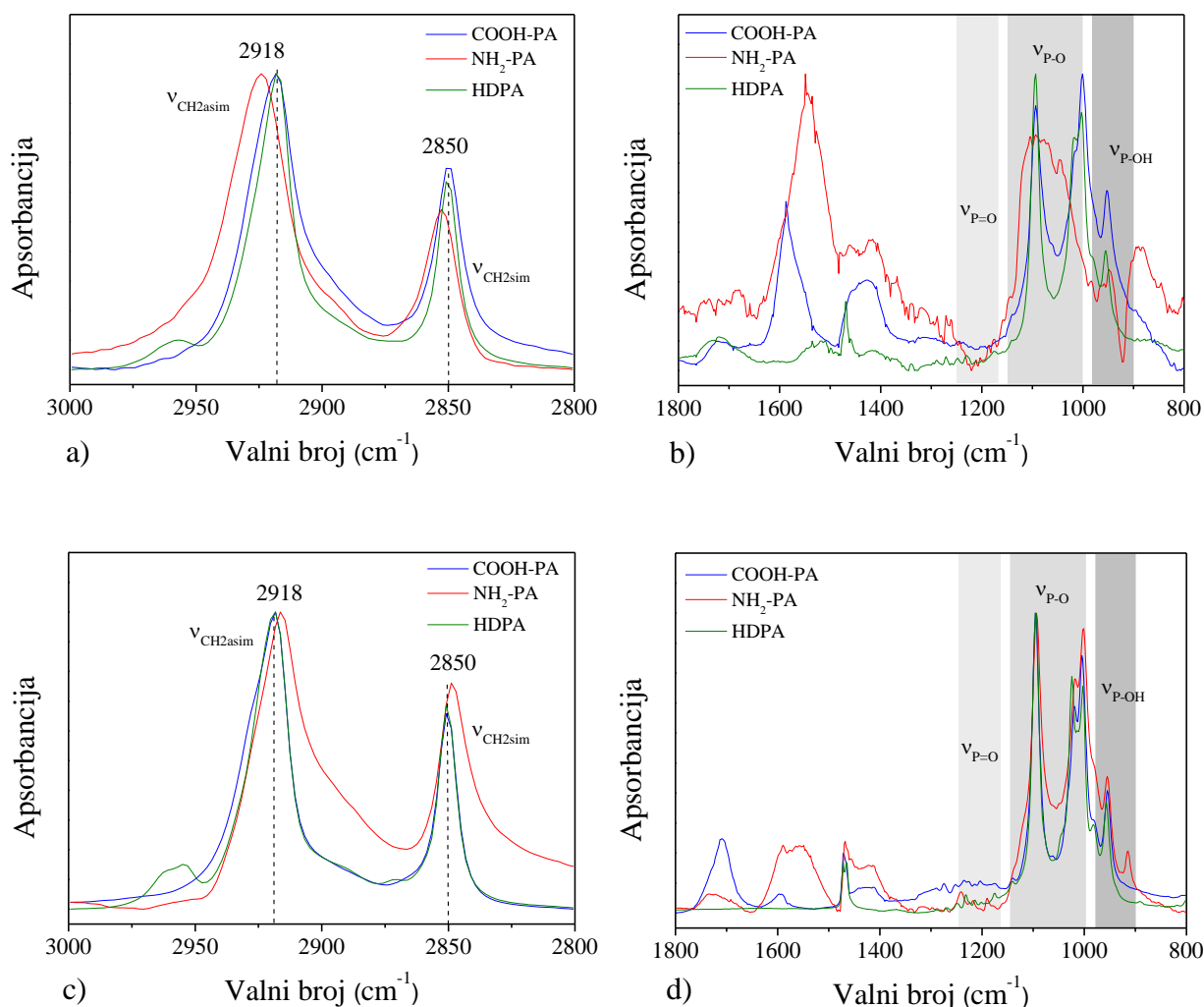
Kao što se može vidjeti, vrijednosti rastu redoslijedom: NH₂-PA < COOH-PA < HDPA za filmove dobivene iz otopina kiselina obje koncentracije. Dok se kontaktni kut COOH-PA, NH₂-PA i nezaštićenog uzorka ne razlikuju značajno, adsorpcija HDPA rezultira znatno hidrofobnijim filmom. Kontaktni kut veći je kod svih uzoraka tretiranih koncentriranijim otopinama kiseline, a porast je najuočljiviji u slučaju HDPA. Dosadašnja istraživanja pokazala su da veća koncentracija organskih molekula u otopini rezultira stvaranjem debljih i hrapavijih filmova na površini.⁸⁰ Sličnosti između vrijednosti kontaktnih kutova COOH-PA i NH₂-PA filmova dobivenih iz 0,1 mM i 1 mM otopina sugeriraju da su struktura i uređenost fosfonskih kiselina u gornjim slojevima filmova vrlo slični unatoč različitim debljinama. Film koji se dobiva iz 0,1 mM otopine HDPA hidrofobniji je od NH₂-PA i COOH-PA filmova zbog završne -CH₃ skupine koja je orijentirana prema van. Kada se dobiva iz 0,1 mM otopine, HDPA stvara film čija je vrijednost kontaktnog kuta veća od 102° dok iz koncentriranije otopine stvara superhidrofobne filmove čiji je kontaktni kut veći od 174°. Dobivena superhidrofobnost mogla bi biti rezultat istodobne povećane hrapavosti površine brončane podloge i adsorpcije HDPA molekula niske površinske energije.^{178,179}

Najveća promjena vrijednosti kontaktnih kutova uočava se nakon jednog dana izloženosti kiseloj kiši. Kod svih uzoraka vrijednost značajno pada osim kod uzorka zaštićenog s 0,1 mM NH₂-PA gdje je došlo do manjeg porasta vrijednosti kontaktnog kuta. Kod tog uzorka kontaktni kuta se najmanje mijenja tijekom izlaganja kiseloj kiši. Uzorak bronce tretiran s 1 mM HDPA zadržava svoj superhidrofobni karakter do tri tjedna izlaganja simuliranoj kiseloj kiši. Ostali uzorci snimani su do tjedan dana izlaganja jer su se vrijednosti kontaktnih kutova približile vrijednostima dobivenima kod nezaštićenog uzorka.

4.2.3. FTIR⁸²

Da bi se dobio bolji uvid u organizaciju molekula unutar fosfonskih filmova kao i u njihovo vezanje na površinu bronce, napravljena je karakterizacija FTIR-om. FTIR spektri prikazani na slici 4.14. upućuju na uređene filmove na svim uzorcima osim na uzorku na kojem je formiran film iz 0,1 mM NH₂-PA otopine. Kod njega su vrpce karakteristične za CH₂ istezanja na 2924 cm⁻¹ i 2852 cm⁻¹ što ukazuje na određen stupanj defekata u filmu.

Iz položaja IR apsorpcijskih vrpce u području P–O istezanja (između 900 i 1300 cm⁻¹) mogu se dobiti informacije o načinu vezanja adhezijske skupine molekule na broncu. Fosfonske kiseline obično karakteriziraju apsorpcijske vrpce na 1230 cm⁻¹ koje odgovaraju P=O vibracijama istezanja, dok P–O vibracije rezultiraju pikovima na 1070, 990 i 945 cm⁻¹.⁶⁷ Na slici 4.14.b apsorpcijski se pikovi pojavljuju na 1093, 1018, 1002 i 954 cm⁻¹ za sve filmove dobivene iz 0,1 mM otopina. Prema Thissenu,¹⁸⁰ vrh na 1093 cm⁻¹ mogao bi se pripisati PO₃²⁻ vibracijama asimetričnih istezanja. Odsutnost signala P–O vibracija istezanja i slabe P–O vibracije u P–OH na 954 cm⁻¹ ukazuju na ionsku interakciju COOH-PA s broncom što rezultira tridentatnim vezanjem fosfonskih skupina na površinu.¹⁸¹ Relativno su slična opažanja i za filmove deponirane iz 1 mM otopina. Važno je napomenuti da samo filmovi 0,1 mM COOH-PA imaju debljinu blisku onoj koja se očekuje za monoslojeve, dok je za filmove dobivene iz 1 mM otopina apsorpcija u gornjim slojevima vjerojatno dominantna nad apsorpcijom u prvom sloju koji je u izravnom kontaktu s površinom bronce. Za stvaranje multislojeva odgovorne su vodikove veze između kiselina.^{57,58}



Slika 4.14. Normalizirani FTIR spektri COOH-PA, NH₂-PA i HDPA filmova dobivenih iz a) i b) 0,1 mM otopina; c) i d) 1 mM otopina.⁸²

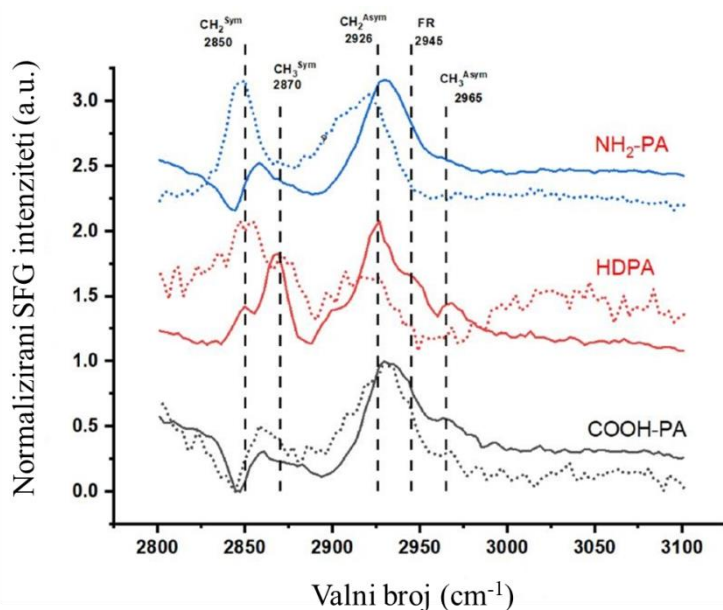
Na slici 4.14.b na FTIR spektru 0,1 mM COOH-PA uočava se pik na otprilike 1700 cm⁻¹ koji odgovara C=O vibracijama te je puno slabiji od pika na 1587 cm⁻¹ koji odgovara karboksilatima. S obzirom da u spektru nema P=O vibracija i da su C=O vibracije neznatne u odnosu na pik koji odgovara karboksilatima, moglo bi se zaključiti da se COOH-PA veže na površinu bronce preko obje završne skupine, i fosfonske i karboksilne. Međutim, to je u suprotnosti s prethodnim razmatranjima o C-H području istezanja iz kojega se vidi da su svi lanci u *trans* konfiguraciji. Takva konfiguracija ne bi bila moguća da se kiselina veže na površinu s obje skupine. Osim toga, fosfonska skupina ima puno veći afinitet vezanja na većinu metalnih površina u odnosu na karboksilnu skupinu.⁵⁴⁻⁵⁸ Vjerojatnije objašnjenje za ovu pojavu je da COOH-PA formira multislojeve na površini bronce stvaranjem kompleksa s

bakrenim ionima otopljenim tijekom adsorpcije kiseline u etanolu, kao što su predložili Zhao i sur. za adsorpciju oktadecilfosfonske kiseline (ODPA) na čistom bakru.⁶⁸

FTIR spektri za ostale filmove formirane iz 0,1 mM otopina i sva tri filma formirana iz 1 mM otopina ili ne pokazuju P–O vibracije ili su one vrlo slabe dok je pik PO_3^{2-} vibracija na 1093 cm^{-1} uvijek prisutan. Uzimajući u obzir da su svi ovi filmovi načinjeni od višestrukih slojeva i da su P=O vibracije nevezanih fosfonskih skupina očekivane, razumno je pretpostaviti da je multisloj uglavnom formiran od bakrovih fosfonata kao što je to prethodno opisano.⁶⁸ FTIR spektri 1 mM COOH-PA također pokazuju pikove na 1708 cm^{-1} i 1587 cm^{-1} . Prvi se pripisuje skupinama karboksilnih kiselina vezanih vodikom, dok drugi odgovara karboksilatima. Prema tome su u COOH-PA multislojevima prisutne i slobodne karboksilne skupine i bakrovi karboksilati. Nothdurft i sur.¹⁸¹ primijetili su da vodikove veze između susjednih fosfonskih kiselina s karboksilnim završetkom dovode do stvaranja multislojeva na bakru. Iako ne postoje studije o formiranju višeslojnih slojeva NH_2 -PA, uzimajući u obzir osnovni karakter NH_2 skupine i prisutnost kiselinske fosfonske skupine s druge strane alkilnog lanca, stvaranje multislojeva zbog interakcije ovih skupina vrlo je vjerojatno.

4.2.4. SFG⁸²

SFG spektri COOH-PA, NH_2 -PA i HDPA filmova dobivenih adsorpcijom iz 0,1 mM i 1 mM otopina prikazani su na slici 4.15. Za razliku od FTIR spektroskopije u kojoj sve molekule na površini doprinose IR spektru, kod SFG-a signal daju samo oni dijelovi koji se nalaze u necentrosimetričnom stanju. Prema tome u monosloju u kojem se molekule nalaze u *trans* konfiguraciji i gdje je broj ugljika u alkilnom lancu paran, samo završne skupine doprinose stvaranju SFG signala. Za deblji sloj adsorbiranih molekula, iznad monosloja, lokalna simetrija između suprotnih završnih skupina također može rezultirati poništenjem njihovog signala. Unatoč tome, SFG spektri mogu se kvalitativno upotrijebiti za opisivanje površinskih svojstava organskih filmova i dobro povezati s izmjerenim vrijednostima kontaktnih kutova.



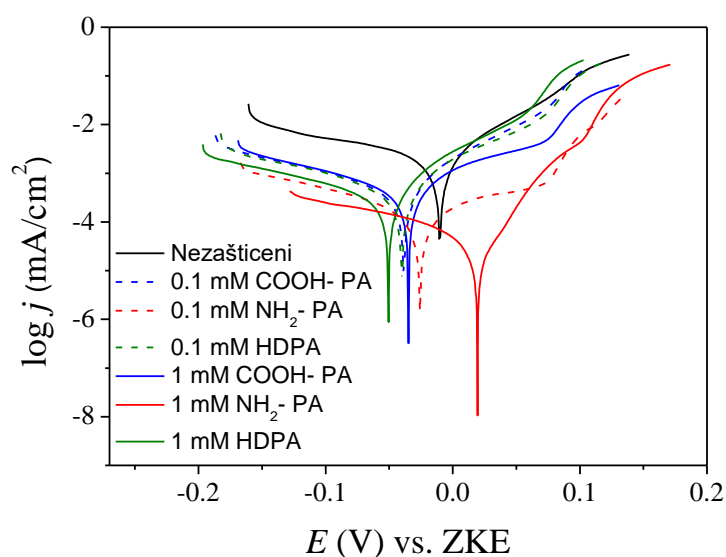
Slika 4.15. SFG spektar 0,1 mM (isprekidana linija) i 1 mM (puna linija) NH₂-PA, HDPA i COOH-PA na bronci. Vertikalne linije predstavljaju odgovarajuće vrhove.⁸²

Na slici 4.15. može se identificirati više pikova koji odgovaraju C-H vibracijama istezanja alkilnog lanca. Pikovi na ~ 2850 i ~ 2926 cm^{-1} odgovaraju simetričnim i asimetričnim CH₂ vibracijama u dugolančanim alifatskim molekulama. Ovi modovi vibracija uočeni su kod svih uzoraka. U slučaju HDPA filmova pojavljuju se dodatni pikovi u SFG spektrima na ~ 2870 i ~ 2965 cm^{-1} . Ovi se vrhovi pripisuju završnoj CH₃ skupini u strukturi HDPA molekule. Na ~ 2945 cm^{-1} uočava se pik koji odgovara Fermijevoj rezonanciji vibracija savijanja i CH vibraciji istezanja. U načelu, relativni omjer između CH_{2,sim} i CH_{3,sim} može se koristiti za određivanje broja *gauche* defekata u SAM-ovima. Ovaj je omjer relativno velik u HDPA filmovima dobivenim iz 0,1 mM otopine što označava određeni doprinos *gauche* defekata u njihovoj strukturi. Omjer CH_{2,sim}/CH_{3,sim} značajno se smanjuje kada se HDPA taloži iz 1 mM otopine što ukazuje na uređeniju strukturu adsorbiranog filma. Dobiveni rezultati su u skladu s FTIR spektrom i vrijednostima kontaktnog kuta. Međutim, HDPA stvara relativno debeli film kada se taloži iz 1 mM otopine i samo dijelovi filma koji se nalaze u necentrosimetričnom okruženju (npr. samo krajnji sloj udaljen od površine bronice) rezultiraju stvaranjem SFG signala. Spektralne značajke uzoraka zaštićenih s COOH-PA i NH₂-PA relativno su slične, osim činjenice da pik CH_{2,sim} (na ~ 2850 cm^{-1}) ima suprotan predznak u filmovima deponiranim iz niske i visoke koncentracije NH₂-PA (pozitivan u 0,1 mM i negativan u 1 mM). Pozitivni i negativni vrhovi u SFG spektru proizlaze iz konstruktivnih i destruktivnih interferencija između rezonantnog i nerezonantnog signala u ukupnom intenzitetu SFG signala. Prisutnost oksidnog sloja kao i njegova debljina mogu

značajno utjecati na ovu interferenciju i time promijeniti oblik SFG spektra SAM-ova na metalima.¹⁸² Dodatno, promjene u orijentaciji adsorbiranih molekula mogu rezultirati promjenama u omjeru intenziteta vrhova u SFG spektrima.

4.2.5. Elektrokemijska mjerenja⁸²

Korozivna zaštita bronce filmovima fosfonskih kiselina ispitana je polarizacijskim mjerenjima u umjetnoj kiseloj kiši te su odgovarajuće polarizacijske krivulje prikazane su na slici 4.16.



Slika 4.16. Polarizacijske krivulje dobivene u umjetnoj kiseloj kiši za nezaštićeni uzorak CuSn 12 bronce i uzorke zaštićene filmovima COOH-PA, NH₂-PA i HDPA.⁸²

Kod svih uzoraka uočava se značajno smanjenje gustoće katodne struje što se može povezati sa smanjenom redukcijom kisika zbog barijernih svojstava filma. Za filmove debljine oko 10 nm ili manje (dobivene iz 0,1 mM COOH-PA, 0,1 mM HDPA, 1 mM COOH-PA) smanjenje gustoće katodne struje manje je izraženo nego za deblje filmove dobivene iz ostale tri otopine (0,1 mM NH₂-PA, 1 mM HDPA, 1 mM NH₂-PA). To se može djelomično povezati sa barijernim svojstvima debljih organskih filmova, ali također i sa stvaranjem jače veze između NH₂-PA i površine bronce u usporedbi s druge dvije proučavane fosfonske kiseline.

U tablici 4.7. nalaze se korozivski parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja uporabom metode Tafelove ekstrapolacije. Za sve proučavane fosfonske kiseline

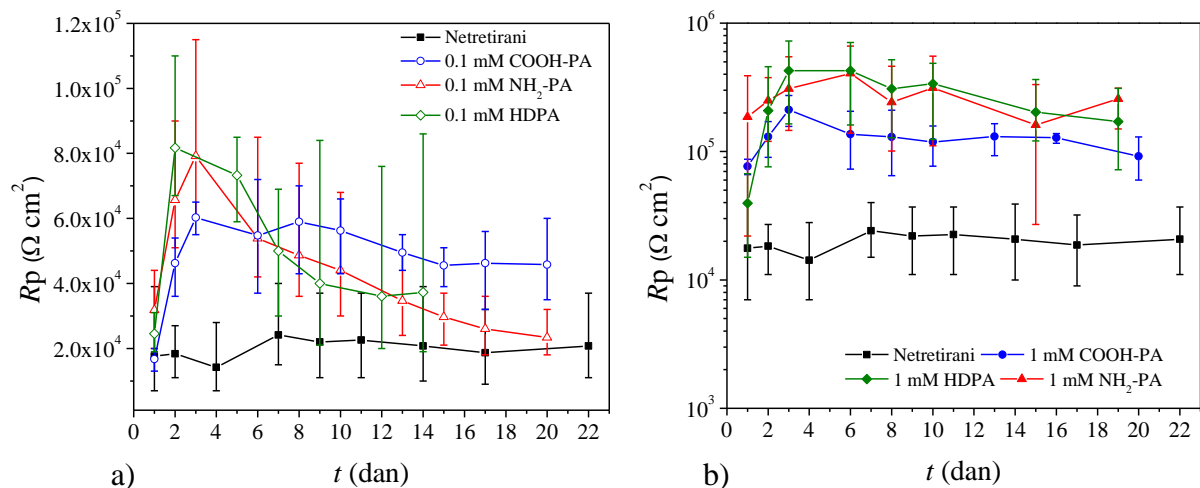
djelotvornost zaštite veća je za filmove dobivene iz 1 mM otopina nego za one dobivene iz 0,1 mM otopina što se može pripisati stvaranju debljih filmova iz otopina veće koncentracije.

Tablica 4.7. Korozijski parametri dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije iz polarizacijskih krivulja prikazanih na slici 4.9.⁸²

| | Uzorak | E_{corr} (mV) vs. ZKE | j_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$) | b_a (mV dek ⁻¹) | $-b_K$ (mV dek ⁻¹) | Z (%) |
|--------|---------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|-----------------------------------|----------|
| 0,1 mM | Nezaštićeni | -19 | 1,66 | 69 | 216 | - |
| | COOH-PA | -41 | 0,43 | 67 | 179 | 74 |
| | NH ₂ -PA | -25 | 0,19 | 152 | 176 | 89 |
| | HDPA | -44 | 0,49 | 73 | 187 | 70 |
| 1 mM | COOH-PA | -34 | 0,308 | 62 | 112 | 81,4 |
| | NH ₂ -PA | 20 | 0,04 | 46 | 115 | 98 |
| | HDPA | -44 | 0,47 | 58 | 183 | 72 |

NH₂-PA filmovi pružaju veću zaštitu u usporedbi s filmovima dobivenim iz COOH-PA ili HDPA otopina iste koncentracije. Bilo je očekivano da će povećanje djelotvornosti zaštite COOH-PA i HDPA filmova s povećanjem koncentracije biti veće s obzirom na porast debljine filmova (tablica 4.5.). Iz veće koncentracije HDPA otopine dobiven je superhidrofobni film, ali unatoč tome HDPA filmovi ne pružaju najveću korozijsku zaštitu. Ovi rezultati potvrđuju da niti debljina filma niti kontaktni kut nisu odlučujući pokazatelji djelotvornosti zaštite dobivenih filmova. U slučaju NH₂-PA povećanje djelotvornosti zaštite s povećanjem koncentracije otopine može biti posljedica veće uređenosti filmova nastalih pri većoj koncentraciji NH₂-PA.

Kako bi se utvrdila trajnost dobivene zaštite, provedena su polarizacijska mjerenja u uskom području potencijala u razdoblju od tri tjedna. Vrijednosti polarizacijskog otpora određene su iz nagiba dobivenih polarizacijskih krivulja. Promjena R_p vrijednosti u vremenu za svaki uzorak prikazana je na slici 4.17.

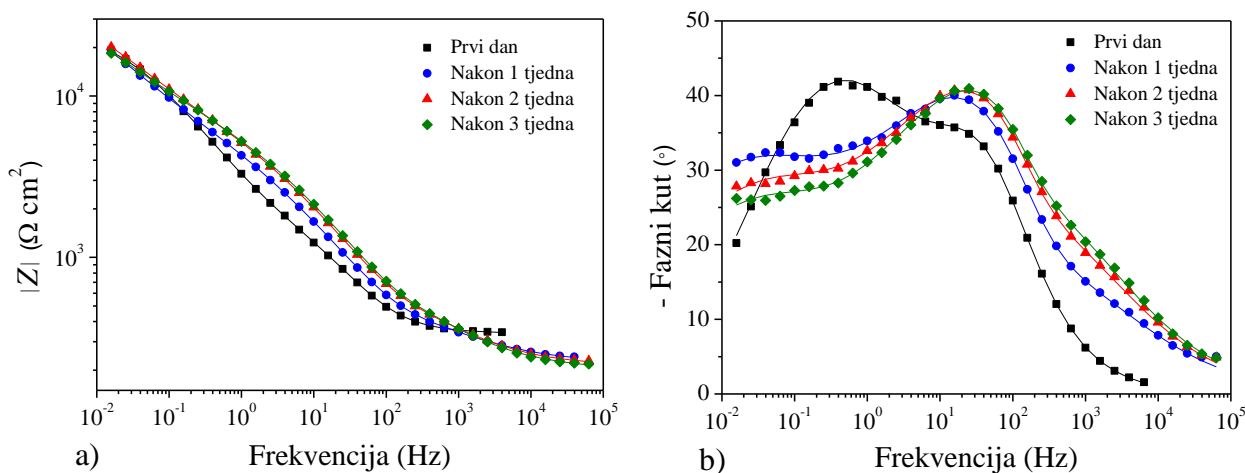


Slika 4.17. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu u umjetnoj kiseloj kiši za nezaštićeni uzorak CuSn12 bronce i uzorke zaštićene filmovima COOH-PA, NH₂-PA i HDPA različitih koncentracija.⁸²

Sve R_p vrijednosti za zaštićene uzorke porasle su nakon prvog dana uranjanja u korozivni medij što se može pripisati njihovoj reorganizaciji filmova u stabilnije strukture.⁸⁰ Daljnje izlaganje rezultira smanjenjem R_p vrijednosti svih zaštićenih uzoraka. Najveće smanjenje uočava se za NH₂-PA film dobiven iz 0,1 mM otopine. Nakon tri tjedna R_p vrijednost ovog uzorka dostiže vrijednost nezaštićenog uzorka (slika 4.17.a). Deblji filmovi koji su dobiveni iz 1 mM otopina kiselina održavaju svoju učinkovitost zaštite od korozije bolje od onih nastalih iz 0,1 mM otopina. Kod njih su R_p vrijednosti deset su do dvadeset puta veće nego kod nezaštićenog uzorka tokom cijelog vremena uranjanja. Iako rezultati polarizacijskih mjerenja (tablica 4.7.) pokazuju jasnu korelaciju između debljine filma i njegovih zaštitnih svojstava, debljina nije jedini parametar koji treba uzeti u obzir. Na primjer, nakon više od 6 dana uronjenosti u umjetnu kiselu kišu tanji filmovi 1 mM COOH-PA (1-3 nm) imaju više R_p vrijednosti od debljih, ali neuređenih filmova dobivenih iz 0,1 mM NH₂-PA (24-29 nm).

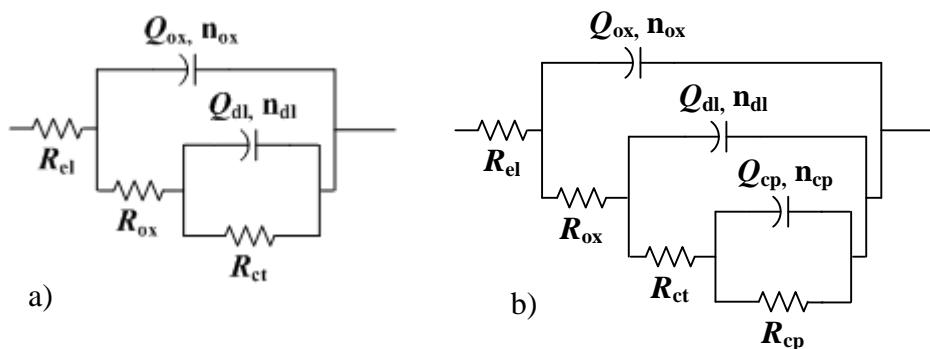
4.2.6. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija⁸²

Kako bi se bolje razumjelo promatrano korozijsko ponašanje i zaštitni mehanizmi deponiranih organskih filmova na brončanoj podlozi, provedena su EIS mjerenja. Na slici 4.18. prikazani su EIS spektri dobiveni za nezaštićeni uzorak CuSn12 bronce tijekom tri tjedna uranjanja u umjetnu kiselu kišu.



Slika 4.18. EIS – Bodeov prikaz za nezaštićeni uzorak CuSn12 bronce: a) modul impedancije i b) fazni kut (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni korištenjem modela prikazanih na slici 4.19.).⁸²

Može se vidjeti da nema značajne razlike u modulu impedancije tijekom tog razdoblja. EIS spektar nezaštićenog uzorka karakteriziraju dva maksimuma faznog kuta prvog dana uronjenosti u korozivni medij. Nakon toga se pojavljuje treći maksimum koji se pripisuje stvaranju reaktivnih korozijskih produkata na površini uzorka. Zbog toga su EIS spektri modelirani pomoću odgovarajućih ekvivalentnih električnih krugova s dvije vremenske konstante za prvi dan i s tri vremenske konstante za preostale dane prikazanih na slici 4.16.



Slika 4.19. Ekvivalentni električni krugovi korišteni za analizu impedancijskih spektara CuSn12 bronce.

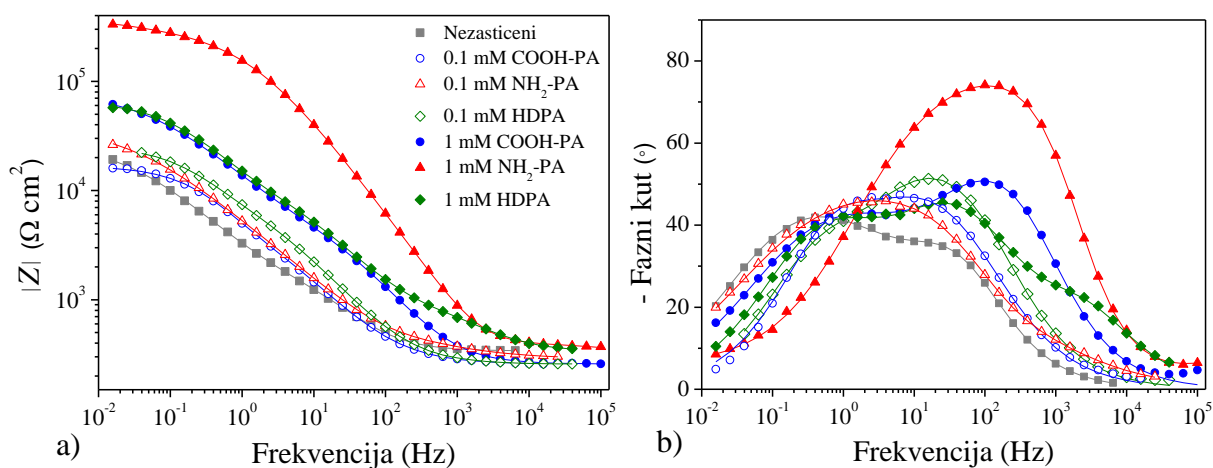
Ekvivalentni električni krug koji se koristi za modeliranje EIS spektra nezaštićenog uzorka za prvi dan sastoji se od parova $R_{ox} - Q_{ox}$ i $R_{ct} - Q_{dl}$. Par $R_{ox} - Q_{ox}$ opisuje vremensku konstantu opaženu na visokim frekvencijama, gdje R_{ox} odgovara otporu oksidnog filma, a Q_{ox} je konstantno fazni element povezan s dielektričnim svojstvima ovog filma. Par $R_{ct} - Q_{dl}$ predstavlja korozivnu reakciju na međufazi metalna podloga/otopina, gdje je R_{ct} otpor prijenosu naboja, a Q_{dl} je konstantno fazni element koji predstavlja kapacitet elektrokemijskog dvosloja. Otpor elektrolita između radne i referentne elektrode prikazan je s R_{el} . Dodatna vremenska konstanta, koja se javlja pri niskim frekvencijama, predstavlja otpor sloja reaktivnih korozivskih produkata (R_{cp}) i njihov kapacitet (Q_{cp}), što odgovara modelu koji su koristili Varvara i sur. za opisivanje korozije bronce u otopini kisele kiše.¹⁸³

Tablica 4.8. Vrijednosti impedancijskih parametara nezaštićenog uzorka dobivene modeliranjem eksperimentalnih podataka korištenjem ekvivalentnih električnih krugova prikazanih na slici 4.19.

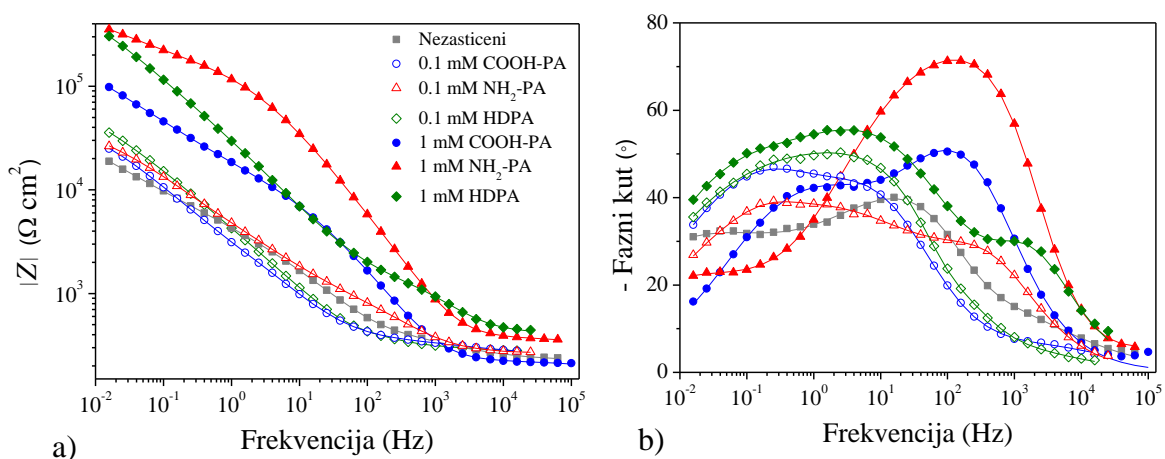
| Nezaštićeni uzorak | R_{ox} ($k\Omega$ cm^2) | Q_{ox} ($\mu S s^n$ cm^{-2}) | n_{ox} | R_{ct} ($k\Omega$ cm^2) | Q_{dl} ($\mu S s^n$ cm^{-2}) | n_{dl} | R_{cp} ($k\Omega$ cm^2) | Q_{cp} ($\mu S s^n$ cm^{-2}) | n_{cp} |
|--------------------|-------------------------------------|--|----------|-------------------------------------|--|----------|-------------------------------------|--|----------|
| 1. dan | 1,66 | 19,36 | 0,80 | 29,78 | 81,56 | 0,62 | - | - | - |
| Nakon 1 tjedna | 0,11 | 1,83 | 0,80 | 8,38 | 37,69 | 0,61 | 43,49 | 140 | 0,62 |
| Nakon 2 tjedna | 0,16 | 1,91 | 0,80 | 9,73 | 30,10 | 0,61 | 37,02 | 132 | 0,62 |
| Nakon 3 tjedna | 0,21 | 2,04 | 0,80 | 7,20 | 23,14 | 0,63 | 46,44 | 128 | 0,50 |

EIS parametri dobiveni modeliranjem EIS spektara s 2RQ i 3RQ modelom prikazani su u tablici 4.8. R_{ox} i R_{ct} vrijednosti nezaštićene bronce smanjuju se s vremenom izlaganja korozivnom mediju. Može se pretpostaviti da kiselu kišu otapa inicijalno formirani oksidni sloj što također rezultira i manjim otporom prijenosu naboja, R_{ct} , nezaštićene površine.

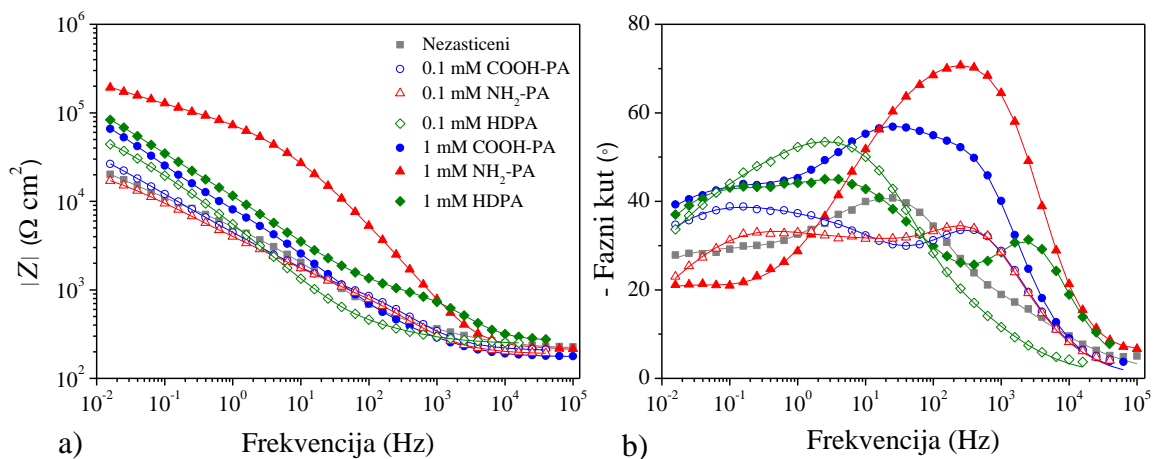
Bodeovi grafovi za CuSn12 bronzu zaštićenu filmovima COOH-PA, NH₂-PA i HDPA nakon jednog dana, jednog tjedna, dva tjedna i tri tjedna izlaganja kiselom kiši prikazani su na slikama 4.20.–4.23.



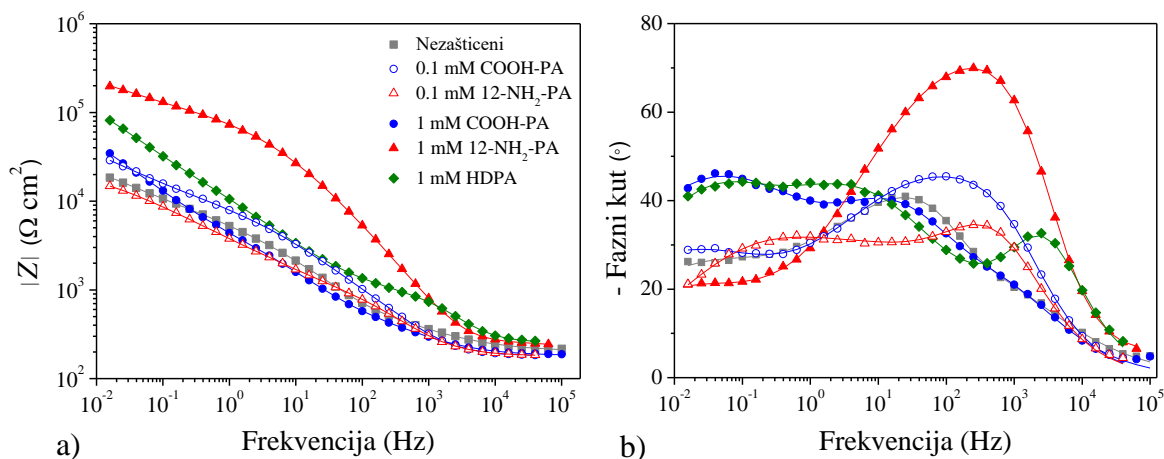
Slika 4.20. EIS – Bodeov prikaz za zaštićene uzorke prvog dana izlaganja umjetnoj kiseloj kiši: a) modul impedancije i b) fazni kut (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni korištenjem modela prikazanih na slici 4.24.).⁸²



Slika 4.21. EIS – Bodeov prikaz za zaštićene uzorke nakon tjedan dana izlaganja umjetnoj kiseloj kiši: a) modul impedancije i b) fazni kut (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni korištenjem modela prikazanih na slici 4.24.).⁸²

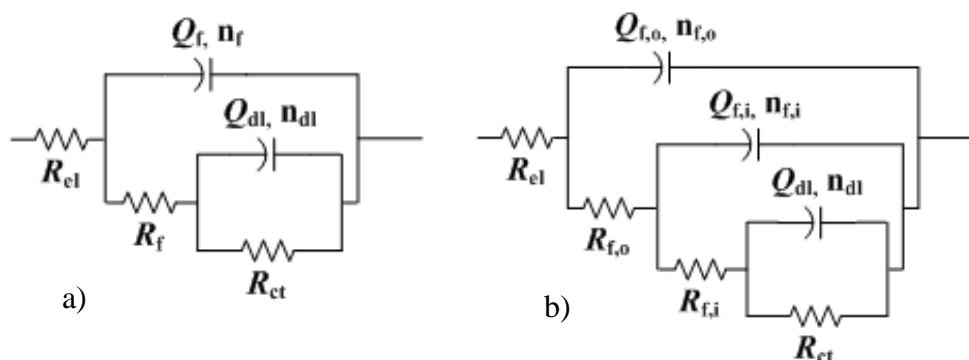


Slika 4.22. EIS – Bodeov prikaz za zaštićene uzorke nakon dva tjedna izlaganja umjetnoj kiseloj kiši: a) modul impedancije i b) fazni kut (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni korištenjem modela prikazanih na slici 4.24.).⁸²



Slika 4.23. EIS – Bodeov prikaz za zaštićene uzorke nakon tri tjedna izlaganja umjetnoj kiseloj kiši: a) modul impedancije i b) fazni kut (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni korištenjem modela prikazanih na slici 4.24.).⁸²

Kao što se može vidjeti na slikama, za vrijeme cijelog izlaganja korozivnom mediju modul impedancije, $|Z|$, na najnižim frekvencijama veći je za uzorke s filmovima dobivenim iz koncentriranijih otopina (1 mM).



Slika 4.24. Ekvivalentni električni krugovi korišteni za analizu impedancijskih spektara CuSn12 bronce tretirane filmovima COOH-PA.

Za modeliranje dobivenih impedancijskih spektara korišteni su modeli s prikazani na slici 4.24. Jednostavnijim modelom opisani su uzorci zaštićeni filmovima kiselina dobivenih iz otopina niže koncentracije te otopine COOH-PA više koncentracije za prvi dan izlaganja kiseloj kiši. U ovom ekvivalentnom električnom krugu prvi par $R_f - Q_f$ opisuje vremensku konstantu koja se javlja na višim frekvencijama gdje R_f predstavlja otpor pora organskog filma, a Q_f je konstantno fazni element povezan s njegovim dielektričnim svojstvima. EIS spektri dobiveni na uzorcima zaštićenima filmovima $\text{NH}_2\text{-PA}$ i HDPA dobivenima iz 1 mM otopine modelirani su ekvivalentnim električnim krugom s tri vremenske konstante tokom cijelog perioda izlaganja korozivnom mediju s obzirom da se opažaju tri maksimuma faznog kuta. U ovom ekvivalentnom krugu, par $R_{f,o} - Q_{f,o}$ opisuje vremensku konstantu koja se javlja na višim frekvencijama i predstavlja vanjski porozni sloj filma, dok par $R_{f,i} - Q_{f,i}$ predstavlja unutarnji kompaktni sloj. EIS parametri dobiveni modeliranjem EIS spektara korištenjem gornjih ekvivalentnih krugova nalaze se u tablicama 4.9. i 4.10.

Tablica 4.9. Vrijednosti impedancijskih parametara uzoraka, zaštićenih 0,1 mM otopinama kiselina, dobivene modeliranjem eksperimentalnih podataka pomoću ekvivalentnih električnih krugova prikazanih na slici 4.24.⁸²

| $c = 0,1$ mM | $R_{f,o}$ ($k\Omega\text{ cm}^2$) | $Q_{f,o}$ ($\mu\text{S s}^n$ cm^{-2}) | $n_{f,o}$ | $R_{f,i}$ ($k\Omega$ cm^2) | $Q_{f,i}$ ($\mu\text{S s}^n$ cm^{-2}) | $n_{f,i}$ | R_{ct} ($k\Omega$ cm^2) | Q_{dl} ($\mu\text{S s}^n$ cm^{-2}) | n_{dl} |
|--------------------------|--|--|-----------|---|--|-----------|--|---|----------|
| COOH-PA | | | | | | | | | |
| 1. dan | - | - | - | 5,59 | 38,2 | 0,71 | 10,7 | 29,3 | 0,86 |
| Nakon 1 tjedna | 0,17 | 31,5 | 0,64 | 5,76 | 35,9 | 0,73 | 63,7 | 58,8 | 0,68 |
| Nakon 2 tjedna | 0,44 | 15,0 | 0,70 | 3,93 | 56,4 | 0,66 | 65,3 | 106 | 0,61 |
| Nakon 3 tjedna | 0,39 | 12,5 | 0,72 | 6,24 | 38,6 | 0,61 | 70,4 | 77,3 | 0,59 |
| NH₂-PA | | | | | | | | | |
| 1. dan | - | - | - | 1,34 | 51,1 | 0,56 | 46,1 | 2,29 | 0,91 |
| Nakon 1 tjedna | 0,74 | 5,47 | 0,78 | 20,7 | 62,21 | 0,55 | 62,3 | 41,5 | 0,81 |
| Nakon 2 tjedna | 0,95 | 5,57 | 0,77 | 3,00 | 38,1 | 0,65 | 32,78 | 94,8 | 0,51 |
| Nakon 3 tjedna | 0,95 | 4,31 | 0,80 | 4,57 | 72,4 | 0,53 | 16,1 | 109 | 0,50 |
| HDPA | | | | | | | | | |
| 1. dan | - | - | - | 7,89 | 20,0 | 0,75 | 12,7 | 44,2 | 0,75 |
| Nakon 1 tjedna | 0,17 | 41,9 | 0,58 | 12,0 | 26,3 | 0,72 | 64,7 | 37,3 | 0,71 |
| Nakon 2 tjedna | 0,21 | 41,5 | 0,55 | 8,73 | 26,3 | 0,69 | 51,4 | 30,8 | 0,61 |
| Nakon 3 tjedna | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

Impedancijski parametri (tablica 4.9.) otkrivaju da je najveće povećanje otpora prijenosu naboja, u usporedbi sa nezaštićenim uzorkom, primijećeno za uzorke tretirane s $\text{NH}_2\text{-PA}$, što se dobro slaže s rezultatima prikazanim u tablici 4.7., potvrđujući veću korozivnu učinkovitost $\text{NH}_2\text{-PA}$ filmova. Međutim, za ovaj film, R_f vrijednost je niža, a Q_f vrijednost viša od onih za druge uzorke, što ukazuje da je film porozniji od druga dva filma. Ova hipoteza je u skladu s rezultatima FTIR-a (slika 4.14.) koji ukazuju na stvaranje neuređenih filmova iz 0,1 mM otopine $\text{NH}_2\text{-PA}$ na površini bronce. Ipak, visoka vrijednost otpora prijenosu naboja potvrđuje da su molekule $\text{NH}_2\text{-PA}$ unutar prvog površinskog sloja čvrsto vezane na brončanu površinu i sprječavaju otapanje metala. Nakon duljeg izlaganja otopini (npr. nakon 1 tjedna), povećanje otpora prijenosu naboja i otpora unutarnjeg filma opaženi su za sve uzorke. To bi moglo biti povezano s reorganizacijom molekula fosfonske kiseline u filmu zbog izlaganja vodenom mediju. Zanimljivo je primijetiti da svi kapacitivni parametri imaju relativno visoke vrijednosti koje se mogu povezati ne samo s prisutnošću vode u filmu, već i s prisutnošću iona bakra koji tvore komplekse s molekulama fosfonske kiseline (kao što je pretpostavljeno iz FTIR mjerenja). Za $\text{NH}_2\text{-PA}$ filmove daljnje izlaganje korozivnom mediju rezultiralo je postupnim smanjenjem vrijednosti $R_{f,i}$ i R_{ct} što je pokazatelj otapanja filma i pogoršanja njegovih zaštitnih svojstava. Za druga dva filma uočene su manje izražene promjene vrijednosti otpora. Impedancijski parametri uzoraka pripremljenih u 1 mM otopinama (tablica 4.10.) pokazuju dobru korelaciju između vrijednosti R_{ct} dobivenih za prvi dan uranjanja u kiselu kišu i gustoće korozivne struje dobivene iz polarizacijskih mjerenja (tablica 4.7.), u kojoj je najniža vrijednost j_{kor} bila za $\text{NH}_2\text{-PA}$.

Tablica 4.10. Vrijednosti impedancijskih parametara uzoraka zaštićenih 1 mM otopinama kiselina dobivene modeliranjem eksperimentalnih podataka pomoću ekvivalentnih električnih krugova prikazanih na slici 4.24.⁸²

| $c = 1$ mM | $R_{f,o}$ ($k\Omega\text{ cm}^2$) | $Q_{f,o}$ ($\mu\text{S s}^n$ cm^{-2}) | $n_{f,o}$ | $R_{f,i}$ ($k\Omega$ cm^2) | $Q_{f,i}$ ($\mu\text{S s}^n$ cm^{-2}) | $n_{f,i}$ | R_{ct} ($k\Omega$ cm^2) | Q_{dl} ($\mu\text{S s}^n$ cm^{-2}) | n_{dl} |
|--------------------------|--|--|-----------|---|--|-----------|--|---|----------|
| COOH-PA | | | | | | | | | |
| 1. dan | - | - | - | 4,01 | 4,86 | 0,78 | 62,2 | 23,6 | 0,56 |
| Nakon 1 tjedna | 0,12 | 20,9 | 0,50 | 30,0 | 0,72 | 0,93 | 251 | 27,5 | 0,66 |
| Nakon 2 tjedna | 0,83 | 20,3 | 0,67 | 12,2 | 11,5 | 0,74 | 150 | 41,9 | 0,63 |
| Nakon 3 tjedna | 0,95 | 18,7 | 0,66 | 10,8 | 17,1 | 0,70 | 123 | 71,0 | 0,60 |
| NH₂-PA | | | | | | | | | |
| 1. dan | 0,24 | 1,37 | 0,50 | 296 | 0,37 | 0,92 | 108 | 46,1 | 0,56 |
| Nakon 1 tjedna | 0,19 | 1,63 | 0,52 | 248 | 0,38 | 0,93 | 733 | 11,8 | 0,51 |
| Nakon 2 tjedna | 0,14 | 3,31 | 0,50 | 107 | 0,31 | 0,94 | 285 | 19,4 | 0,51 |
| Nakon 3 tjedna | 0,15 | 3,23 | 0,50 | 90,8 | 0,29 | 0,95 | 238 | 24,5 | 0,50 |
| HDP A | | | | | | | | | |
| 1. dan | 0,55 | 7,24 | 0,71 | 14,2 | 6,53 | 0,75 | 36,5 | 19,2 | 0,76 |
| Nakon 1 tjedna | 0,96 | 1,29 | 0,82 | 98,0 | 9,77 | 0,71 | 562 | 8,94 | 0,63 |
| Nakon 2 tjedna | 0,61 | 0,80 | 0,85 | 61,4 | 18,8 | 0,68 | 334 | 25,0 | 0,65 |
| Nakon 3 tjedna | 0,66 | 0,75 | 0,86 | 101 | 22,5 | 0,65 | 310 | 27,3 | 0,67 |

U usporedbi s filmovima formiranim u 0,1 mM otopinama, filmovi dobiveni iz 1 mM otopina pokazuju veću vrijednosti odgovarajućih otpora i niže vrijednosti kapaciteta. To se može povezati s povećanom debljinom ovih filmova. Kao i u slučaju filmova pripremljenih od 0,1 mM otopine, povećanje gotovo svih vrijednosti otpora uočeno je nakon tjedan dana izlaganja kiseloj kiši. Daljnje izlaganje dovodi do blagog smanjenja ovih vrijednosti, ali ostaju više od onih za nezaštićene uzorke. Dok su u početku NH₂-PA filmovi pokazivali najveće vrijednosti otpora, s duljim izlaganjem umjetnoj kiseloj kiši one opadaju brže od onih za HDPA uzorke. Unatoč tome, oba filma pružaju visoku razinu zaštite čak i nakon 3 tjedna kontinuiranog izlaganja. S druge strane, uzorci COOH-PA pokazali su najnižu razinu zaštite što se može povezati s manjom debljinom tog filma.

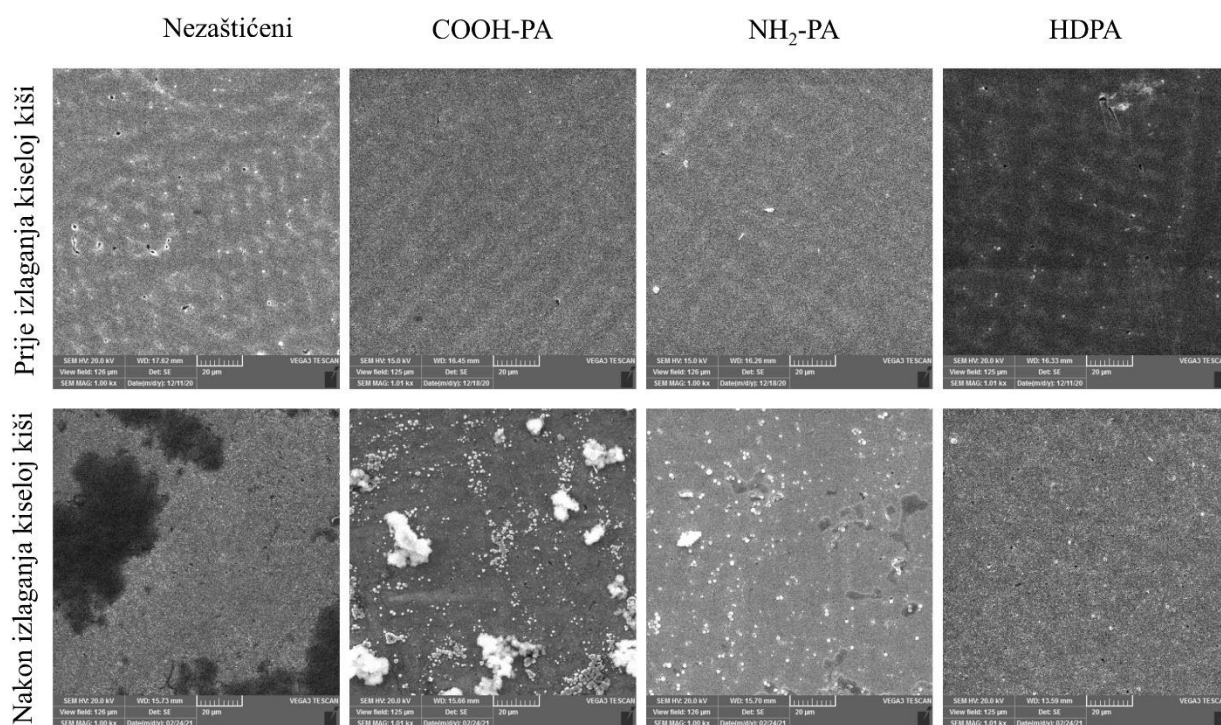
Može se pretpostaviti da su manje uređeni gornji slojevi i slabije međumolekulske interakcije u debljim filmovima glavni razlozi stvaranja vanjskog poroznog sloja nakon jednodnevnog izlaganja korozivnom mediju. Shodno tome, na temelju dobivenih $R_{f,0}$ vrijednosti može se vidjeti da vanjski porozni slojevi u filmovima pružaju slabu korozijsku zaštitu dok unutarnji kompaktni sloj s izraženijom interakcijama među organskim molekulama (uslijed bolje uređenosti filma) pruža značajnu zaštitu od korozije.

Rezultati dobiveni u ovom radu pokazuju da za istu fosfonsku kiselinu bolja zaštita od korozije postiže se kada se talože deblji filmovi. Međutim, utjecaj debljine filma značajan je samo za početnu razinu zaštite od korozije dok je dugoročna učinkovitost zaštite filmovima više određena njihovom uređenošću. Manje uređeni filmovi dobiveni iz 0,1 mM NH₂-PA otopine pokazali su značajno smanjenje zaštite od korozije s duljim izlaganjem korozivnom mediju. Dodatni faktor koji dovodi do bržeg propadanja NH₂-PA filma mogla bi biti njegova veća topljivost u vodi u usporedbi s druge dvije proučavane kiseline zbog kraće duljine alkilnog lanca.

4.2.7. Pretražna elektronska mikroskopija⁸²

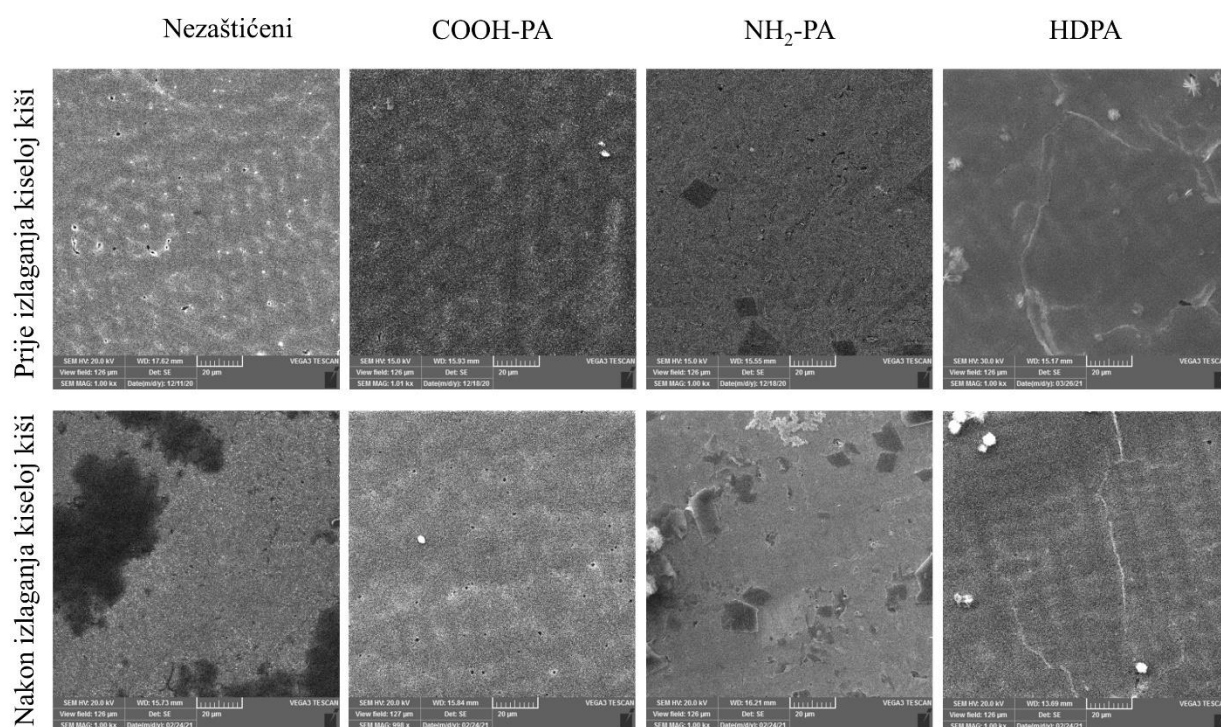
Slike 4.25. i 4.26. prikazuju SEM slike nezaštićenih i zaštićenih uzoraka prije i nakon tri tjedna uranjanja u otopinu kisele kiše. U početku nema velike razlike u izgledu površine između uzoraka prekrivenih filmovima fosfonskih kiselina. Svi se čine homogeni sa samo nekoliko defekata u filmu koji bi mogli biti posljedica nehomogenosti brončane površine, kao što se uočava kod nezaštićenog uzorka. Zanimljivo je da SEM slike 1 mM NH₂-PA filma, prije izlaganja kiseloj kiši, pokazuju najveći broj površinskih defekata među 1 mM

filmovima, što djeluje kao kontradikcija uočenoj visokoj razini zaštite, no to se može povezati s prisutnošću vanjskog poroznog sloja.



Slika 4.25. SEM slike nezaštićenog uzorka CuSn12 bronce i uzoraka zaštićenih filmovima fosfonskih kiselina formiranih iz 0,1 mM otopina prije i nakon izlaganja umjetnoj kiseljoj kiši pri povećanju od 1000x.⁸²

EIS podaci prikazani u tablici 4.10. pokazuju niske vrijednosti $n_{f,o}$ i $R_{f,o}$ za vanjski površinski film što je u skladu s opaženom poroznom strukturom, međutim, glavnu zaštitu od korozije nudi kompaktniji unutarnji sloj NH₂-PA filma koji pokazuje mnogo veće otpora filma ($R_{f,i}$) dok je $n_{f,i}$ oko 0,95. Nakon izlaganja kiseljoj kiši, izgled nezaštićenog uzorka mijenja se zbog korozivnog djelovanja kisele kiše. Slično je uočeno u ispitivanju korozije bronce u simuliranim vanjskim uvjetima gdje su uočeni korozijski slojevi koji tvore nanoporoznu strukturu.¹⁸⁴ Za 0,1 mM COOH-PA i NH₂-PA filmove vidljivo je stvaranje korozijskih produkata. Kako je za COOH-PA dobiven veći polarizacijski otpor zadnjeg dana uranjanja nego za NH₂-PA, moguće je da je to povezano s djelomičnom zaštitom koju pružaju nataloženi korozijski produkti.



Slika 4.26. SEM slike nezaštićenog uzorka i uzoraka zaštićenih filmovima fosfonskih kiselina formiranih iz 1 mM otopina prije i nakon izlaganja umjetnoj kiseloj kiši pri povećanju od 1000x.⁸²

Za filmove 1 mM COOH-PA uočava se povećanje broja pora. Površina prekrivena 1 mM NH₂-PA filmom pokazuje veći broj tamnijih područja, sličnih onima prije uranjanja. Sato i sur.¹⁸⁵ opazili su slične strukture formirane na aluminiju tetradecilfosfonskom kiselinom te su opisane kao uređene višeslojne strukture. Detaljnije proučavanje takvih struktura je izvan opsega ovog rada, ali može se pretpostaviti da su te višeslojne strukture inicijalno formirane na površini, ali nisu jasno vidljive jer ih vanjski porozni sloj prekriva. Kako se ovaj porozni sloj s vremenom otapa, one postaju vidljivije. Film 1 mM HDPA ostaje praktički isti kao prije izlaganja kiseloj kiši. SEM snimke potvrđuju izvrsnu korozijsku zaštitu bronce pomoću 1 mM filmova NH₂-PA i HDPA.

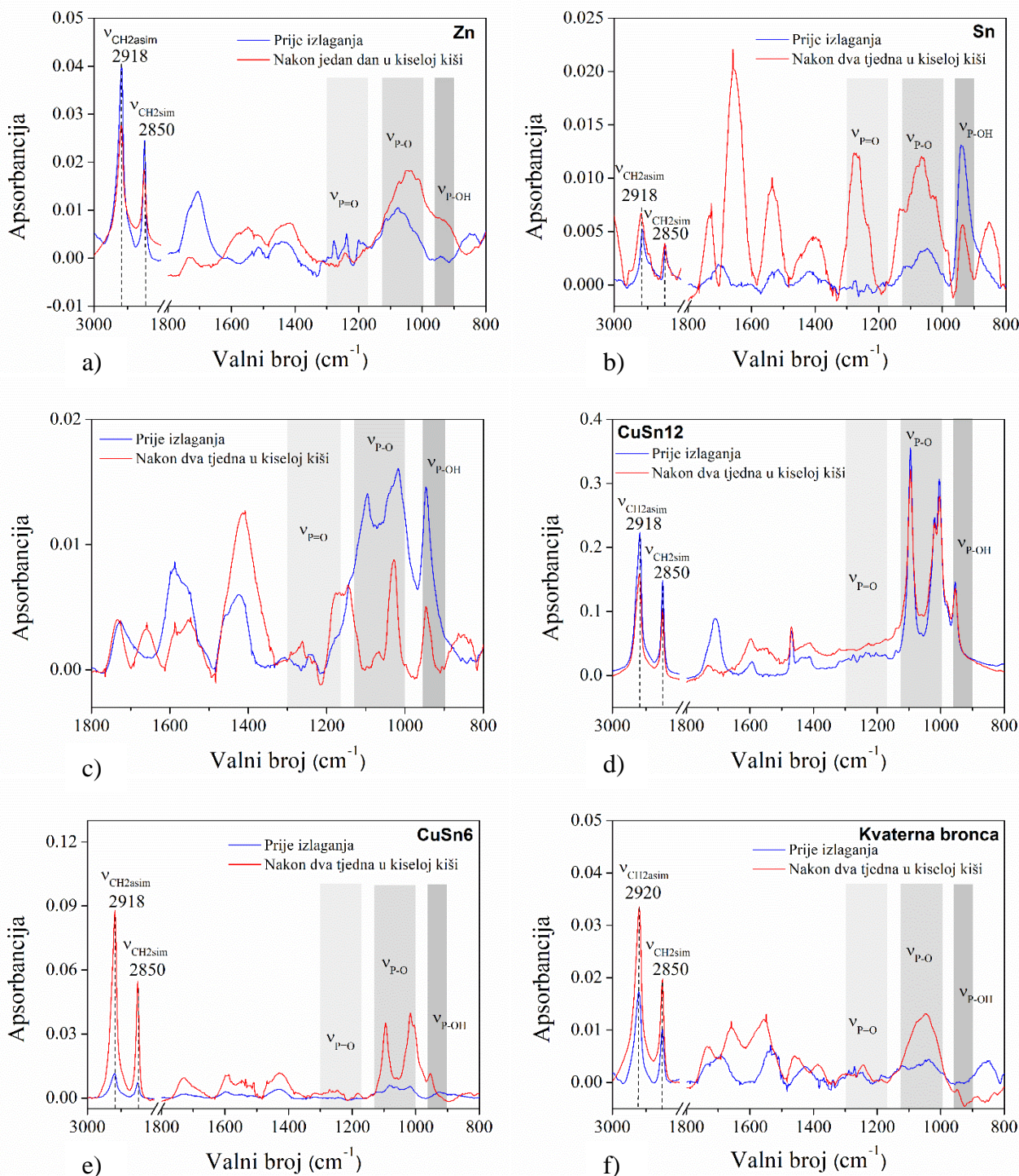
4.3. Utjecaj sastava metalne podloge na formiranje SAM-ova

Kao što je već rečeno u teorijskom dijelu ovog rada, zaštita legura predstavlja veći izazov nego zaštita čistih metala jer adhezijska skupina u molekuli nema jednak afinitet prema svakom elementu legure. Iz tog razloga se u ovom dijelu rada ispituje vezanje fosfonske kiseline na čiste metale koji se nalaze u brončanim legurama, a to su cink, kositar i bakar. Brončani spomenici jako se razlikuju u sastavu koji ovisi o vremenu i mjestu lijevanja. Zbog toga postoje brojna ispitivanja na broncama različitog sastava, poput binarnih (Cu i Sn),^{186–189} ternarnih (Cu, Sn i Zn ili Pb)^{190,191} i kvarternih bronci (Cu, Sn, Zn i Pb).^{192–197} Kvarterna se bronca vrlo često koristi za lijevanje brončanih spomenika. Važno je da zaštita koja se razvija bude učinkovita na različitim vrstama bronce s obzirom na raznovrsnost kemijskog sastava brončane kulturne baštine. Radi toga su se u ovom dijelu istraživanja filmovi COOH-PA ispitali na jednoj binarnoj (CuSn6) te na dvije bronce kompleksnog sastava (CuSn12 i kvarterna) čiji se sastavi nalaze u tablici 3.1.

4.3.1. Analiza površinskih karakteristika

Kako bi se dobila informacija o uređenosti filmova fosfonske kiseline i načinu vezanja na pojedine supstrate, napravljena je karakterizacija infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom signala. Svi uzorci snimljeni su prije izlaganja kiseloj kiši i nakon dva tjedna uronjenosti kako bi se vidjele promjene u strukturi filma pod utjecajem agresivnog okoliša. FTIR spektri prikazani su na slici 4.27.

Uzimajući u obzir kriterij za uređenost filmova, može se zaključiti da 16-fosfonoheksadekanska kiselina tvori uređen film na svim supstratima prije i nakon izlaganja kiseloj kiši, osim na kvarternoj bronci gdje je film neuređen i prije i nakon izlaganja korozivnom mediju. Apsorpcijski pik koji se na kvarternoj bronci pojavljuje na 2920 cm^{-1} implicira na mali udio defekata u strukturi filma.⁵⁶ FTIR spektar cinka snimljen je samo nakon jednog dana uronjenosti u kiselu kišu s obzirom da su već tad bili vidljivi korozijski produkti na površini. Unatoč reaktivnosti površine, FTIR spektar pokazao je uređene filmove na površini i prije i nakon uranjanja u kiselu kišu.



Slika 4.27. FTIR spektri COOH-PA filma na površini a) Zn, b) Sn, c) Cu, d) CuSn12, e) CuSn6 i f) kvarterne bronce.

Područje valnih brojeva od 1300 cm⁻¹ do 900 cm⁻¹ karakteristično je za fosfonsku grupu te pruža informacije o načinu vezanja adhezijske skupine na površinu. FTIR spektri cinka, kositra i bakra imaju pikove u ν_{P=O}, ν_{P-O} i ν_{P-OH} području što upućuje na monodentatni način vezanja preko jednog kisikovog atoma fosfonske skupine. Odsutnost

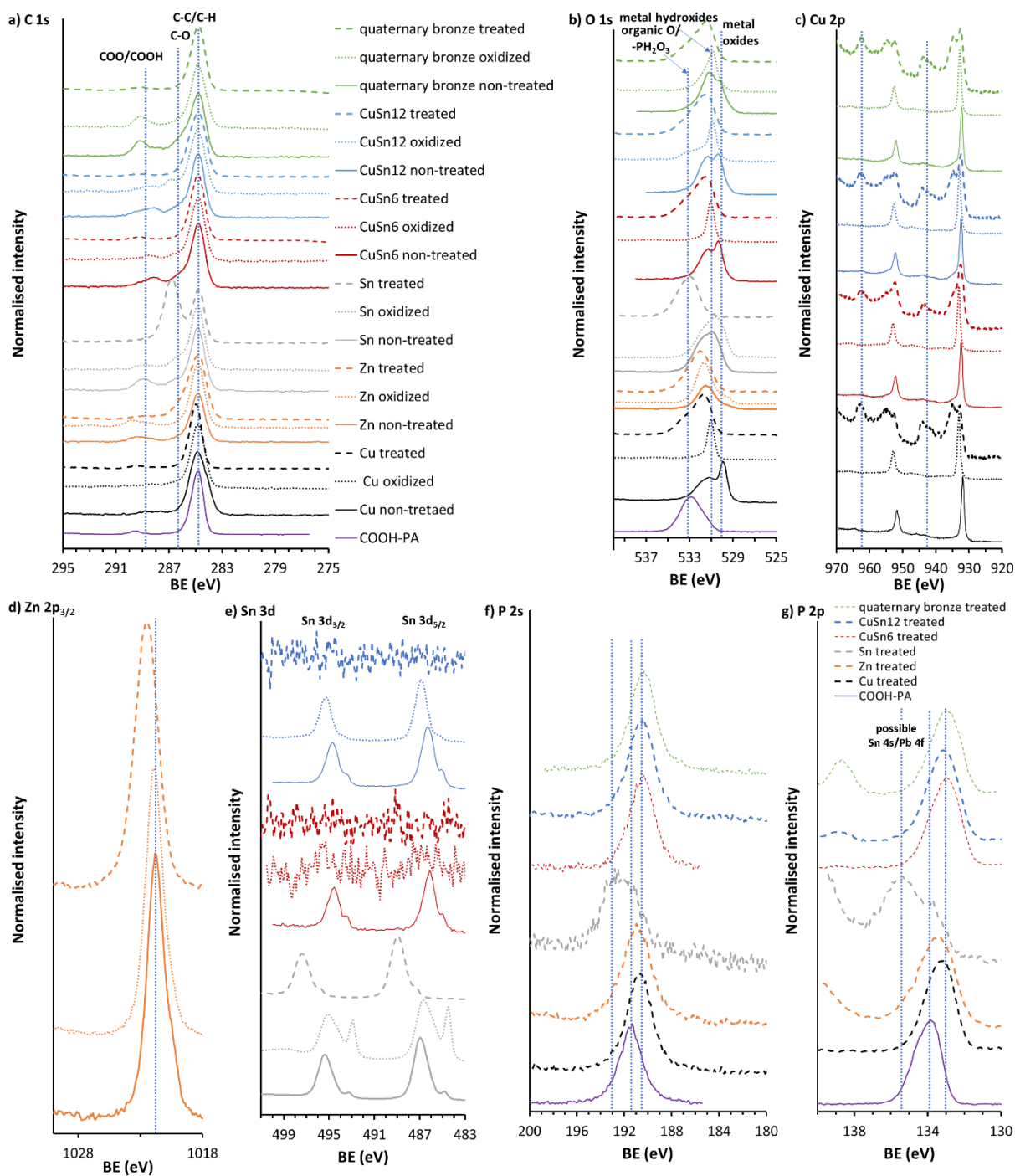
$\nu_{\text{P=O}}$ vrpce u spektru CuSn6 i CuSn12 bronce ukazuje na bidentantni način vezanja (preko dva kisikova atoma). Kvarterna bronca ima pik samo u $\nu_{\text{P-O}}$ području što znači da je fosfonska kiselina vezana na njenu površinu tridentano, odnosno preko sva tri kisikova toma. Elipsometrijska mjerenja prikazana u prethodnom poglavlju pokazuju nastajanje COOH-PA multislojeva na površini CuSn12 bronce.⁸² Pretpostavka je da multislojevi nastaju stvaranjem kompleksa s bakrom koji se otapa za vrijeme adsorpcije fosfonske kiseline iz etanola, kao što je primijetio Zhao kod filmova oktadecilfosfonske kiseline na bakru.⁶⁸ Pik karakterističan za fosfonate koji se javlja na 1090 cm^{-1} ^{181,198,199} uočava se na svim početnim spektrima osim na kositru. Nakon dva tjedna taj se pik uočava na svim spektrima te je još intenzivniji, što dovodi do zaključka da otopljeni metalni ioni stvaraju komplekse s fosfonskom grupom 16-fosfonoheksadekanske kiseline.

Početni spektri na svim supstratima također imaju vrpce karakteristične za karboksilate. Pikovi su pozicionirani na 1587 , 1548 te 1540 cm^{-1} , ovisno o supstratu.²⁰⁰ Iako bi se prisutnost karboksilata mogla protumačiti kao vezanje kiseline na supstrate i preko karboksilne skupine u molekuli, veća je vjerojatnost da je vezana samo fosfonska skupina vezana s obzirom na puno veći afinitet vezanja na površine metalnih oksida.⁵⁸ Kao i kod fosfonata, prisutnost karboksilatnih pikova može se povezati sa stvaranjem kompleksa između otopljenih metalnih iona i karboksilne skupine.

Spektri cinka, kositra, CuSn12 i kvarterne bronce imaju pik na oko 1700 cm^{-1} koji odgovara karboksilnoj skupini vezanoj vodikovom vezom.⁵⁸ Nothdurf i sur.¹⁸¹ pokazali su da između završne karboksilne skupine i adhezijske fosfonske skupine nastaje vodikova veza što dovodi do stvaranja multislojeva.

Spektar zaštićene CuSn12 bronce ostao je nepromijenjen nakon dva tjedna uronjenosi u kiselu kišu što ukazuje na stabilnost formiranog filma fosfonske kiseline. U početnom spektru zaštićenog cinka uočava se pik na 1705 cm^{-1} što odgovara $\nu_{\text{C=O}}$ istezanjima karboksilne skupine vezane vodikovom vezom dok se nakon dva tjedna uočava pik na 1722 cm^{-1} koji se može pripisati slobodnoj karboksilnoj skupini. Pik na 1574 cm^{-1} odgovara ν_{COO^-} istezanjima.⁵⁸ Promjene su također uočene u spektru zaštićenog kositra gdje se nakon dva tjedna uronjenosti u kiselu kišu pojavio pik na 1659 cm^{-1} koji odgovara $\nu_{\text{C=O}}$ istezanju karboksilne skupine vezane vodikovom vezom.^{58,201} Karboksilati su također prisutni u početnim i konačnim spektrima zaštićenog bakra te CuSn6 i kvarterne bronce.

Inicijalno vezanje fosfonskih kiselina na ispitivane supstrate dodatno je ispitano XPS-om (slika 4.28.). Glavni pik u C 1s spektru svih uzoraka (284,8 eV) dolazi od C-C/C-H vrsta, u slučaju nezaštićenih uzoraka on se povezuje s prisutnim ugljičnim onečišćenjima, a kod zasićenih uzoraka i od COOH-PA. Pikom slabog intenziteta na oko 289 eV ukazuje na prisutnost COO⁻/COOH iz COOH-PA (slika 4.28.a.) Zaštićeni uzorak kositra pokazuje intenzivan pik karakterističan za C–O koji također može potjecati od ugljičnih onečišćenja, ali moguće i od kositrenih kompleksa s karboksilatnim ligandom formiranih u gornjim slojevima filma.^{174,202,203}



Slika 4.28. XPS spektar visoke rezolucije a) C 1s, b) O 1s, c) Cu 2p, d) Zn 2p_{3/2}, e) Sn 3d, f) P 2s, and g) P 2p za neoksidirani uzorak, nezaštićeni i zaštićeni.

Na O 1s spektru (slika 4.28.b) nezaštićeni uzorci, osim cinka, koji nisu prošli postupak oksidacije imaju najintenzivniji pik koji odgovara metalnim oksidima. Za razliku od njih, uzorci koji su bili oksidirani 24 sata na 80 °C imaju dodatni pik koji se može povezati s metalnim hidroksidima. Zaštićeni uzorci imaju najintenzivniji pik koji se može povezati s

organskim spojevima koji sadrže kisik. Ovaj pik najvjerojatnije dolazi od fosfonske skupine COOH-PA molekula adsorbiranih na površinu.^{152,204} To se najviše uočava na kositru.

XPS spektri površina neoksidiranih i oksidiranih nezaštićenih uzoraka koji u svom sastavu sadrže bakar ukazuju samo na prisutnost Cu₂O s obzirom da nema pikova (shake-up satellites) na pozicijama označenima crtkanim linijama koje bi odgovarale Cu(II) vrstama (slika 4.28.c). Zaštićeni uzorci imaju pikove i na tim pozicijama. Ovo opažanje potvrđuje zaključke donešene na temelju FTIR spektra o stvaranju bakrovih karboksilata unutar multislojeva fosfonske kiseline.

Zn 2p_{3/2} spektri neoksidiranih i oksidiranih nezaštićenih uzoraka su isti, dok Zn 2p_{3/2} pik kod zaštićenog uzorka ima veću vrijednost energije vezanja (slika 4.28.d). To je dokaz stvaranja veze između cinka i fosfonske kiseline.

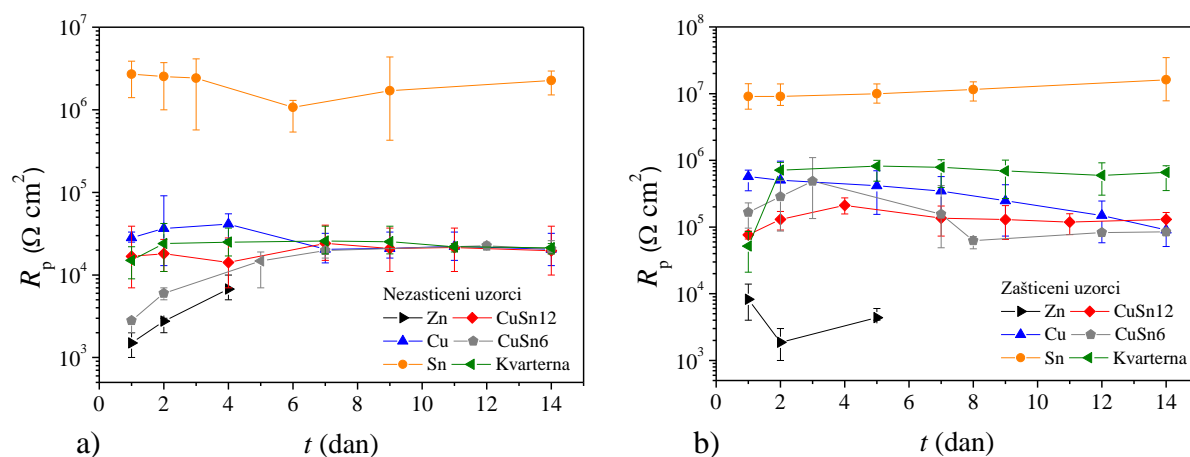
Sn 3d spektar sastoji se od Sn 3d_{5/2} (pri manjim energijama vezanja) i od Sn 3d_{3/2} (pri većim energijama vezanja). Glavni pikovi koji se nalaze na 486,5 eV i 486,7 eV odgovaraju SnO, odnosno SnO₂.^{205–207} Pikovi ovih kositrenih oksida nalaze se na neoksidiranim uzorcima kositra, CuSn6 i CuSn12 bronce te na nezaštićenim oksidiranim uzorcima kositra i CuSn12 bronce (slika 4.28.e). Pik niskog intenziteta koji se pojavljuje na otprilike 485,0 eV vjerojatno potječe od čistog kositra. Za razliku od nezaštićenih uzoraka, 3d_{5/2} i 3d_{3/2} pikovi zaštićenih uzoraka pomaknuti su prema većim vrijednostima energije vezanja iz čega se može zaključiti da je došlo do vezanja fosfonske kiseline s kositrom. Sn 3d pikovi nisu se pojavili na zaštićenoj CuSn12 bronci niti na CuSn6 (kao ni na kvarternoj, ali spektar nije prikazan) jer film na površini nije sadržavao kositar. Osim toga, Sn 3d pikovi nisu se pojavili niti na oksidiranom nezaštićenom uzorku CuSn6 bronce. To može upućivati na to da su oksidi bakra dominantni u gornjim slojevima ovog uzorka.

Pikovi P 2s i P 2p čiste COOH-PA nalaze se na višim energijama vezanja u usporedbi s pikovima zaštićenih uzoraka (osim kod kositra), što signalizira interakciju fosfonske skupine i metalne podloge (slika 4.28.f i 4.28.g). Pik P 2p može preklapati s pikovima Sn 4s i Pb 4f s obzirom da se oni nalaze na malo višim energijama vezanja. Kod zaštićene kvaterne bronce nije pronađen pik u spektru P 2p pri višim energijama vezanja u usporedbi s pikom P 2p za čistu COOH-PA. Takvo preklapanje nije prisutno u P 2s spektru gdje se pik zaštićenog kositra nalazi na višoj energiji vezanja u usporedbi s pikom čiste COOH-PA. Ovaj pomak također

označava interakciju između kositra i COOH-PA. Na oko 138 eV opaža se pik u spektru kvarterne bronce koji bi se mogao objasniti prisutnošću olovnih oksida.

4.3.2. Elektrokemijska mjerenja

Kako bi se dobile informacije o zaštitnim svojstvima filmova fosfonske kiseline na različitim metalnim podlogama, korištena je metoda linearne polarizacije iz koje je određena vrijednost polarizacijskog otpora za nezaštićene i zaštićene uzorke. Promjena R_p vrijednosti kroz dva tjedna izlaganja umjetnoj kiseloj kiši prikazana je na slici 4.29.



Slika 4.29. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu u umjetnoj kiseloj kiši za nezaštićene uzorke i uzorke zaštićene filmovima COOH-PA.

Cink je vrlo reaktivan u otopini kisele kiše te su korozijski produkti na nezaštićenom uzorku uočeni su već nakon jednog sata uranjanja dok su na zaštićenim uzorcima uočeni nakon 24 sata. Zbog stvaranja korozijskih produkata vidljivih golim okom, mjerenja na njemu su se izvodila u kraćem vremenskom periodu. Najviše R_p vrijednosti kod nezaštićenih uzoraka ima kositar, što nije iznenađujuće jer je poznato da kositar stvara pasivni film u sličnim uvjetima, dok je cink pokazao najnižu otpornost na koroziju. Među ispitivanim broncama, CuSn6 je u početku pokazivao najniže R_p vrijednosti, ali one su rasle s vremenom uranjanja, što se može pripisati stvaranju korozijskih produkata. Nakon tjedan dana uranjanja R_p vrijednosti bakra i svih ispitivanih bronci bile su slične.

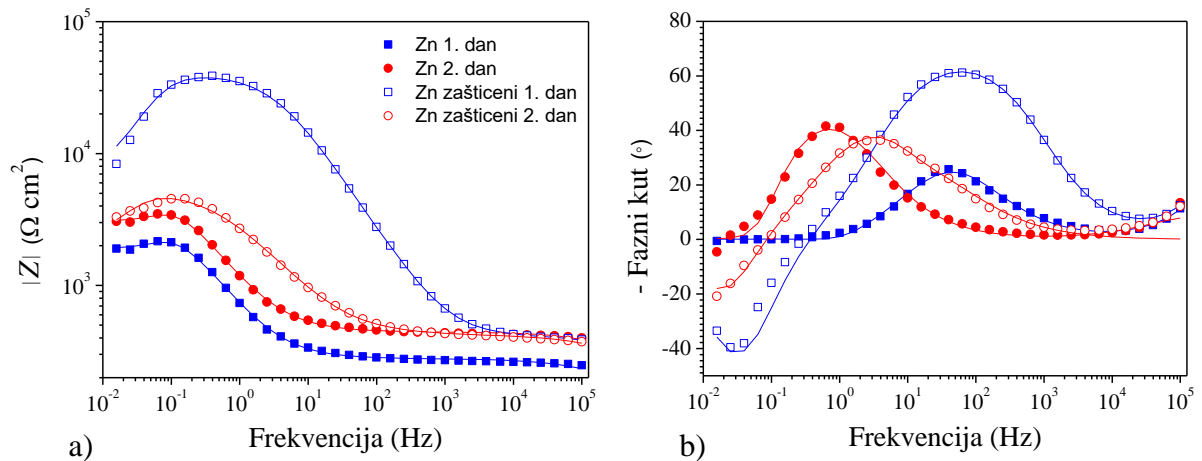
Film fosfonske kiseline povećao je korozijsku otpornost svih uzoraka za približno jedan red veličine. Učinkovitost zaštite (R_p omjer zaštićenih i nezaštićenih uzoraka) na različitim podlogama za prvi dan mjerenja smanjivala se sljedećim redoslijedom: CuSn6

(60x) > Cu (20x) > Zn (6x) > CuSn12 (5x) > kvaterna bronca (3x) = Sn (3x). Zaštitni učinak COOH-PA filmova uočava se kod svih uzoraka tijekom cijelog perioda ispitivanja, osim kod cinka. R_p vrijednosti zaštićenih uzoraka, osim kod cinka i bakra, porasle su nakon prvog dana uranjanja u korozivni medij što se može pripisati reorganizacije filma fosfonske kiseline u stabilnije strukture.⁸² Uzimajući u obzir FTIR spektar karboksilatnog područja nakon izlaganja kiseloj kiši, može se pretpostaviti da se tijekom uranjanja u korozivni medij ioni bakra otapaju i zatim ugrađuju u zaštitni film stvaranjem karboksilatnih kompleksa te ga na taj način stabiliziraju. Slično su primijetili Zhao i sur. pri proučavanju multislojeva oktadecilfosfonske kiseline na bakru.⁶⁸ S druge strane, intenzivnije otapanje supstrata može dovesti do stvaranja defekata na filmu. U slučaju cinka to na kraju dovodi do potpunog uništenja zaštitnog filma jer površinu postupno prekrivaju korozijski produkti. Smanjenje zaštite također se opaža za bakar i CuSn6 broncu u kasnijim fazama uranjanja. S druge strane, kod kvartarne bronce R_p vrijednost raste s vremenom uranjanja. Za očekivati je da film fosfonske kiseline najmanje štiti kvarternu broncu jer FTIR spektar pokazuje neuređeni film na njezinoj površini. Međutim, ovaj je film stabilan i pruža najveću korozivnu otpornost u usporedbi s filmovima na drugim metalima. Moguće objašnjenje je način vezanja kiseline na površinu ove bronce. Za razliku od drugih supstrata, na ovoj bronci se fosfonska skupina veže sa sva tri atoma kisika, što je energetski stabilnije od mono- ili bidentatnog povezivanja.⁵⁶ Učinkovitost zaštite filma fosfonske kiseline za zadnji dan mjerenja smanjuje se slijedećim redoslijedom: kvarterna bronca (31x) > Sn (7x) > CuSn12 (6x) > Cu (4x) = CuSn6 (4) > Zn (0,7).

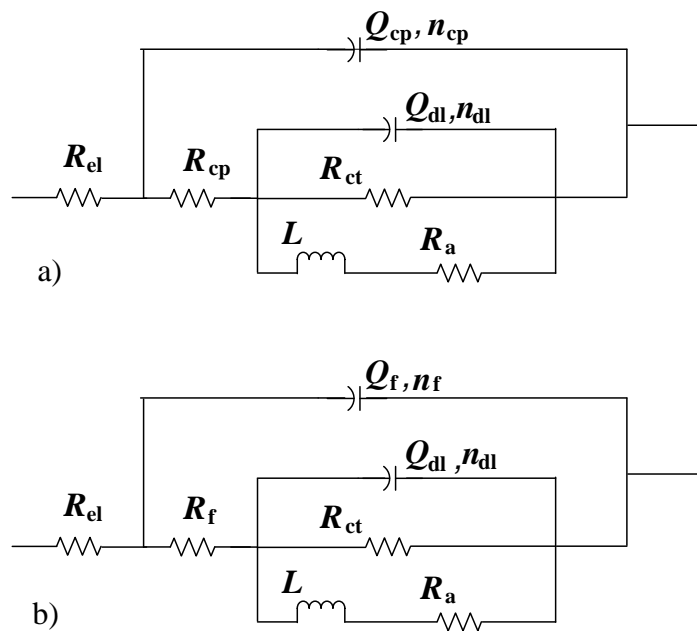
Elektrokemijska impedancijska spektroskopija provodila se zajedno s metodom linearne polarizacije kako bi se dobio bolji uvid u zaštitna svojstva filmova fosfonske kiseline na različitim supstratima.

4.3.2.1. Cink

EIS spektri za nezaštićeni i zaštićeni cink prikazani su na slici 4.27. U spektrima dobivenim prvog dana uranjanja uočava se značajna razlika između vrijednosti modula impedancije zaštićenih i nezaštićenih uzoraka što potvrđuje zaštitna svojstva filmova COOH-PA. Međutim, već drugi dan vrijednosti modula impedancije pale su na istu razinu kao i kod nezaštićenih uzoraka. Na dijagramu faznog kuta može se vidjeti induktivna petlja na niskim frekvencijama. Ona je karakteristična za cink u neutralnim i blago kiselim otopinama, a uzrokuju ga adsorbirani Zn^+ ioni nastali u procesu korozije.^{208–211}



Slika 4.30. EIS – Bodeov prikaz za nezaštićeni i zaštićeni uzorak cinka prvi i drugi dan izlaganja umjetnoj kiselj kiši: a) modul impedancije i b) fazni kut (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni korištenjem modela prikazanog na slici 4.31.).



Slika 4.31. Ekvivalentni električni krugovi korišteni za modeliranje a) nezaštićenog i b) zaštićenog cinka.

EIS spektri nezaštićenog cinka modelirani su korištenjem električnog ekvivalentnog kruga s tri vremenske konstante prikazanog na slici 4.31a. Područje visokih frekvencije spektra kod nezaštićenog uzorka opisano je s parom $R_{cp} - Q_{cp}$, gdje R_{cp} odgovara otporu sloja korozijskih produkata, a Q_{cp} je konstantno fazni element povezan s kapacitetom sloja korozijskih produkata. Par $R_{ct} - Q_{dl}$, koji se javlja na niskim frekvencijama predstavlja

korozijsku reakciju na međufazi metal/otopina. Niskofrekventni par $R_a - L$ predstavlja otpor i induktivitet adsorbiranih međuprodukata reakcije u aktivnom otapanju. Sličan se krug koristi i za modeliranje zaštićenog cinka gdje visokofrekventni par predstavlja otpor filma fosfonske kiseline, R_f , i njegov kapacitet, Q_f (slika 4.31.b).

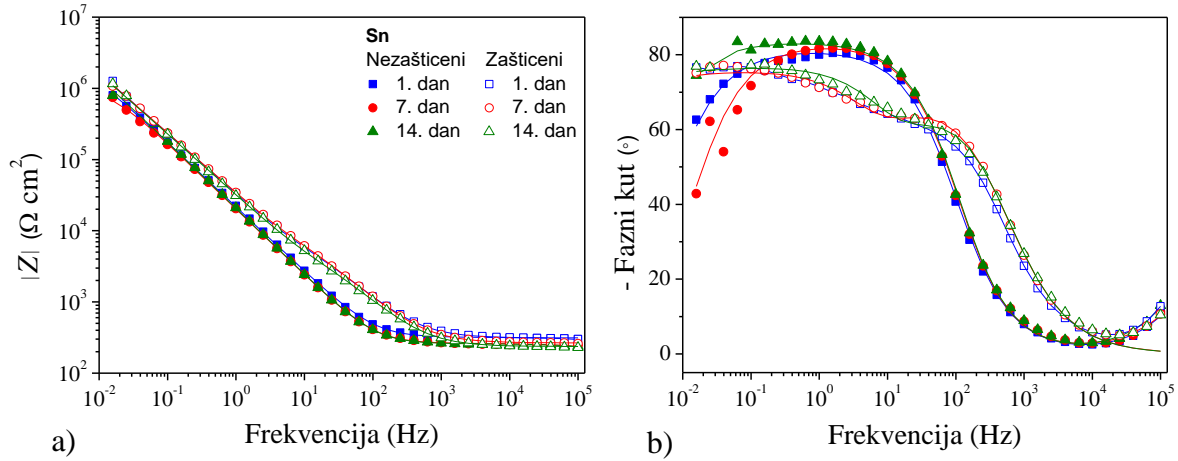
Iz tablice 4.11. može se vidjeti da je prvi dan otpor prijenosu naboja kod zaštićenog uzorka bio puno veći nego kod nezaštićenog uzorka, ali su sljedećeg dana ove vrijednosti značajno smanjene. Otapanje cinka usporeno je adsorbiranim filmom fosfonske kiseline koji se s vremenom desorbirao. Ipak, značajno niže vrijednosti kapaciteta dvosloja kod zaštićenog uzorka u usporedbi s nezaštićenim pokazuju da je došlo samo do djelomične desorpcije. Također je golim okom bilo vidljivo da korozijski produkti samo djelomično prekrivaju zaštićenu površinu cinka, dok je nezaštićena površina u potpunosti bila prekrivena korozijskim produktima.

Tablica 4.11. Vrijednosti impedancijskih parametara nezaštićenog i zaštićenog uzorka cinka dobivene modeliranjem eksperimentalnih podataka korištenjem ekvivalentnih električnih krugova prikazanih na slici 4.31.

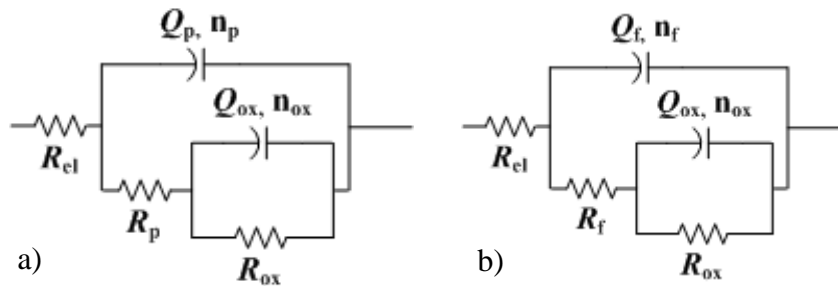
| Zn nezaštićeni | R_{cp} ($k\Omega$ cm^2) | Q_{cp} ($\mu S s^n$ cm^{-2}) | n_{cp} | R_{ct} ($k\Omega$ cm^2) | Q_{dl} ($\mu S s^n$ cm^{-2}) | n_{dl} | R_a ($k\Omega$ cm^2) | L ($kH \cdot cm^2$) |
|---------------------------|-------------------------------------|--|----------|-------------------------------------|--|----------|----------------------------------|----------------------------|
| 1. dan | 0,26 | 0,01 | 0,83 | 0,74 | 38 | 0,75 | 4,91 | 0,73 |
| 2. dan | 0,28 | 0,06 | 0,72 | 2,72 | 405 | 0,76 | 4,05 | 10,26 |
| Zn zaštićeni | R_f ($k\Omega$ cm^2) | Q_f ($\mu S s^n$ cm^{-2}) | n_f | R_{ct} ($k\Omega$ cm^2) | Q_{dl} ($\mu S s^n$ cm^{-2}) | n_{dl} | R_a ($k\Omega$ cm^2) | L ($kH \cdot cm^2$) |
| 1. dan | 0,25 | 0,01 | 0,87 | 24,47 | 3,45 | 0,80 | 6,81 | 71 |
| 2. dan | 0,26 | 0,18 | 0,65 | 2,98 | 130 | 0,66 | 2,23 | 24 |

4.3.2.2. Kositar

Za razliku od cinka, kositar je vrlo otporan na koroziju u umjetnoj kiselj kiši, kao što se može vidjeti iz EIS spektara prikazanih na slici 4.32.



Slika 4.32. EIS – Bodeov prikaz za nezaštićeni i zaštićeni uzorak kositra prvi dan, nakon tjedan dana i nakon dva tjedna izlaganja umjetnoj kiselj kiši: a) modul impedancije i b) fazni kut (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni korištenjem modela prikazanih na slici 4.33.).



Slika 4.33. Ekvivalentni električni krugovi korišteni za modeliranje impedancijskih spektara a) nezaštićenog i b) zaštićenog kositra.

Graf faznog kuta za nezaštićeni kositar pokazuje široki maksimum oko -80° što je tipično za metale prekrivene pasivnim slojem. Graf modula impedancije pokazuje više vrijednosti za zaštićeni uzorak i samo male promjene impedancije tijekom vremena. Ovo potvrđuje da je COOH-PA poboljšala otpornost kositra na koroziju stvaranjem stabilnog filma na njegovoj površini. Iako na grafu faznog kuta nezaštićenog uzorka nisu jasno vidljiva 2 maksimuma, za modeliranje dobivenih spektara bilo je potrebno koristiti ekvivalentni električni krug s dvije vremenske konstante. Za nezaštićeni uzorak vremenska konstanta ($R_p - Q_p$) u području visokih frekvencija povezana je s poroznim vanjskim dijelom oksidnog sloja dok je druga

vremenska konstanta ($R_{ox} - Q_{ox}$) u niskofrekventnom području povezana s unutarnjim kompaktnim dijelom oksidnog sloja.²¹² Kao što se može vidjeti iz vrijednosti otpora u tablici 4.12., vanjski oksidni sloj pruža puno manju zaštitu zbog svoje poroznosti, dok unutarnji oksidni sloj pruža dobru zaštitu od korozije.

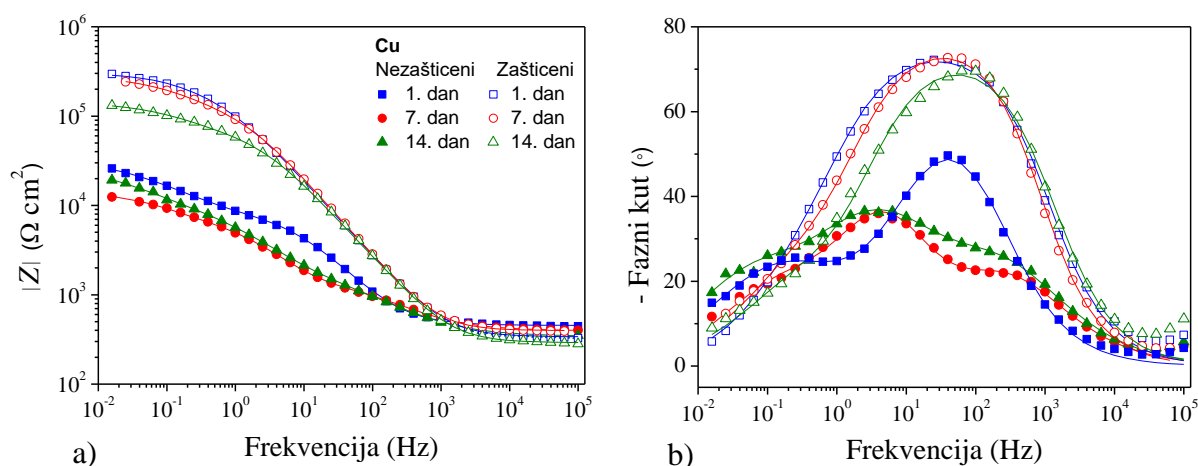
Tablica 4.12. Vrijednosti impedancijskih parametara nezaštićenog i zaštićenog uzorka kositra dobivene modeliranjem eksperimentalnih podataka korištenjem ekvivalentnih električnih krugova prikazanih na slici 4.33.

| Sn nezaštićeni | R_p ($k\Omega\text{ cm}^2$) | Q_p ($\mu\text{S s}^n\text{ cm}^{-2}$) | n_p | R_{ox} ($M\Omega\text{ cm}^2$) | Q_{ox} ($\mu\text{S s}^n\text{ cm}^{-2}$) | n_{ox} |
|-----------------------|------------------------------------|---|-------|---------------------------------------|--|----------|
| 1. dan | 0,32 | 0,01 | 0,81 | 2,30 | 8,68 | 0,91 |
| Nakon 1 tjedna | 0,26 | 0,05 | 0,73 | 1,08 | 8,95 | 0,93 |
| Nakon 2 tjedna | 0,27 | 0,02 | 0,80 | 6,00 | 8,79 | 0,93 |
| Sn zaštićeni | R_f ($k\Omega\text{ cm}^2$) | Q_f ($\mu\text{S s}^n\text{ cm}^{-2}$) | n_f | R_{ox} ($M\Omega\text{ cm}^2$) | Q_{ox} ($\mu\text{S s}^n\text{ cm}^{-2}$) | n_{ox} |
| 1. dan | 15 | 4,21 | 0,84 | 21 | 2,11 | 0,89 |
| Nakon 1 tjedna | 18 | 4,34 | 0,83 | 49 | 1,97 | 0,87 |
| Nakon 2 tjedna | 10 | 4,54 | 0,84 | 52 | 1,98 | 0,90 |

U slučaju zaštićenog kositra, prva vremenska konstanta ($R_f - Q_f$) koja se uočava u području srednjih frekvencija odgovara filmu fosfonske kiseline, dok druga vremenska konstanta ($R_{ox} - Q_{ox}$) u području niskih frekvencija odgovara oksidnom sloju. Otpornost oksidnog sloja bila je značajno veća za zaštićene uzorke što ukazuje na vezanje COOH-PA na površinu kositra. Tijekom prvog tjedna izlaganja zaštićenog kositra otopini kisele kiše primijećeno je povećanje otpornosti filma fosfonske kiseline i oksidnog filma. Te su vrijednosti ostale vrlo visoke tijekom izlaganja korozivnom mediju što potvrđuje stabilnost COOH-PA zaštitnog filma. Povećanje R_f i R_{ox} može se povezati s prethodno razmatranim promjenama FTIR spektra u vremenu, što ukazuje na stvaranje karboksilata i fosfonata. Stvaranje ovih kompleksa ima stabilizirajući učinak na film fosfonske kiseline.

4.3.2.3. Bakar

EIS spektar bakra (slika 4.34.) također pokazuje značajne razlike u vrijednostima impedancije između nezaštićenih i zaštićenih uzoraka potvrđujući zaštitna svojstva COOH-PA.



Slika 4.34. EIS – Bodeov prikaz za nezaštićeni i zaštićeni uzorak bakra prvi dan, nakon tjedan dana i nakon dva tjedna izlaganja umjetnoj kiseloj kiši: a) modul impedancije i b) fazni kut (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni korištenjem modela prikazanih na slici 4.19. i 4.24.a).

Iako su se vrijednosti modula impedancije zaštićenih uzoraka s vremenom smanjivale, čak i nakon dva tjedna uranjanja bile su gotovo jedan red veličine veće nego kod nezaštićenih uzoraka (tablica 4.13.).

Za analizu EIS spektra za nezaštićenog bakra korišten je ekvivalentni električni krug s dvije vremenske konstante (slika 4.19.a) za prvi dan uranjanja i s tri vremenske konstante (slika 4.19.b) nakon tjedan dana uranjanja. Pojava treće vremenske konstante pripisuje se stvaranju produkata korozije na površini bakra.³⁷ Prva vremenska konstanta ($R_{ox} - Q_{ox}$) koja se uočava na visokim frekvencijama povezana je s otporom i kapacitetom oksidnog sloja. Druga vremenska konstanta ($R_{ct} - Q_{dl}$) povezana je s otporom prijenosa naboja i kapacitetom dvosloja. Treća vremenska konstanta ($R_{cp} - Q_{cp}$), uočena nakon jednog tjedna uranjanja u korozivni medij, odgovara otporu i kapacitetu sloja korozivskih produkata.³⁷

Tablica 4.13. Vrijednosti impedancijskih parametara nezaštićenog i zaštićenog uzorka bakra dobivene modeliranjem eksperimentalnih podataka korištenjem ekvivalentnog električnog kruga prikazanog na slici 4.19. i 4.24.a.

| Cu nezaštićeni | R_{ox} ($k\Omega$ cm^2) | Q_{ox} ($\mu S s^n$ cm^{-2}) | n_{ox} | R_{ct} ($k\Omega$ cm^2) | Q_{dl} ($\mu S s^n$ cm^{-2}) | n_{dl} | R_{cp} ($k\Omega$ cm^2) | Q_{cp} ($\mu S s^n$ cm^{-2}) | n_{cp} |
|---------------------------|-------------------------------------|--|----------|-------------------------------------|--|----------|-------------------------------------|--|----------|
| 1. dan | 7.29 | 6.25 | 0.81 | 23.2 | 88.3 | 0.64 | - | - | - |
| Nakon 1 tjedna | 1.12 | 12.60 | 0.68 | 5.57 | 21.0 | 0.83 | 7.23 | 237 | 0.70 |
| Nakon 2 tjedna | 1.57 | 17.15 | 0.64 | 9.34 | 25.1 | 0.70 | 15.81 | 183 | 0.66 |
| Cu zaštićeni | R_f ($k\Omega$ cm^2) | Q_f ($\mu S s^n$ cm^{-2}) | n_f | R_{ct} ($k\Omega$ cm^2) | Q_{dl} ($\mu S s^n$ cm^{-2}) | n_{dl} | | | |
| 1. dan | 180 | 1.54 | 0.85 | 120 | 7.62 | 0.68 | | | |
| Nakon 1 tjedna | 121 | 1.29 | 0.88 | 159 | 7.76 | 0.65 | | | |
| Nakon 2 tjedna | 65 | 1.67 | 0.84 | 78 | 15.7 | 0.65 | | | |

EIS spektri zaštićenog bakra modelirani su ekvivalentnim električnim krugom s dvije vremenske konstante (slika 4.24.a). Prva vremenska konstanta ($R_f - Q_f$) odgovara otporu filma i njegovom kapacitetu. Druga vremenska konstanta ista je kao i za nezaštićeni uzorak. Dobiveni EIS parametri pokazuju znatno veće vrijednosti otpora filma fosfonske kiseline (R_f) u usporedbi s otporom oksidnog sloja (R_{ox}) nezaštićenog uzorka, kao i značajno veće vrijednosti otpora prijenosa naboja u prisutnosti filma fosfonske kiseline. S vremenom izlaganja korozivnom mediju otpor filma se smanjuje dok je otpor prijenosu naboja zaštićenih uzoraka porastao, a potom pao na vrijednost nižu od početne. To ukazuje na postepeno otapanje COOH-PA filma. Unatoč smanjenju otpora filma, njegov zaštitni učinak je i dalje značajan jer ni nakon 2 tjedna izlaganja otopini kisele kiše nisu nastali korozijski produkti.

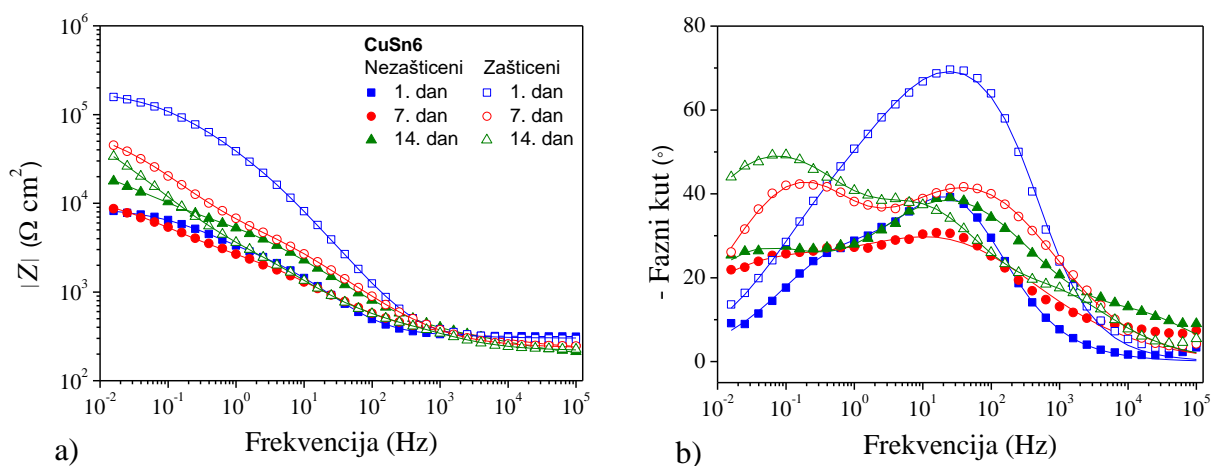
4.3.2.4. CuSn12

EIS spektri CuSn12 bronce prikazani su u poglavlju 4.2.6. S obzirom da se ovaj dio rada bavi utjecajem sastava metalne podloge na vezanje i stabilnost filmova fosfonske kiseline, rezultati dobiveni na ovoj bronci također su relevantni i u ovom dijelu rada.

Nakon nekoliko dana na površini nezaštićenih uzoraka stvorili su se korozijski produkti dok je kod zaštićenih film fosfonske kiseline uspješno zaštitio površinu od korozije. Nakon tjedan dana dolazi do transformacije filma u vanjski porozni sloj i unutarnji kompaktni sloj koji pruža veću zaštitu.⁸² Transformacija filma praćena je povećanjem otpora prijenosu naboja. Nakon dva tjedna opaža se smanjenje otpora vanjskog filma i samo malo smanjenje otpora prijenosu naboja. Kada se uzme u obzir da se početni i završni FTIR spektar razlikuju samo u karboksilatnom području, jasno je da unutarnji fosfonatni sloj ostaje čvrsto vezan za površinu bronce, dok se u vanjskim slojevima odvija stvaranje karboksilata i otapanje filma.

4.3.2.5. CuSn6

Ispitivanja na CuSn6 bronci također pokazuju mnogo veće vrijednosti modula impedancije za zaštićene uzorke u odnosu na nezaštićene (slika 4.32.).



Slika 4.35. EIS – Bodeov prikaz za nezaštićeni i zaštićeni uzorak CuSn6 prvi dan, nakon tjedan dana i nakon dva tjedna izlaganja umjetnoj kiseloj kiši: a) modul impedancije i b) fazni kut (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni korištenjem modela prikazanih na slici 4.19. i 4.24.).

Tablica 4.14. Vrijednosti impedancijskih parametara nezaštićenog i zaštićenog uzorka CuSn6 bronce dobivene modeliranjem eksperimentalnih podataka korištenjem ekvivalentnih električnih krugova prikazanih na slici 4.19 i 4.24.

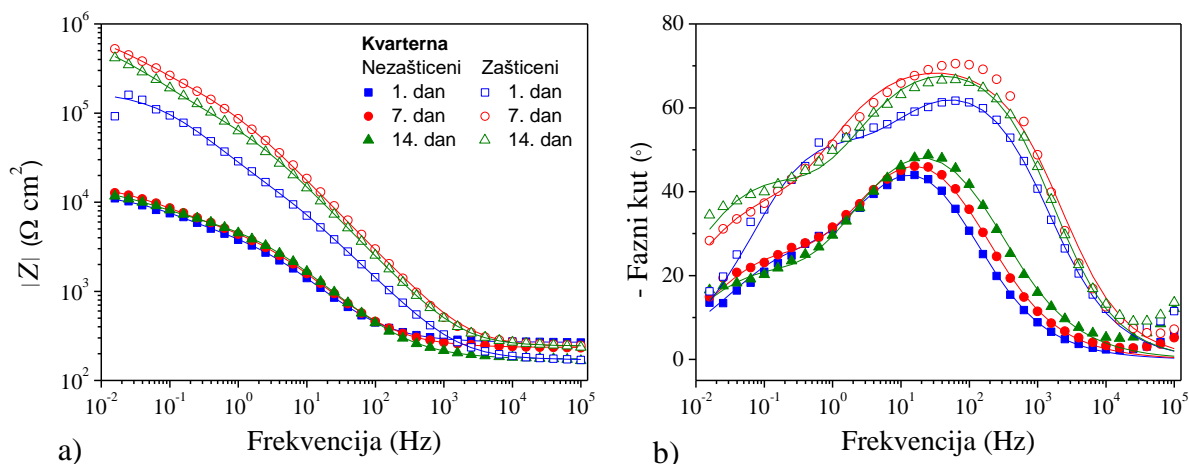
| CuSn6 nezaštićeni | R_{ox} ($k\Omega$ cm^2) | Q_{ox} ($\mu S s^n$ cm^{-2}) | n_{ox} | R_{ct} ($k\Omega$ cm^2) | Q_{dl} ($\mu S s^n$ cm^{-2}) | n_{dl} | R_{cp} ($k\Omega$ cm^2) | Q_{cp} ($\mu S s^n$ cm^{-2}) | n_{cp} |
|------------------------------|--------------------------------------|---|-----------|--------------------------------------|---|-----------|-------------------------------------|--|----------|
| 1. dan | 2,42 | 23,82 | 0,77 | 6,23 | 142 | 0,63 | - | - | - |
| Nakon 1 tjedna | 0,12 | 1,95 | 0,76 | 2,56 | 49 | 0,63 | 10,24 | 263 | 0,60 |
| Nakon 2 tjedna | 0,15 | 2,06 | 0,72 | 7,48 | 31 | 0,60 | 26,53 | 190 | 0,62 |
| CuSn6 zaštićeni | $R_{f,o}$ ($k\Omega$ cm^2) | $Q_{f,o}$ ($\mu S s^n$ cm^{-2}) | $n_{f,o}$ | $R_{f,i}$ ($k\Omega$ cm^2) | $Q_{f,i}$ ($\mu S s^n$ cm^{-2}) | $n_{f,i}$ | R_{ct} ($k\Omega$ cm^2) | Q_{ct} ($\mu S s^n$ cm^{-2}) | n_{dl} |
| 1. dan | - | - | - | 54,18 | 3,39 | 0,86 | 122 | 10 | 0,70 |
| Nakon 1 tjedna | - | - | - | 11,15 | 15,38 | 0,62 | 100 | 29 | 0,71 |
| Nakon 2 tjedna | 0,40 | 4,51 | 0,71 | 7,47 | 32,63 | 0,64 | 162 | 46 | 0,70 |

EIS spektri nezaštićene CuSn6 bronce za prvi dan modelirani su ekvivalentnim električnim krugom s dvije vremenske konstante (slika 4.19.a), ali nakon tjedan dana na površini su se pojavili produkti korozije pa je korišten ekvivalentni električni krug s tri vremenske konstante (slika 4.19.b). Elementi ekvivalentnog kruga isti su kao što je opisano za nezaštićeni bakar.

Prva dva tjedna EIS podaci za zaštićenu CuSn6 bronzcu modelirani su pomoću ekvivalentnog električnog kruga s dvije vremenske konstante (slika 4.24.a) prethodno opisane. Nakon dva tjedna primijećuje se treća vremenska konstanta, koja ukazuje na transformaciju fosfonskog filma u vanjski porozni sloj i unutarnji kompaktni sloj koji ima veći zaštitni učinak, isto kao što se dogodilo s filmom na CuSn12 bronci. Iako se otpor unutarnjeg filma smanjio tijekom dva tjedna, otpor prijenosu naboja se povećao te je mnogo veći od otpora prijenosu naboja nezaštićene CuSn6 bronce (tablica 4.14.).

4.3.2.6. Kvarterna bronca

EIS mjerenja na kvarternoj bronci (slika 4.36.) pokazuju znatno veće vrijednosti modula impedancije zaštićenih uzoraka u usporedbi s nezaštićenim uzorcima.



Slika 4.36. EIS – Bodeov prikaz za nezaštićeni i zaštićeni uzorak CuSn6 prvi dan, nakon tjedan dana i nakon dva tjedna izlaganja umjetnoj kiseloj kiši: a) modul impedancije i b) fazni kut (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni korištenjem modela prikazanih na slici 4.19.a i 4.24.a).

Osim toga, modul impedancije zaštićene kvarterne bronce povećao se nakon tjedan dana, ali se fazni kut samo neznatno promijenio, u usporedbi s CuSn6 i CuSn12 broncom gdje se fazni kut značajno promijenio. Studije koje su proveli Chiavari i Bernardi^{192,194,195} na sličnim kvarternim broncam pokazale su da dolazi do otapanje reaktivnih vrsta u leguri (Cu i Zn), što uzrokuje površinsko obogaćivanje kositrom budući da on stvara netopljive spojeve. Na taj se način povećala stabilnost supstrata, dok otopljeni ioni vjerojatno stvaraju komplekse s COOH-PA koji stabiliziraju fosfonski film na površini. Nastajanje kompleksa bakra i cinka mogli bi biti razlog povećane otpornosti filma, R_f , zaštićene kvarterne bronce nakon tjedan dana (tablica 4.15.). Ovi kompleksi vidljivi su kao karboksilati i fosfonati u FTIR spektru.

EIS spektri kvarterne bronce modelirani su korištenjem ekvivalentnog električnog kruga s dvije vremenske konstante (slika 4.19.a i 4.24.a). U tablici 4.19. vidi se znatno veći otpor prijenosu naboja, R_{ct} , kod uzorka zaštićenog filmom COOH-PA što je pokazatelj učinkovite inhibicije korozije u prisutnosti filma na površini.

Tablica 4.15. Vrijednosti impedancijskih parametara nezaštićenog i zaštićenog uzorka kvarterne bronce dobivene modeliranjem eksperimentalnih podataka korištenjem ekvivalentnih električnih krugova prikazanih na slici 4.19.a i 4.24.a.

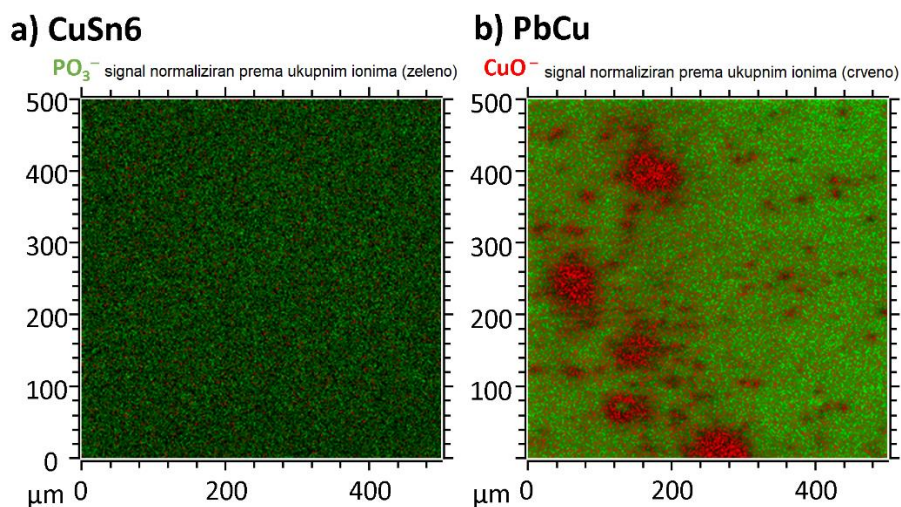
| Kvarterna nezaštićena | R_{ox} ($k\Omega\text{ cm}^2$) | Q_{ox} ($\mu\text{S s}^n\text{ cm}^{-2}$) | n_{ox} | R_{ct} ($k\Omega\text{ cm}^2$) | Q_{dl} ($\mu\text{S s}^n\text{ cm}^{-2}$) | n_{dl} |
|----------------------------------|---------------------------------------|--|----------|---------------------------------------|--|----------|
| 1. dan | 4.61 | 34.40 | 0.73 | 7.80 | 211 | 0.65 |
| Nakon 1 tjedna | 5.80 | 31.43 | 0.72 | 10.52 | 222 | 0.66 |
| Nakon 2 tjedna | 6.29 | 30.38 | 0.71 | 9.22 | 318 | 0.65 |

| Kvarterna zaštićena | R_f ($k\Omega\text{ cm}^2$) | Q_f ($\mu\text{S s}^n\text{ cm}^{-2}$) | n_f | R_{ct} ($k\Omega\text{ cm}^2$) | Q_{dl} ($\mu\text{S s}^n\text{ cm}^{-2}$) | n_{dl} |
|--------------------------------|------------------------------------|---|-------|---------------------------------------|--|----------|
| 1. dan | 24.68 | 4.74 | 0.78 | 151 | 6.57 | 0.70 |
| Nakon 1 tjedna | 196.6 | 2.02 | 0.80 | 751 | 5.96 | 0.63 |
| Nakon 2 tjedna | 94.5 | 2.22 | 0.81 | 734 | 6.63 | 0.64 |

Iako se R_f vrijednosti smanjuju u vremenu za sve zaštićene uzorke, osim kvarterne bronce, otpor prijenosu naboja, R_{ct} , puno je veći za sve zaštićene uzorke u odnosu na nezaštićene. To implicira da fosfonski film značajno doprinosi korozivskoj zaštiti ispitivanih metala stvarajući barijeru agresivnim ionima prema površini metala te usporavajući otapanje supstrata.

4.3.3. TOF-SIMS

Kako bi se analizirala raspodjela molekula na površini, korištena je TOF-SIMS metoda. Rezultati na CuSn6 i kvarternoj bronci prikazani su na slici 4.37.



Slika 4.37. ToF-SIMS prikaz negativnih iona koji predstavlja raspodjelu 16-fosfonoheksadekanske kiseline (signal PO_3^-) i bakrenih oksida (signal CuO^-) za a) CuSn_6 i b) kvaternarnu broncu.

Slika 4.37. prikazuje ToF-SIMS slike negativnih iona za zaštićene uzorke CuSn_6 i kvarterne bronce. Među proučavanim broncima, film fosfonske kiseline inicijalno je pokazao najveću učinkovitost zaštite na CuSn_6 bronci, a najmanju na kvaturnoj bronci. Nakon dva tjedna uranjanja u otopinu kisele kiše ovaj se trend promijenio. Signal za PO_3^- na m/z 78,96 predstavlja fragment koji potječe iz COOH-PA, a signal za CuO^- na m/z 78,92 potječe iz bakrenih oksida (supstrata). Slika 4.37.a pokazuje da je COOH-PA ravnomjerno raspoređena po cijeloj površini CuSn_6 , dok su na površini kvarterne bronce ostali dijelovi površine na koje se nije vezala kiselina (slika 4.37.b). To može objasniti inicijalno nižu korozivnu otpornost zaštićenih uzoraka kvarterne bronce u odnosu u usporedbi sa zaštićenim uzorcima CuSn_6 bronce. Nakon dva tjedna uronjenosti u otopinu kisele kiše film na kvaturnoj bronci pokazao je najveću učinkovitost u odnosu na ostalim broncima, dok je na CuSn_6 pokazao najmanju učinkovitost. Iako film na kvarternoj bronci nije homogeno raspoređen po cijeloj površini, vjerojatno dolazi do reorganizacije molekula nakon uranjanja u otopinu kisele kiše, što rezultira većom otpornošću na koroziju.

Dobiveni rezultati pokazuju da 16-fosfonoheksadekanska kiselina stvara zaštitne filmove na svim proučavanim podlogama, ali njihova stabilnost i trajnost ovise o korozivnoj stabilnosti supstrata i interakcijama molekula unutar i između slojeva. Podloge koje su manje otporne na koroziju zaštićene su u kraćem periodu jer otapanje podloge dovodi do otapanja zaštitnog filma. To se naročito odnosi na cink dok je za bakar i CuSn_6 broncu pad vrijednosti R_{ct} znatno manji, što znači da je odvajanje zaštitnog filma s površine manje intenzivno. S druge strane, nezaštićeni kositar vrlo je otporan na koroziju, kao i film koji se formira na njemu. Najviša razina zaštite od korozije i stabilnost COOH-PA filmova uočena je na kvaturnoj bronci. To je djelomično povezano s poboljšanom otpornošću supstrata na koroziju zbog otapanja reaktivnijih elemenata s površine. S druge strane, FTIR spektri pokazuju stvaranje karboksilata i fosfonata tijekom vremena, što se objašnjava stvaranjem kompleksa između otopljenih metalnih iona i kiselinskih skupina COOH-PA. EIS mjerenja pokazuju da nastali kompleksi stabiliziraju zaštitne filmove, a to se primjećuje kao povećanje R_f nakon jednog tjedna. Na supstratima otpornim na koroziju ovaj je učinak ostao kroz vrijeme te se povećao i R_{ct} , dok je na manje stabilnim supstratima opaženo smanjenje R_{ct} i R_f nakon dva tjedna uranjanja u otopinu kisele kiše.

4.4. Poboljšanje zaštitnih svojstava organskih premaza na čistoj bronci fosfonskim kiselinama

Zaštita metalne kulturne baštine izložene vanjskom okolišu u urbanim atmosferama predstavlja poseban izazov. Zbog vanjskih uvjeta kao što su padaline koje su kiselije zbog onečišćivača prisutnih u atmosferi, sunčevog zračenja, velikih promjenama u godišnjim temperaturama i sl., zaštita koja se najčešće koristi u praksi ima relativno kratak vijek trajanja te ju je potrebno učestalo nanositi. Kako bi se povećala učinkovitost zaštite i produljio vijek trajanja premaza, ispitan je utjecaj predtretmana samoorganizirajućim filmovima fosfonskih kiselina. Ispitane su 16-fosfonoheksadekanska kiselina i 12-aminododecilsfosfonska u kombinaciji s akrilatnim premazima Paraloid B72, Paraloid B44 te odabranim poliuretanskim premazom. U ovakvom načinu primjene fosfonske kiseline bi trebale imati ulogu inhibitora korozije i promotora adhezije premaza. U literaturi već postoje radovi gdje se pokušavalo poboljšati zaštitna Paraloida B72. Ntelia i sur.²¹³ ispitivali su navedeni premaz u kombinaciji sa SiO₂ na mjestu kako bi se dobio superhidrofobni premaz, ali rezultati nisu bili zadovoljavajući zbog promjene boje metalnog supstrata. Cano i sur.²¹⁴ su pak dodali komercijalni inhibitor u Paraloid B72 za zaštitu čeličnih artefakata, ali zaštitna svojstva bila su lošija s inhibitorom nego bez njega.

Nakon formiranja samoorganiziranog filma metodom uranjanja nastaju multislojne strukture. S obzirom da je samo prvi sloj kemisorbiran na površinu bronce, a gornji slojevi međusobno su vezani znatno slabijim vezama, ispitale su se različite metode uklanjanja slabije vezanih gornjih slojeva kako ne bi došlo do smanjenja adhezije i propadanja premaza. Metoda uklanjanja filma brisanjem etanolom pokazala se kao najuspješnija te je ona korištena za uklanjanje gornjih slojeva filma.

Za ispitivanje utjecaja filma fosfonskih kiselina na zaštitna svojstva premaza provedena su elektrokemijska mjerenja u umjetnoj kiselj kiši u trajanju od tri tjedna, a također je dio uzoraka bio izložen i vanjskoj atmosferi. Laboratorijsko testiranje premaza može biti korisno kako bi se utvrdilo koji premazi nisu pogodni za upotrebu te kako bi se napravila usporedba premaza u specifičnim uvjetima. Premazi ocijenjeni kao dobri u laboratorijskim uvjetima ne moraju nužno pokazati dobra zaštitna svojstva u realnim uvjetima s obzirom da je vrlo teško uključiti sve parametre kojima će premaz biti izložen u vanjskom okolišu. Unatoč tome, laboratorijska testiranja mogu biti dobra indikacija njegova ponašanja u vanjskim uvjetima.

4.4.1. Dobivanje monosloja fosfonske kiseline

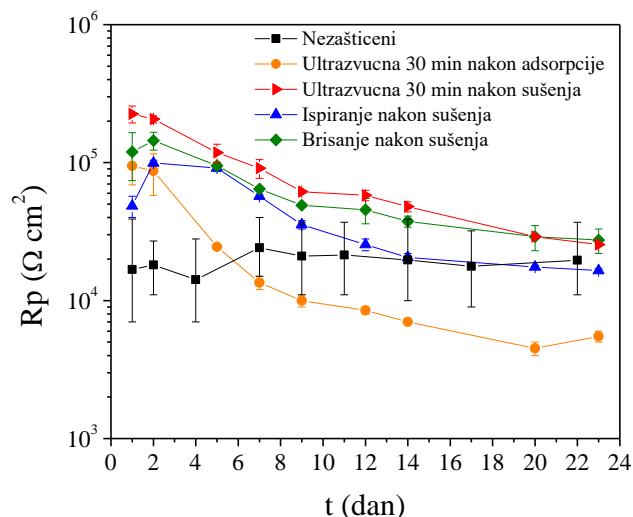
Da bi fosfonska kiselina mogla služiti kao poboljšivač adhezije, potrebno je da bude formiran samo jedan sloj s obzirom da je samo prvi sloj kemisorbiran na površinu, a veze u gornjim slojevima filma znatno su slabijeg intenziteta. Za dobivanje monosloja ispitano je uranjanje uzoraka u etanol i stavljanje u ultrazvučnu kupelj na pola sata neposredno nakon postupka adsorpcije ili nakon postupka sušenja. Zatim je ispitano i ispiranje uzoraka pod mlazom etanola i brisanje gornjih slojeva filma rižinim listićima za brisanje leća koji su bili natopljeni etanolom. Nakon uklanjanja gornjih slojeva filma, uzorci su se sušili u peći na 80 °C. Kod uzoraka koji su neposredno nakon adsorpcije stavljeni u ultrazvučnu kupelj na pola sata sušenje je trajalo pet sati. Kod ostala tri pristupa sušenje nakon uklanjanja gornjih slojeva filma trajalo samo pola sata s obzirom da su prije provedenog postupka uzorci već sušeni pet sati na povišenoj temperaturi.

Tablica 4.16. Postupci uklanjanja gornjih slojeva filma fosfonske kiseline.

| | 1. korak | 2. korak | 3. korak | 4. korak | 5. korak |
|---------------------------------------|--|--|---|--|---------------------------------------|
| Ultrazvučna kupelj 1. postupak | Oksidacija 24 sata na 80 °C | Adsorpcija 20 sati na 40 °C | 30 min. u etanolu u ultrazvučnoj kupelji | Sušenje 5 sati na 80 °C | / |
| Ultrazvučna kupelj 2. postupak | | | Sušenje 5 sati na 80 °C | 30 min. u etanolu u ultrazvučnoj kupelji | Sušenje 30 min. na 80 °C |
| Ispiranje | | | | Ispiranje pod mlazom etanola 10 sekundi | |
| Brisanje | | | | Brisanje maramicama natopljenim etanolom | |

Iako je za poboljšanje adhezije premaza i njegovih zaštitnih svojstava najvažnije početno stanje filma s obzirom da se premaz nanosi na film koji se ne izlaže prethodno korozivnom mediju, praćenje polarizacijskog otpora u vremenu može dati informaciju o samoj stabilnosti filma koja pak, kao što je pokazano u prethodnim poglavljima, u korelaciji s njegovom uređenošću, kompaktnošću i jakosti vezanja na površinu bronce. Poželjno je da film bude uređen i ravnomjerno raspoređen po površini prije nanošenja premaza s obzirom da

nakon njegova nanošenja teško može doći do reorganizacije molekula u uređenije strukture. U prethodnom dijelu ovog rada objašnjeno je da prilikom uranjanja uzoraka zaštićenih filmovima organskih kiselina u elektrolit dolazi do njihove reorganizacije.^{82,100}

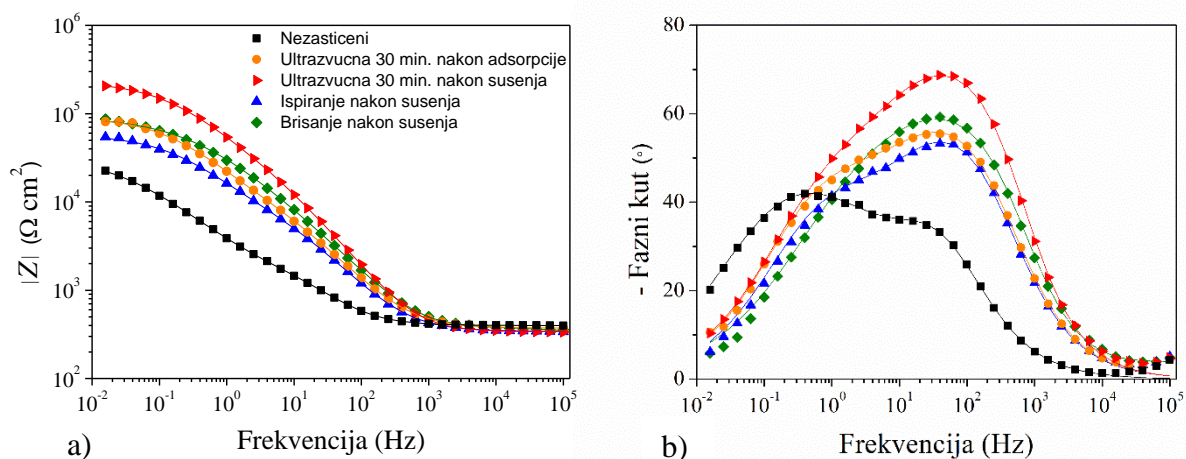


Slika 4.38. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu u umjetnoj kiseloj kiši za nezaštićene uzorke CuSn12 bronce i uzorke zaštićene filmovima COOH-PA kod kojih je proveden postupak uklanjanja gornjih slojeva filma.

Na slici 4.38. prikazani su polarizacijski otpori u vremenu za različito pripremljene filmove fosfonske kiseline. Najslabija zaštitna svojstva u vremenu ima film koji je bio u ultrazvučnoj kupelji u trajanju od 30 minuta neposredno nakon postupka adsorpcije. Iako mu je početni otpor veći od otpora nezaštićenog uzorka, nakon tjedan dana R_p mu je manji nego kod nezaštićenog uzorka. Korištenjem ultrazvučne kupelji nakon koraka sušenja dobiveni su najbolji rezultati u vremenu. Ovo ukazuje na važnost koraka sušenja prije bilo kakvog uklanjanja gornjih slojeva filma s obzirom da se sušenjem pospješuje kemisorpcija molekula na površinu te se dobivaju stabilniji filmovi.^{63,72,103,156}

Ispiranjem su također dobiveni filmovi lošijih zaštitnih svojstava. S obzirom da je film kontinuirano izložen mlazu etanola u trajanju od deset sekundi, moguće je da dolazi do nejednolikog otapanja filma zbog čega nastaju defekti u njegovoj strukturi. Zanimljivo je primijetiti da su brisanjem dobiveni bolji rezultati u vremenu, tj. da film ima bolja zaštitna svojstva. Može se zaključiti da su ovom metodom jednoliko uklonjeni gornji slojevi filma dok je čvrsto vezani unutarnji sloj ostao neoštećen na površini bronce.

Početne vrijednosti polarizacijskih otpora uzoraka kod kojih je proveden postupak dobivanja monosloja slične su vrijednostima uzoraka gdje su na površini formirani deblji filmovi prikazani na slici 4.17. Unatoč početno velikim vrijednostima otpora filmova kod kojih je uklonjen gornji slabije vezani sloj, za dulje izlaganje korozivnom mediju tako tanak film ipak nije dovoljan. To se može vidjeti iz pada R_p -a nakon drugog dana izlaganja otopini umjetne kisele kiše.



Slika 4.39. EIS – Bodeov prikaz za nezaštićeni uzorak CuSn12 bronce i uzorke kod kojih je proveden postupak uklanjanja gornjih slojeva samoorganizirajućeg filma fosfonske kiseline: a) modul impedancije i b) fazni kut (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni korištenjem modela prikazanih na slici 4.24.a).

Osim uređenosti filma na površini, veliku ulogu u njegovim zaštitnim svojstvima ima i njegova debljina. U prethodnom dijelu rada, ali i u radovima u literaturi, vidljivo je da deblji filmovi pokazuju bolja zaštitna svojstva.^{80,82} Kako bi se utvrdilo kojom se metodom dobivaju najtanji filmovi, korištena je metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije čiji su eksperimentalni podaci modelirani korištenjem modela s 2RQ para prikazanim na slici 4.24.a. Prvi par odnosi se na otpor i kapacitet filma, a drugi na otpor prijenosu naboja. Poznato je da se iz kapaciteta filma može odrediti njegova debljina s obzirom da su kapacitet i debljina obrnuto proporcionalni.²¹⁵ U tablici 4.17. prikazane su vrijednosti impedancije parametara uzoraka kod kojih su filmovi dobiveni različitim postupcima uklanjanja gornjih slojeva. Iz kapaciteta filma, Q_f , vidljivo je da najtanji film nastaje brisanjem jer je tu vrijednost kapaciteta najveća, a najdeblji film ostaje nakon korištenja ultrazvučne kupelji nakon koraka sušenja. Iako se brisanjem dobije najtanji film čija je vrijednost otpora, R_f , najmanja od svih ispitivanih uzoraka, najmanji ukupni otpor ima uzorak kod kojega je film ispran etanolom.

Iako nakon ispiranja ostaje deblji film koji ima veći R_f nego li film koji je brisan, R_{ct} tog uzorka je znatno niži. Ako se pogleda i značajan pad vrijednosti polarizacijskog otpora na slici koji nakon dva tjedna poprima vrijednost otpora nezaštićenog uzorka, može se zaključiti da se ispiranjem uklanja velik dio filma i možda čak nastaju defekti u prvom sloju vezanom za površinu bronce. Niske vrijednosti Q_{dl} kod uzorka koji je brisan etanolom nakon sušenja potvrđuje da fosfonska kiselina dobro prekriva brončanu površinu, iako je nastao najtanji film.

Tablica 4.17. Impedancijski parametri dobiveni usklađivanjem impedancijskih spektara s modelom ekvivalentnog električnog kruga prikazanog na slici 4.24.a. Prikazane vrijednosti odnose se na početno stanje filma.

| Uzorak | R_f ($k\Omega\text{ cm}^2$) | Q_f ($\mu\text{S s}^n\text{ cm}^{-2}$) | n_f | R_{ct} ($k\Omega\text{ cm}^2$) | Q_{dl} ($\mu\text{S s}^n\text{ cm}^{-2}$) | n_{dl} |
|--|------------------------------------|---|-------|---------------------------------------|--|----------|
| Ultrazvučna: 30 min. nakon adsorpcije | 12,86 | 4,88 | 0,79 | 80 | 9,74 | 0,64 |
| Ultrazvučna: 30 min. nakon sušenja | 32,39 | 1,91 | 0,88 | 203 | 4,34 | 0,59 |
| Ispiranje etanolom nakon sušenja | 9,55 | 5,77 | 0,79 | 48 | 15,32 | 0,65 |
| Brisanje etanolom nakon sušenja | 0,10 | 7,09 | 0,53 | 93 | 1,66 | 0,87 |

S obzirom na dobivene rezultate, kao metoda dobivanja monosloja prije nanošenja organskih premaza korištena je metoda brisanja filmova te su uzorci nakon toga stavljeni 5 minuta u ultrazvučnu kupelj radi dodatnog uklanjanja slabo vezanih molekula.

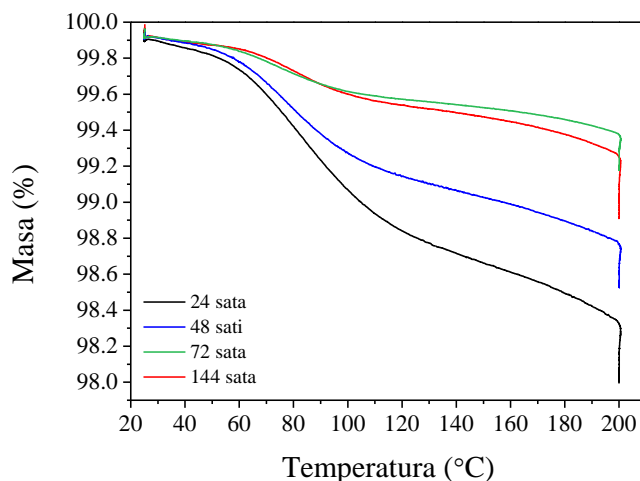
4.4.2. Poboljšanje zaštitnih svojstava organskih premaza na čistoj bronci fosfonskim kiselinama

Akrilni premazi, od kojih najčešće Paraloid B72 i Paraloid B44, koriste se za zaštitu bakra i bakrenih legura. Iako u zatvorenim prostorima u dugom vremenskom periodu zadržavaju dobra zaštitna svojstva, u uvjetima vanjske atmosfere podložni su brzom propadanju.^{27,216} Kako bi se produljio vijek trajanja navedenih premaza, ispitivani su u kombinaciji s dvije fosfonske kiseline, COOH-PA i NH₂-PA. Iako se vrlo rijetko koriste, poliuretanski premazi imaju izvrsna zaštitna svojstva i postojanost, ali njihov je problem teško

uklanjanje s površine.^{24,25} Uklanjanje takvog premaza može zahtijevati upotrebu jačih otapala koja mogu biti štetna za ljudsko zdravlje i okoliš ili pak struganje s površine što može dovesti do oštećenja iste. Poliuretanski premaz također je ispitan u kombinaciji s dvije prethodno navedene kiseline. Opis pripreme uzoraka s kombiniranim zaštitnim sustavom fosfonska kiselina / premaz dan je u poglavlju 3.1.4.

Da bi se utvrdilo vrijeme potrebno za sušenje premaza, provedena je termogravimetrijska analiza. Vrijeme sušenja uvelike ovisi o otapalu koje se koristi i temperaturi na kojoj se suši pa tako otapalo može ostati u premazu i 300 dana nakon nanošenja. Prisutnost otapala u akrilnom premazu utječe na njegova adhezivna svojstva te smanjuje temperaturu staklastog prijelaza, T_g . Ukoliko je udio otapala veći od 7% u Paraloidu B72, T_g pada ispod 10 °C dok je u slučaju 2% otapala ispod 30 °C, teoretska vrijednost je 40 °C.²¹⁷

Paraloid B72 i B44 otapani su u etil acetatu koji spada u otapala koja brzo ispravaju iz premaza, a na slici 4.40. prikazane su TG krivulje Paraloida B72 sušenog 24, 48, 72 i 144 sata na sobnoj temperaturi prije provedbe mjerenja. Oko 60 °C uočava se prva promjena mase koja odgovara početku isparavanja etil acetata. Iz grafičkog se prikaza vidi da nema značajnije razlike u sušenju premaza 72 sata i 144 sata tako da je odabrano vrijeme sušenja 72 sata.



Slika 4.40. Termogravimetrijske krivulje Paraloida B72 sušenog 24, 48, 72 i 144 sata sobnoj temperaturi.

Iako je preporuka sve korištene premaze nanositi u nekoliko slojeva, u ovom radu su premazi nanoseni samo u jednom sloju kako bi se jasnije vidio utjecaj fosfonskih kiselina na

njihova zaštitna svojstva. Deblji premaz znači veću zaštitu te bi u tom slučaju doprinos fosfonskih kiselina zaštiti bio zasjenjen debljinom premaza. U tablici 4.18. prikazane su srednje vrijednosti debljine suhog sloja premaza ispitivanih u ovom radu.

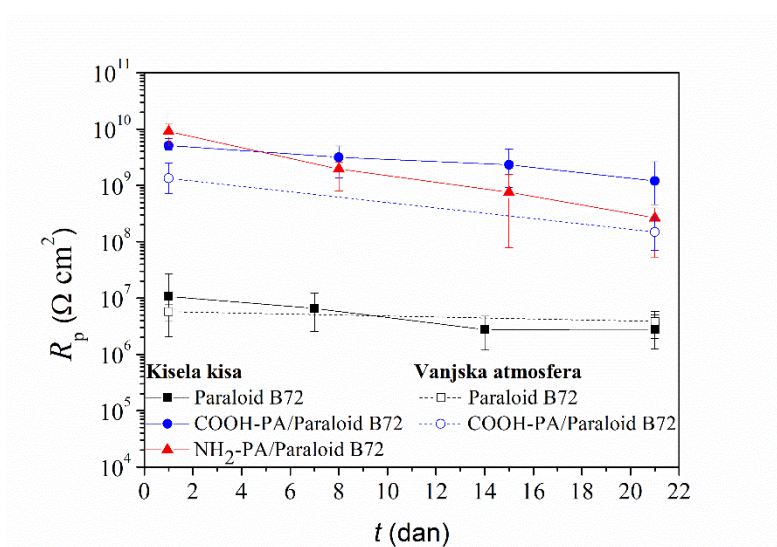
Tablica 4.18. Vrijednosti debljina suhog sloja premaza.

| Premaz | Debljina (μm) |
|--------------|----------------------------|
| Paraloid B72 | $12,10 \pm 3,57$ |
| Paraloid B44 | $12,00 \pm 4,94$ |
| Poliuretan | $20,10 \pm 3,41$ |

Kako bi se utvrdio utjecaj fosfonskih kiselina na navedene premaze kada su konstantno izloženi agresivnom okolišu provedena su elektrokemijska mjerenja na uzorcima koji su bili uronjeni u umjetnu kiselu kišu kroz tri tjedna. Paraloid B72 na čistoj bronci i bronci tretiranoj s COOH-PA također je ispitan i nakon tri tjedna izlaganja vanjskoj atmosferi grada Zagreba da bi se vidjelo kako fosfonske kiseline utječu na premaz u realnom okolišu.

4.4.2.1. Paraloid B72

Na slici 4.41. prikazane su vrijednosti polarizacijskih otpora za uzorke zaštićene Paraloidom B72 i izložene kiseloj kiši i vanjskoj atmosferi te za uzorke koji su prije nanošenja premaza tretirani s COOH-PA ili NH₂-PA.

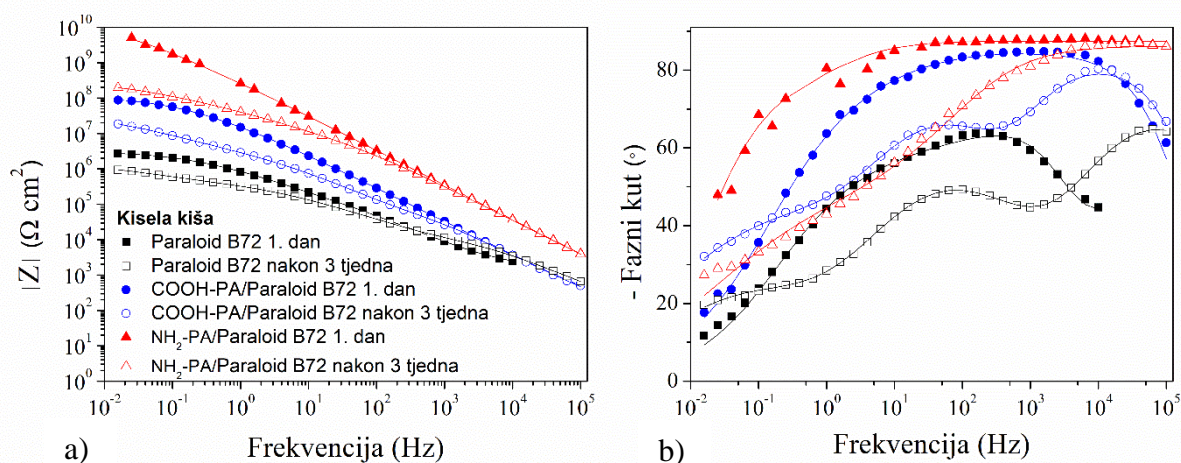


Slika 4.41. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu u umjetnoj kiselj kiši i vanjskoj atmosferi za uzorke zaštićene Paraloidom B72 sa i bez predtretmana s COOH-PA i NH₂-PA.

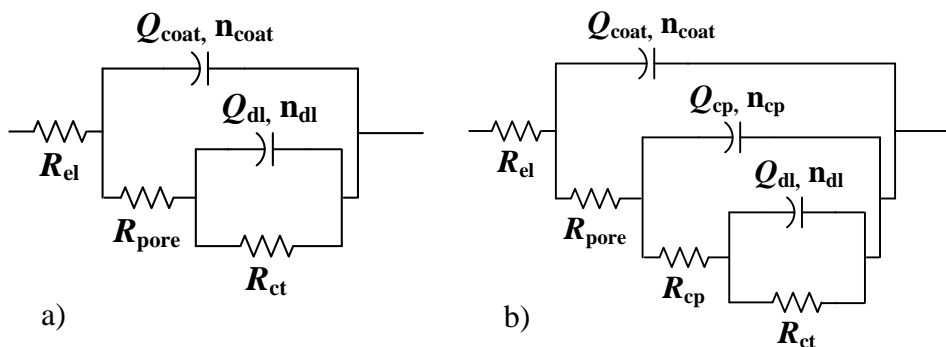
Iz grafičkog prikaza vidi se značajno poboljšanje zaštitnih svojstava ispitivanog premaza kada je bronca prije njegova nanošenja tretirana fosfonskim kiselinama. COOH-PA pokazuje povoljniji utjecaj nakon tri tjedna uronjenosti u otopinu kisele kiše u odnosu na NH₂-PA stoga je ova kiselina odabrana za ispitivanje u vanjskoj atmosferi. Iako je bilo očekivano da će početne vrijednosti polarizacijskih otpora uzoraka uronjenih u kiselu kišu i onih izloženih van biti isti, veće su vrijednosti prvih uzoraka. Za izlaganje vanjskoj atmosferi pripremljena su samo tri uzorka dok je za izlaganje u kiseloj kiši pripremljeno šest uzoraka te je bilo lakše odabrati sličnije uzorke. Vrlo je teško dobiti istu debljinu premaza na svim uzorcima. Male razlike u njegovoj debljini mogu značajno utjecati na vrijednosti otpora. Zbog toga treba uzeti u obzir da je ova početna razlika u otporima vrlo vjerojatno rezultat različite debljine premaza.

Za uzorke izložene vanjskoj atmosferi očekivano je da će otpori pasti neznatno u periodu od tri tjedna, ali ovakav trend uočava se i kod uzoraka koji su konstantno bili uronjeni u umjetnu kiselu kišu. Ovo je pokazatelj da COOH-PA značajno poboljšava zaštitna svojstva Paraloida B72, naročito kada se uspoređi s uzorcima koji nisu predtretirani fosfonskom kiselinom gdje je R_p manji za red veličine.

Kako bi se dobio bolji uvid u utjecaj fosfonskih kiselina na Paraloid B72 izložen korozivnom mediju, provedena su EIS mjerenja. Na slici 4.42. prikazani su rezultati EIS-a za uzorke koji su bili izloženi kiseloj kiši.



Slika 4.42. EIS – Bodeov prikaz za uzorak CuSn12 bronze zaštićen Paraloidom B72 sa i bez predtretmana s COOH-PA ili NH₂-PA, prvi dan i nakon tri tjedna izlaganja umjetnoj kiseloj kiši: a) modul impedancije i b) fazni kut (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni korištenjem modela prikazanih na slici 4.43.).



Slika 4.43. Ekvivalentni električni krugovi korišteni za analizu impedancijskih spektara premazom zaštićenih uzoraka.

Dobiveni rezultati za prvi dan uranjanja modelirani su ekvivalentnim električnim krugom s dvije vremenske konstante (slika 4.43.a). Prva vremenska konstanta koja se uočava na višim frekvencijama odgovara otporu pora premaza, R_{pore} , i njegovu kapacitetu, Q_{coat} . Vremenska konstantanta koja se javlja u području nižih frekvencija odgovara otporu prijenosa naboja, R_{ct} , i kapacitetu elektrokemijskog dvosloja, Q_{dl} . Za razliku od bronce tretirane s NH_2 -PA i premazom gdje je za modeliranje i nakon tri tjedna u kiselj kiši korišten ovaj model, kod uzorka zaštićenog samo premazom i uzorka zaštićenog s COOH -PA i premazom uočava se pojava trećeg maksimuma faznog kuta (slika 4.42.b). Zbog toga su nakon tri tjedna navedeni spektri usklađivani s modelom s tri vremenske konstante (slika 4.43.b) gdje se pojava trećeg maksimuma faznog kuta pripisuje otporu korozivskih produkata, R_{cp} , i njihovom kapacitetu, Q_{cp} .

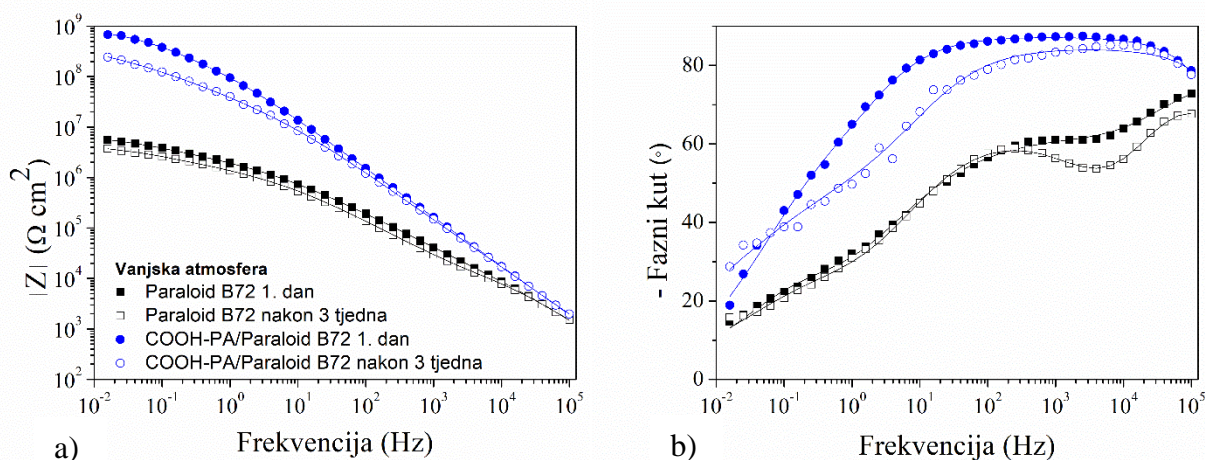
Tablica 4.19. Vrijednosti impedancijskih parametara za uzorke zaštićene Paraloidom B72 sa i bez predtretmana s COOH-PA ili NH₂-PA, dobivene usklađivanjem eksperimentalnih podataka s modelom ekvivalentnih električnih krugova prikazanih na slici 4.43.

| | R_{pore} (k Ω cm ²) | Q_{coat} (nS s ⁿ cm ⁻²) | n_{coat} | R_{cp} (k Ω cm ²) | Q_{cp} (μ S s ⁿ cm ⁻²) | n_{cp} | R_{ct} (M Ω cm ²) | Q_{dl} (μ S s ⁿ cm ⁻²) | n_{dl} |
|-------------------------|---|---|-------------------|---|---|-----------------|---|---|-----------------|
| B72 | | | | | | | | | |
| 1. dan | 7 | 290 | 0,62 | - | - | - | 3,1 | 0,001 | 0,95 |
| Nakon 3 tjedna | 11 | 3 | 0,81 | 352 | 0,36 | 0,65 | 1,3 | 2,78 | 0,50 |
| COOH-PA/B72 | | | | | | | | | |
| 1. dan | 5965 | 7 | 0,94 | - | - | - | 114 | 0,01 | 0,50 |
| Nakon 3 tjedna | 81 | 9 | 0,93 | 2153 | 0,03 | 0,78 | 49 | 0,12 | 0,51 |
| NH ₂ -PA/B72 | | | | | | | | | |
| 1. dan | 8,09·10 ⁵ | 0,6 | 0,81 | - | - | - | 8930 | 3·10 ⁻⁴ | 0,65 |
| Nakon 3 tjedna | 3199 | 0,7 | 0,96 | - | - | - | 350 | 8·10 ⁻³ | 0,50 |

Iz tablice 4.19. vidljivo je da je otpor pora premaza, R_{pore} , značajno veći kod uzoraka koji su predtretirani kiselinom jer molekule filma ispunjavaju pore premaza i usporavaju prodiranje elektrolita prema površini bronce. Kod uzoraka predtretiranih kiselinom za prvi dan mjerenja vrijednost faznog kuta u širem području frekvencija blizu je -90° što je tipično za premaze jako dobrih barijernih svojstava. Nakon tri tjedna u kiseloj kiši R_{pore} pada jer u njih ulazi elektrolit što se vidi i iz blagog porasta kapaciteta premaza.²¹⁸ Zaštitna svojstva premaza kombiniranog sa samoorganizirajućim filmom fosfonske kiseline znatno su bolja i nakon tri tjedna u korozivnom mediju. Kod navedenih uzoraka je i otpor prijenosu naboja značajno veći, što ukazuje da fosfonska kiselina inhibira otapanje bronce.

Nakon tri tjedna se kod uzorka s COOH-PA i premazom i kod uzorka na koji je nanesen samo premaz pojavljuje treća vremenska konstanta koja se pripisuje otporu i kapacitetu korozivskih produkata koji nastaje u kontaktu bronce s elektrolitom. Kod uzorka samo s premazom korozivski produkti vjerojatno dijelom začepuju pore premaza što se očituje porastom R_{pore} nakon tri tjedna. Aktivna korozija često je popraćena raslojavanjem premaza i stvaranjem mjehurića što je popraćeno povećanjem kapaciteta dvosloja, Q_{dl} , i

smanjenjem kapaciteta premaza, Q_{coat} kao što se uočava kod uzorka zaštićenog samo premazom.²¹⁸



Slika 4.44. EIS – Bodeov prikaz za uzorak zaštićen Paraloidom B72 sa i bez predtretmana s COOH-PA prvi dan i nakon tri tjedna izlaganja vanjskoj atmosferi: a) modul impedancije i b) fazni kut (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni korištenjem modela prikazanih na slici 4.43.).

Kod uzoraka koji su bili izloženi vanjskoj atmosferi također je došlo do pada vrijednosti modula impedancije nakon tri tjedna kao i kod uzoraka uronjenih u kiselu kišu, ali je znatno manja promjena u izgledu faznog kuta (slika 4.44.) što ukazuje na znatno manju degradaciju premaza. Za razliku od uzoraka koji su konstantno izloženi otopini umjetne kisele kiše, uzorci koji su izloženi vanjskoj atmosferi nisu u konstantnom kontaktu s elektrolitom pa je i slabije prodiranje elektrolita kroz premaz. Visoke vrijednosti faznog kuta u širokom području frekvencija prije i nakon izlaganja vanjskoj atmosferi za uzorke COOH-PA / premaz pokazuju njegova dobra barijerna svojstva, a visoke vrijednosti n_{pore} dokaz su njegove kompaktnosti. Značajniji porast kapaciteta dvosloja kod uzorka s premazom u odnosu na sustav COOH-PA / premaz ukazuje na brže propadanje premaza kada površina nije tretirana filmom fosfonske kiseline. Kod ovih uzoraka nije došlo do pojave treće vremenske konstante pri izlaganju vanjskoj atmosferi, a neznatne promjene u vrijednostima parametara impedancije ukazuju da je premaz zadržao svoja početna svojstva i nakon tri tjedna.

Elektrokemijska mjerenja uzoraka konstantno izloženima otopini umjetne kisele kiše važan su korak u procjeni kvalitete antikorozivne zaštite. Ako i nakon određenog perioda zaštita ima dobra svojstva unatoč konstantnoj izloženosti jako korozivnom okolišu, u realnim uvjetima koji su puno manje agresivni zaštita će imati mnogostruko dulje učinkovito

djelovanje. To se vidi i iz vrijednosti parametara impedancije u tablici 4.20. iz kojih se vidi da Paraloid B72 u kombinaciji s COOH-PA zadržava svoja početna svojstva kada je izložen vanjskom okolišu.

Tablica 4.20. Vrijednosti impedancijskih parametara nezaštićenog i zaštićenog uzorka CuSn12 dobivene modeliranjem eksperimentalnih podataka korištenjem ekvivalentnog električnog kruga prikazanog na slici 4.43.

| B72 | R_{pore} ($k\Omega$ cm^2) | Q_{coat} ($\mu S s^n$ cm^{-2}) | n_{coat} | R_{cp} ($k\Omega$ cm^2) | Q_{cp} ($\mu S s^n$ cm^{-2}) | n_{cp} | R_{ct} ($k\Omega$ cm^2) | Q_{dl} ($\mu S s^n$ cm^{-2}) | n_{ct} |
|----------------|---------------------------------------|--|------------|-------------------------------------|--|----------|-------------------------------------|--|----------|
| 1. dan | 6 | 0,15 | 0,50 | | | | 6546 | 0,004 | 0,92 |
| Nakon 3 tjedna | 29 | 0,05 | 0,71 | 1626 | 0,005 | 0,70 | 7595 | 0,35 | 0,56 |

| COOH-PA/B72 | R_{pore} ($k\Omega$ cm^2) | Q_{coat} ($\mu S s^n$ cm^{-2}) | n_{pore} | R_{ct} ($k\Omega$ cm^2) | Q_{dl} ($\mu S s^n$ cm^{-2}) | n_{ct} |
|--------------------|---------------------------------------|--|------------|-------------------------------------|--|----------|
| 1. dan | $1,0 \cdot 10^5$ | $1,3 \cdot 10^{-3}$ | 0,97 | $9,1 \cdot 10^5$ | $2,37 \cdot 10^{-3}$ | 0,59 |
| Nakon 3 tjedna | $1,2 \cdot 10^4$ | $1,9 \cdot 10^{-3}$ | 0,94 | $5,4 \cdot 10^5$ | $8,23 \cdot 10^{-3}$ | 0,50 |

Mjerenje kontaktnog kuta i određivanje parametara adhezije korišteno je kao dodatna metoda karakterizacije filma COOH-PA kao promotora adhezije Paraloida B72 na površinu bronce. Prvo su izmjereni kontaktni kutovi s tri različite kapljevina (voda, formamid i dijodometan) na čistoj CuSn12 bronci, zatim na monosloju COOH-PA dobivenom brisanjem gornjih slojeva, a potom i na Paraloidu B72 (tablica 4.21.).

Tablica 4.21. Vrijednosti kontaktnih kutova na različitim površinama površine dobiveni vodom, formamidom i dijodometanom kao testnim kapljevinama.

| Uzorak | Kontaktни kut (°) | | |
|------------------|--------------------------|-----------------|--------------------|
| | Voda | Formamid | Dijodometan |
| CuSn12 | 78,6 | 72,0 | 48,3 |
| Monosloj COOH-PA | 77,8 | 62,7 | 36,2 |
| Paraloid B72 | 74,7 | 65,2 | 41,6 |

Vrijednosti kontaktnih kutova vode ukazuju na hidrofilnost površine, a kontaktni kut na ispitivanoj fosfonskoj kiselini (COOH-PA) odgovara literaturnim podacima.²¹⁹ Hidrofilnost površine nakon modifikacije organskom kiselinom proizlazi iz završne karboksilne skupine. Relativno niske vrijednosti kontaktnih kutova dobivenih dijodometanom ukazuju na izraženije disperzne interakcije.

Iz dobivenih vrijednosti kontaktnih kutova izračunate su slobodne površinske energije korištenjem Owens-Wendtovog i Wu-ovog modela (jednadžbe 3.28 i 3.31.) prikazane u tablici 4.22. Primjenom Wu-ova modela dobivene vrijednosti slobodne površinske energije više su od vrijednosti dobivenih primjenom Owens-Wendtova modela. Korištenjem oba modela dobivene su relativno niske vrijednosti te se može uočiti da je udio disperzne komponente kod svih uzoraka znatno veći u odnosu na polarnu komponentu. Disperzne se sile još nazivaju i Londonovim silama. To su slabe međuatomske, odnosno međumolekulske privlačne sile koje uvijek postoje među atomima i molekulama, kako polarnim, tako i nepolarnim. Ove sile rastu s porastom atomske, odnosno molekulske mase. Polarne sile nastaju između molekula s trajnim dipolnim momentom te se još nazivaju i Keesomove sile.²²⁰

Tablica 4.22. Vrijednosti disperzijske komponente (γ^d), polarne komponente (γ^p) i ukupne slobodne površinske energije (γ) različitih površina.

| Uzorak | Slobodna površinska energija (mJ m ⁻²) | | | | | |
|---------------------|--|------------|----------|------------|------------|----------|
| | Owens-Wendt | | | Wu | | |
| | γ^d | γ^p | γ | γ^d | γ^p | γ |
| CuSn12 | 29,45 | 4,40 | 33,85 | 30,76 | 7,30 | 38,06 |
| Monosloj COOH-PA | 37,26 | 3,47 | 40,73 | 37,03 | 7,13 | 44,16 |
| Paraloid B-72 | 37,63 | 3,74 | 41,37 | 33,52 | 8,49 | 42,01 |

Na temelju dobivenih slobodnih energija površina komponenta sustava izračunati su termodinamički parametri adhezije, a to su slobodna međupovršinska energija dobivena jednadžbama (3.28.) i (3.31.), termodinamički rad adhezije dobiven jednadžbom (3.25.) i koeficijent razlijevanja dobiven jednadžbom (3.33.). Poznavanje termodinamičkih parametara adhezije omogućava procjenu međudjelovanja na međupovršini. Rezultati su prikazani u tablici 4.23.

Tablica 4.23. Vrijednosti parametara adhezije: slobodna međupovršinska energija γ_{sl} , termodinamički rad adhezije W_a i koeficijent razlijevanja S .

| Sustav | Owens-Wendt | | | Wu | | |
|------------------|--|--------------------------------|------------------------------|--|--------------------------------|------------------------------|
| | γ_{sl} (mJ m ⁻²) | W_a (mJ m ⁻²) | S (mJ m ⁻²) | γ_{sl} (mJ m ⁻²) | W_a (mJ m ⁻²) | S (mJ m ⁻²) |
| CuSn12 /monosloj | 0,51 | 74,07 | -7,39 | 0,58 | 81,64 | -6,68 |
| CuSn12 /B72 | 0,51 | 74,71 | -8,03 | 0,58 | 79,49 | -4,53 |
| Monosloj/B72 | 0,01 | 82,09 | -0,65 | 0,29 | 85,88 | 1,86 |

Kao uvjeti optimalne adhezije navode se minimalna vrijednost slobodne međupovršinske energije, maksimalan termodinamički rad adhezije i pozitivna vrijednost koeficijenta razlijevanja. Vrijednosti slobodne međupovršinske energije jako su niske za sve sustave, ali najniža je između monosloja COOH-PA i Paraloida B72, što ukazuje na znatne interakcije u ovom sustavu. Vrijednost termodinamičkog rada adhezije velika je za sve međupovršine što je također pokazatelj značajne interakcije između svih ispitivanih površina. Kao i kod slobodne međupovršinske energije, termodinamički rad adhezije najveći je između monosloja i Paraloida. Treći uvjet adhezije, koeficijent razlijevanja, zadovoljen je jedino prema Wu-ovom modelu za međupovršinu monosloja i premaza. Dobiveni rezultati ukazuju na mogućnost korištenja filmova COOH-PA kiseline kao poboljšivača adhezije Paraloida B72 na površinu bronce.

Najbolji pokazatelj utjecaja filma fosfonske kiseline na adheziju Paraloida B72 na površinu bronce je ispitivanje prionjivosti premaza vlačnom metodom (*pull-off test*). Rezultati dobiveni ovim ispitivanjem prikazani su na slici 4.45. i u tablici 4.24.



Slika 4.45. Slike uzoraka nakon ispitivanja prionjivosti premaza vlačnom metodom.

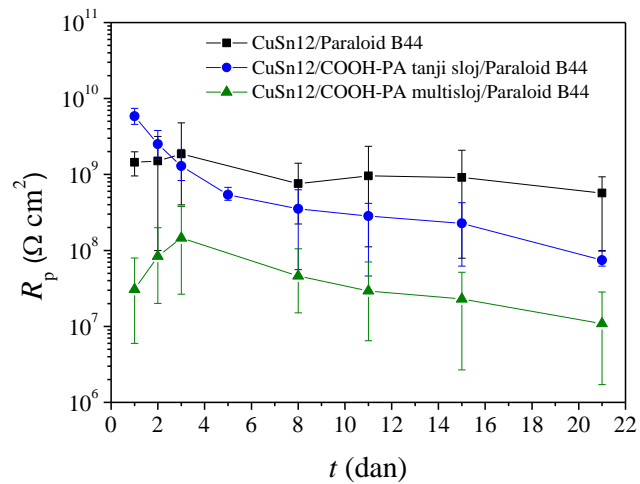
Tablica 4.24. Rezultati ispitivanja prionjivosti premaza vlačnom metodom.

| Sustav | Rezultat pull off testa (MPa) |
|---|-------------------------------|
| CuSn12/Paraloid B72 | 5,51 ± 1,13 |
| CuSn12/COOH-PA/Paraloid B72 | 8,03 ± 0,34 |
| CuSn12/NH ₂ -PA/Paraloid B72 | 7,96 ± 2,1 |

Kao što je vidljivo na slici 4.45., kod bronce koja nije predtretirana fosfonskom kiselinom došlo je do odvajanja približno 50% premaza dok je kod oba uzorka koja su predtretirana s COOH-PA i NH₂-PA došlo do pucanja ljepila, a ne odvajanja premaza s površine. Ovakav rezultat testa ne smatra se valjanim jer premaz mora pokriti barem pola čunjića da bi se provedba ispitivanja smatrala uspješnom. Ispitivanje je ponovljeno te je rezultat testa bio isti. Iako se mjerenje ne može smatrati valjanim, ipak je pokazatelj poboljšanja adhezije premaza kada se koriste fosfonske kiseline s obzirom da se bez njih premaz počeo odvajati od površine bronce već pri sili od 5,51 MPa dok je ljepilo pucalo na 8,03, odnosno 7,96 MPa što znači da je adhezija premaza viša od te vrijednosti.

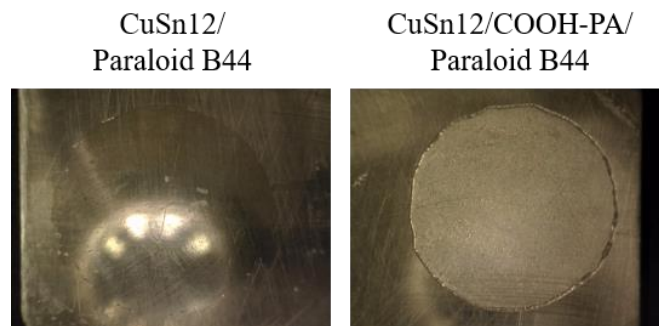
4.4.2.2. Paraloid B44

Istraživanja sa drugim akrilnim premazom, Paraloidom B44, provedena su uz predtretmane površine koji uključuju nastanak multisloja ili monosloja COOH-PA. Iako su Paraloid 72 i B44 vrlo sličnog sastava, iz rezultata elektrokemijskih ispitivanja prikazanih na slici 4.46. vidi se da COOH-PA ne doprinosi dugotrajnom poboljšanju zaštitnih svojstava Paraloida B44. Plavom linijom prikazani su uzorci gdje su nakon formiranja samoorganiziranog filma na površini bronce gornji slojevi uklanjani brisanjem i izlaganjem u ultrazvučnoj kupelji pet minuta. Zelenom linijom prikazani su uzorci gdje nije proveden postupak uklanjanja gornjih slojeva filma te je ostao deblji film. Nakon tri tjedna je R_p za uzorke kod kojih je ostao deblji film na površini za jedan red veličine manji u odnosu na uzorke kod kojih su uklanjani gornji slojevi. S obzirom na vrlo sličan sastav oba Paraloida, COOH-PA bi trebao podjednako uspješno djelovati i na Paraloid B44 što se ovdje nije dogodilo.



Slika 4.46. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu izlaganja umjetnoj kiseloj kiši za uzorke zaštićene Paraloidom B44 sa i bez predtretmana s COOH-PA.

Iako rezultati linearne polarizacije u vremenu ne idu u korist korištenja COOH-PA u kombinaciji s Paraloidom B44, rezultati dobiveni pull-off testom ipak pokazuju poboljšanje adhezije premaza kada je površina bronce predtretirana fosfonskom kiselinom. Na slici 4.47. vide se uzorci nakon provednog testa, a u tablici 4.25. nalaze se vrijednosti dobivene povlačenjem premaza.



Slika 4.47. Slike uzoraka nakon ispitivanja prionjivosti premaza vlačnom metodom.

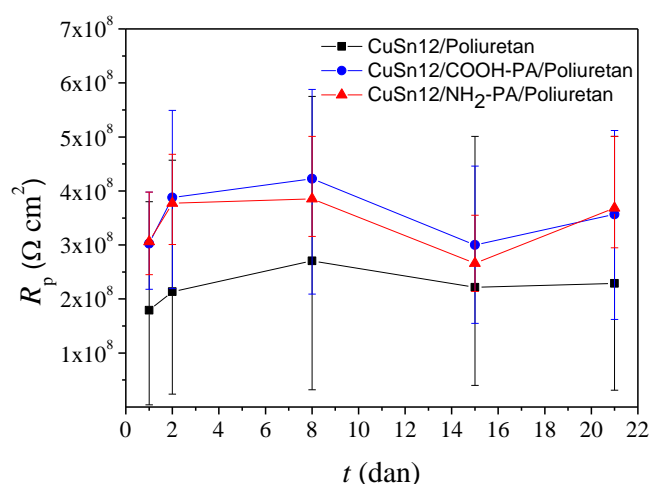
Tablica 4.25. Rezultati ispitivanja prionjivosti premaza vlačnom metodom.

| Sustav | Rezultat pull off testa (MPa) |
|-----------------------------|-------------------------------|
| CuSn12/Paraloid B44 | 3,01 ± 1,32 |
| CuSn12/COOH-PA/Paraloid B44 | 3,81 ± 0,23 |

Kada površina bronce nije prethodno tretirana fosfonskom kiselinom, dolazi do potpunog odvajanja premaza s površine dok je u slučaju korištenja kiseline došlo do pucanja ljepila kao i u prethodnom slučaju. Test je također ponovljen, ali dobiveni su isti rezultati.

4.4.2.3. Poliuretani

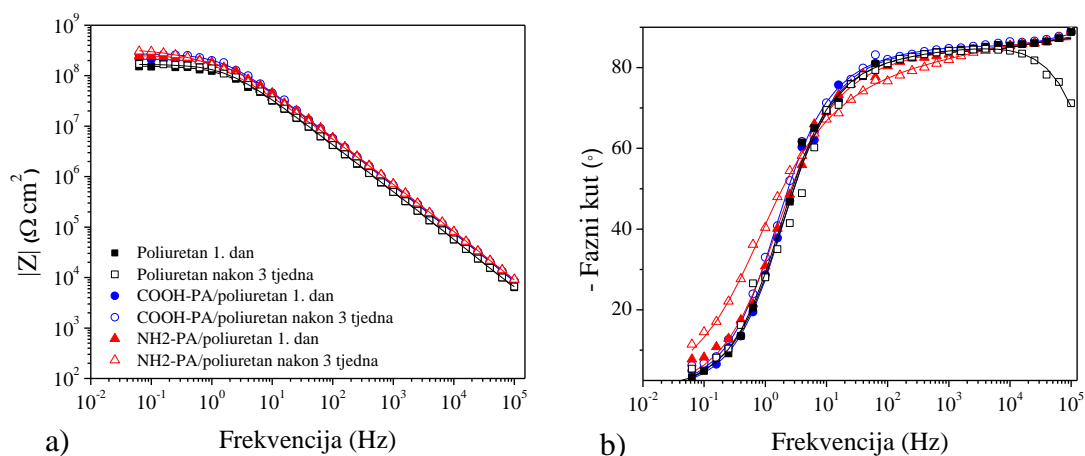
Treći ispitivani premaz bio je poliuretani koji je ispitan u kombinaciji s obje fosfonske kiseline (COOH-PA i NH₂-PA). Iz grafičkog prikaza rezultata praćenja polarizacijskog otpora u vremenu izlaganja kiseloj kiši (slika 4.48.) vidi se poboljšanje zaštitnih svojstava poliuretanskog premaza u kombinaciji s COOH-PA ili NH₂-PA te obje kiseline daju podjednak efekt. Može se pretpostaviti da bi u vanjskoj atmosferi, koja je znatno manje korozivna od uvjeta kontinuiranog uranjanaja, čak i takva mala poboljšanja dugoročno dala pozitivne učinke na svojstva premaza i zaštitu metala.



Slika 4.48. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu u umjetnoj kiseloj kiši za uzorke CuSn12 bronce zaštićene poliuretanskim premazom sa i bez predtretmana s COOH-PA i NH₂-PA.

Bolji uvid u utjecaj obje kiseline na zaštitna svojstva poliuretanskog premaza daju rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Impedancijski spektri prikazani su na slici 4.49. Moduli impedancije viši su kod uzoraka predtretiranih fosfonskim kiselinama te se uočavaju gotovo identične krivulje modula impedancije i faznog kuta za obje kiseline. Ono što je zanimljivo za primijetiti jest da krivulje ostaju iste i nakon tri tjedna izlaganja otopini umjetne kisele kiše, za razliku od uzorka gdje je nanesen samo poliuretanski premaz gdje se

pri visokim frekvencijama uočava promjena u faznom kutu. Ovo je potvrda da premaz zadržava svoja svojstva kada je korišten u kombinaciji s fosfonskim kiselinama.



Slika 4.49. EIS – Bodeov prikaz za uzorak zaštićen poliuretanom sa i bez COOH-PA ili NH₂-PA kao predtretmana prvi dan i nakon tri tjedna izlaganja umjetnoj kiseloj kiši: a) modul impedancije i b) fazni kut (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni korištenjem modela prikazanih na slici 4.43.).

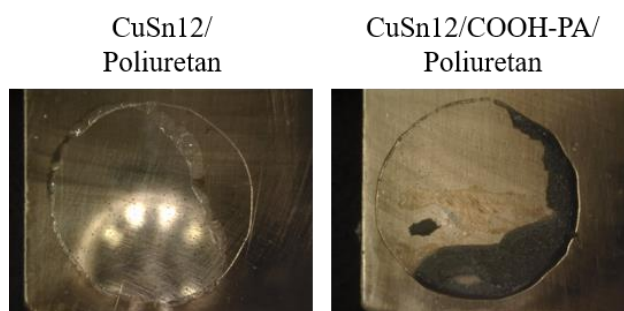
Kod svih se uzoraka uočavaju dva slabo razlučena maksimuma faznog kuta u području visokih i srednjih frekvencija, stoga su eksperimentalni podaci opisani korištenjem modela s dvije vremenske konstante. Više vrijednosti faznog kuta ukazuju na kapacitivno ponašanje premaza i prije i nakon tri tjedna izlaganja umjetnoj kiseloj kiši što je pokazatelj da su zadržana zaštitna svojstva premaza.

U tablici 4.26. nalaze se parametri impedancije dobiveni korištenjem navedenih modela. Visoke vrijednosti R_{pore} i n_{coat} kod uzoraka sa samoorganizirajućim filmovima fosfonskih kiselina i premazom u odnosu na uzorak gdje je korišten samo premaz pokazuju utjecaj fosfonskih kiselina na poboljšanje zaštitnih svojstava poliuretana. R_{ct} je također veći kod navedenih uzoraka što ukazuje na slabije otapanje brončane podloge u odnosu na uzorak zaštićen samo poliuretanom. Kao što je prethodno navedeno, zbog izvrsnih zaštitnih svojstava poliuretana, pozitivni efekt tretiranja površine bronce fosfonskim kiselinama manje je izražen nego u slučaju ispitivanih akrilnih premaza.

Tablica 4.26. Vrijednosti impedancijskih parametara za uzorke CuSn12 bronce zaštićene poliuretanom sa i bez COOH-PA ili NH₂-PA kao predtretmana dobivene modeliranjem eksperimentalnih podataka korištenjem ekvivalentnog električnog kruga prikazanog na slici 4.43.

| | R_{pore} (k Ω cm ²) | Q_{coat} (nS s ⁿ cm ⁻²) | n_{coat} | R_{ct} (M Ω cm ²) | Q_{dl} (nS s ⁿ cm ⁻²) | n_{dl} |
|--------------------------------|---|---|------------|---|---|----------|
| Poliuretan | | | | | | |
| 1. dan | 473 | 0,3 | 0,98 | 157 | 0,5 | 0,74 |
| Nakon 3 tjedna | 2,44 | 0,5 | 0,79 | 170 | 0,3 | 0,99 |
| COOH-PA/poliuretan | | | | | | |
| 1. dan | 5000 | 0,2 | 0,98 | 215 | 0,3 | 0,77 |
| Nakon 3 tjedna | 2301 | 0,2 | 1,00 | 275 | 0,4 | 0,77 |
| NH ₂ -PA/poliuretan | | | | | | |
| 1. dan | 4727 | 0,2 | 0,98 | 256 | 0,5 | 0,70 |
| Nakon 3 tjedna | 1584 | 0,3 | 0,97 | 349 | 1 | 0,62 |

Kako bi se odredio utjecaj filma fosfonske kiseline na adheziju poliuretanskog premaza na brončanu podlogu, korišteno je ispitivanje prionjivosti vlačnom metodom. Na slici 4.50. lijevo uočava se odvajanje 80% premaza dok je kod uzorka predtretiranog s COOH-PA odvojeno samo 20% premaza. Kao i kod prethodnih mjerenja ovom metodom, došlo je do pucanja ljepila te zbog toga se ovo mjerenje ne može smatrati valjanim s obzirom da nije odvojeno minimalno 50% premaza s površine. Na slici 4.50. desno čak se vide ostaci ljepila na brončanoj podlozi. Unatoč ovakvom rezultatu, može se zaključiti da fosfonska kiselina poboljšava adheziju poliuretanskog premaza, što je potvrda rezultata dobivenih elektrokemijskim mjerenjima.



Slika 4.50. Slike uzoraka nakon ispitivanja prionjivosti premaza vlačnom metodom.

Tablica 4.27. Rezultati ispitivanja prionjivosti premaza vlačnom metodom.

| Sustav | Rezultat pull off testa (MPa) |
|---------------------------|--------------------------------------|
| CuSn12/Poliuretan | $7,54 \pm 0,33$ |
| CuSn12/COOH-PA/Poliuretan | $8,13 \pm 0,17$ |

4.5. Patinirana bronca, dobivanje filmova-različite metode

Sloj korozijskih produkata koji nastaje na površini bakra i bakrenih legura pod utjecajem atmosferskih uvjeta naziva se patina. Patina ima važnu estetsku, ali i zaštitnu ulogu te može dati brojne informacije o samoj skulpturi. U urbanim je atmosferama patina podložna otapanju, a naročito ako je izložena kiši, što ima za posljedicu i otapanje metala koji se nalazi ispod sloja patine.^{192,194,195,221–225} Koliko na patinu utječu vremenski uvjeti kojima je izložena pokazuju i radovi u literaturi gdje je dokazano da dolazi do različitih korozijskih mehanizama na istoj skulpturi, ovisno koji je dio više izložen kiši i Suncu, a koji zaklonjeniji.^{225,226}

Kako bi se spriječilo njeno propadanje, potrebno je redovito održavanje skulptura čišćenjem i nanošenjem zaštitnih premaza. S obzirom da primijenjena zaštita mora udovoljavati restauratorsko-konzervatorskim zahtjevima, izbor zaštite je značajno ograničen, a zaštita koja se koristi podložna je ubrzanom propadanju u uvjetima vanjske atmosfere. Kako bi se ispitala nova zaštita patinirane bronce i produljio vijek trajanja akrilnog premaza Paraloid B72 koji se vrlo često koristi u restauratorsko-konzervatorskoj praksi, ispitivani su samoorganizirajući filmovi 16-fosfonoheksadekanske kiseline kao prethodni korak nanošenju premaza.

Površina skulpture vrlo je heterogena te su velike razlike u sastavu i svojstvima patine ovisno o poziciji, a nerijetko su i manji ili veći dijelovi skulptura u potpunosti goli, tj. bez patine. Može biti izazovno štititi takvu heterogenu površinu s obzirom da nije svaka zaštita jednako učinkovita na svakom tipu patine.^{33,227} Zbog toga je odabrana fosfonska kiselina s obzirom da fosfonska skupina ima veliki afinitet vezanja na brojne oksidirane površine te bi mogla imati i značajnu interakciju s patinom.

4.5.1. Zaštita patinirane bronce filmovima fosfonske kiseline⁸³

Patinirana bronca pripravljena je prema recepturi opisanoj u poglavlju 3.1. Potom je elektrokemijskim metodama ispitana učinkovitost filmova COOH-PA za zaštitu od korozije tako pripremljenih uzoraka.

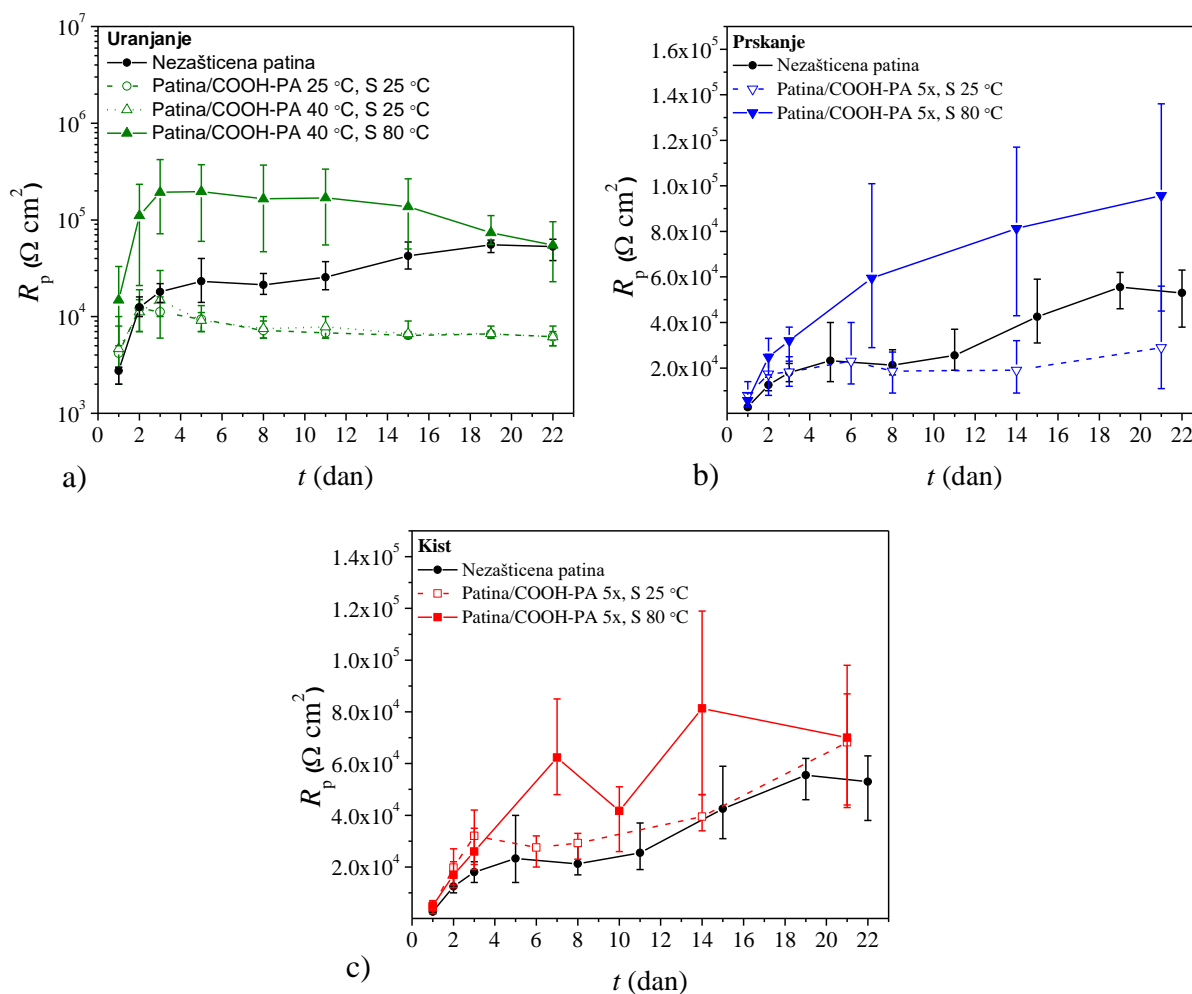
Tablica 4.28. Uvjeti pripreme filmova COOH-PA na patiniranoj površini.

| METODA | ADSORPCIJA | SUŠENJE | UZORAK |
|----------------------------|-------------------|----------------|---------------------------------|
| Patina | | | |
| Uranjanje | 20h na 25 °C | 20h na 25 °C | PA uranjanje 25 °C, S 25 °C |
| | 20h na 40 °C | 20h na 25 °C | PA uranjanje 40 °C, S 25 °C |
| | 20h na 40 °C | 5h na 80 °C | PA uranjanje 40 °C, S 80 °C |
| Prskanje | 5x sobna temp.* | 20h na 25 °C | PA prskanje 5x, S 25 °C |
| | 5x sobna temp.* | 5h na 80 °C | PA prskanje 5x, S 80 °C |
| Kist | 5x sobna temp.* | 20h na 25 °C | PA kist 5x, S 25 °C |
| | 5x sobna temp.* | 5h na 80 °C | PA kist 5x, S 80 °C |
| Patina/Paraloid B72 | | | |
| Uranjanje | 20h at 40 °C | 5h na 80 °C | PA uranjanje 40 °C, S 80 °C/B72 |
| Kist | 1x sobna temp. | 20h na 25 °C | PA kist 1x, S 25 °C/B72 |
| | 1x sobna temp. | 5h na 80 °C | PA kist 1x, S 80 °C/B72 |
| | 5x sobna temp.* | 20h na 25 °C | PA kist 5x, S 25 °C/B72 |
| | 5x sobna temp.* | 5h na 80 °C | PA kist 5x, S 80 °C/B72 |

*30 minuta između svakog nanošenja

4.5.1.1. Linearna polarizacija⁸³

Prva metoda karakterizacije filmova fosfonske kiseline na patiniranoj bronci bila je elektrokemijska metoda linearne polarizacije. Za nanošenje filmova korištene su tri metode, uranjanje, prskanje i nanošenje kistom. Slika 4.51. prikazuje usporedbu vrijednosti polarizacijskog otpora za svaku metodu i ispitivanu temperaturu sušenja filmova u odnosu na nezaštićene uzorke patinirane bronce.



Slika 4.51. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu u umjetnoj kiselj kiši za nezaštićene patinirane uzorke i uzorke zaštićene kiselinama dobivenim metodom a) uranjanja, b) prskanja i c) kista.⁸³

Kada se ispituje utjecaj temperature sušenja, vidljivo je da filmovi nanoseni metodama uranjanja, prskanja i kistom te sušeni na 80 °C pružaju bolju zaštitu od korozije od onih osušenih na sobnoj temperaturi. Može se pretpostaviti da pri povišenoj temperaturi molekule lakše migriraju i ravnomjernije se raspoređuju po površini tvoreći uredniji film.^{59,107} Povišena temperatura također pojačava kemisorpciju fosfonske kiseline na patiniranu površinam.²²⁸ Iz tog razloga nije iznenađujuće da su filmovi osušeni na 80 °C pokazali bolju zaštitu i stabilnost tijekom vremena. Povećanje temperature adsorpcije filma kod metode uranjanja nije imalo značajan utjecaj na R_p vrijednost.

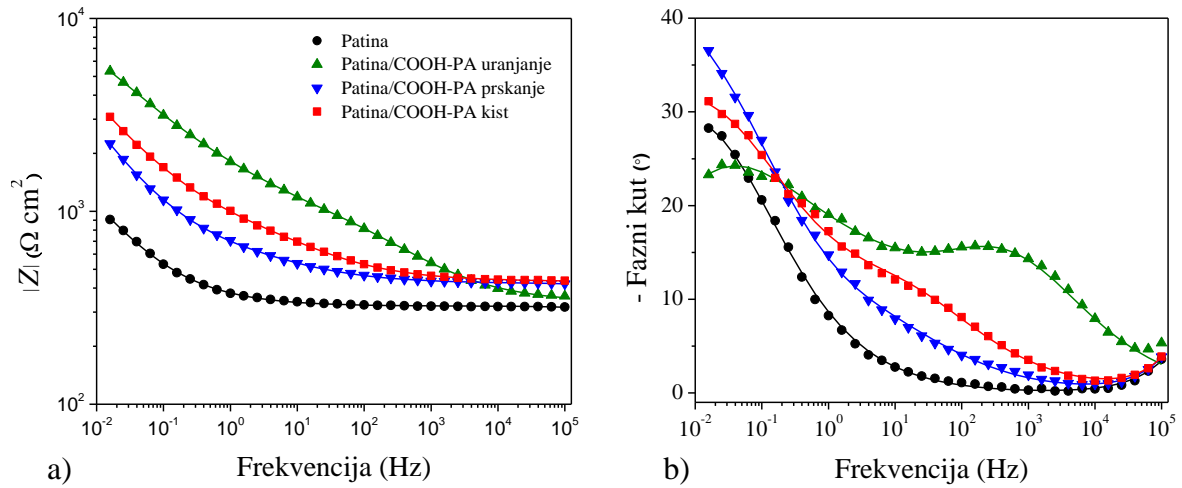
Porast polarizacijskog otpora primijećen je za sve uzorke nakon jednog dana uranjanja u otopinu umjetne kisele kiše. Za nezaštićene uzorke povećanje R_p može se pripisati transformaciji sloja patine iz inicijalno vrlo reaktivnih spojeva patine u stabilniju patinu, kao

što je uočeno u radu od Kapitanović i sur.¹⁵⁰ U slučaju zaštićenih uzoraka vjerojatno postoji dodatni utjecaj reorganizacije filma fosfonske kiseline u kompaktniju strukturu. Ovo ponašanje također je primijećeno za filmove dobivene na čistoj bronci.⁸² S druge strane, za uzorke zaštićene metodama uranjanja i prskanja i sušene na sobnoj temperaturi, nakon nekoliko dana izlaganja kiseloj kiši R_p vrijednost postaje niža kod nezaštićenog uzorka. To se može pripisati desorpciji fosfonske kiseline zbog slabijeg prijanjanja na metalnu površinu.

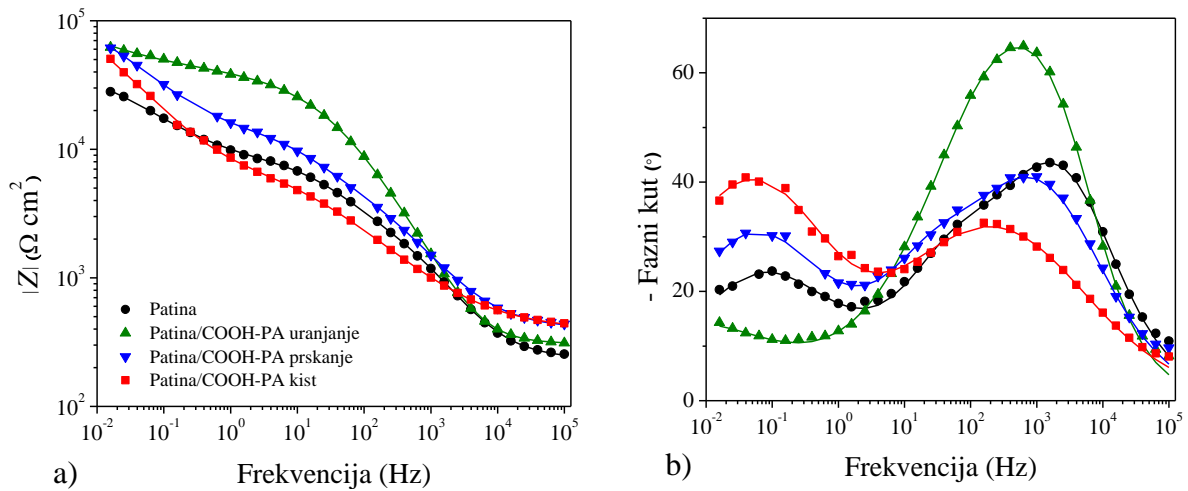
Svojstva zaštitnog filma ovise o njegovoj poroznosti, debljini i jakosti vezanja između adhezijske skupine kiseline i površine metala/patine. Različite metode nanošenja filma korištene u ovom radu mogu rezultirati različitim količinama adsorbirane fosfonske kiseline. Osim toga, treba uzeti u obzir da je patinirana bronca porozna podloga i da količina otopine koja ulazi u patinu može varirati od metode do metode. Primjerice, metoda kista pokazala je najmanje razlike između uzoraka sušenih na sobnoj i na povišenoj temperaturi. To bi mogao biti rezultat ravnomjernijeg nanošenja fosfonskog filma kistom, i na vanjsku površinu i na unutarnji sloj patine, nego kod druge dvije tehnike. U takvim se slučajevima dobrobit sušenja na povišenim temperaturama uglavnom odnosi na poboljšanu kemisorpciju, a mnogo manje na preraspodjelu filma, kao što je slučaj s druge dvije metode. Iz tog razloga nije neobično da su dobivene različite razine zaštite kada su korištene različite metode nanošenja filma. Kako bi se bolje razumjele razlike u rezultatima između ispitivanih metoda primjene, provedena su mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

4.5.1.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija⁸³

EIS mjerenja provedena su na uzorcima s filmovima COOH-PA dobivenima sa sve tri proučavane metode nanošenja i sušenima na 80 °C budući da sušenje na nižim temperaturama nije rezultiralo zadovoljavajućim svojstvima filma. Bodeov prikaz EIS spektara dobivenih prvog dana uranjanja u kiselu kišu dan je na slici 4.52. Iz grafa modula impedancije (slika 4.52.a) može se vidjeti da su filmovi fosfonske kiseline dobiveni sa sve tri metode poboljšali korozijsku otpornost patinirane bronce. Nakon dva tjedna (slika 4.53.) došlo je do porasta modula impedancije i nezaštićene i zaštićene patine što je popraćeno porastom maksimuma faznog kuta na visokim frekvencijama. Kako se oblik krivulje faznog kuta nezaštićene i zaštićene patinirane bronce mijenja na dosta sličan način, može se pretpostaviti da je to uglavnom rezultat transformacija sloja patine.



Slika 4.52 EIS – Bodeov prikaz za nezaštićeni uzorak i uzorke zaštićene filmom COOH-PA prvog dana uronjenosti u kiselu kišu: a) modul impedancije i b) fazni kut (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni korištenjem modela prikazanog na slici 4.54.).⁸³



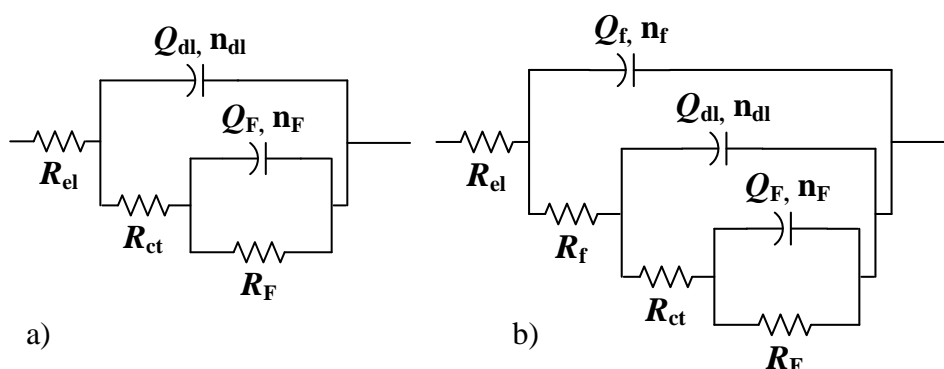
Slika 4.53. EIS – Bodeov prikaz za nezaštićeni uzorak i uzorke zaštićene filmom COOH-PA nakon dva tjedna uronjenosti u kiselu kišu: a) modul impedancije i b) fazni kut (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni korištenjem modela prikazanog na slici 4.54.).⁸³

Tablica 4.29. Vrijednosti impedancijskih parametara za nezaštićeni patinirani uzorak bronce i uzorke zaštićene filmom fosfonske kiseline za prvi dan uranjanja u otopinu kisele, dobivene modeliranjem eksperimentalnih podataka pomoću ekvivalentnog električnog kruga prikazanog na slici 4.54.

| | R_f ($k\Omega$ cm^2) | Q_f ($\mu S S^n$ cm^{-2}) | n_f | R_{ct} ($k\Omega$ cm^2) | Q_{dl} ($\mu S S^n$ cm^{-2}) | n_{dl} | R_F ($k\Omega$ cm^2) | Q_F ($\mu S S^n$ cm^{-2}) | n_F |
|--|----------------------------------|---------------------------------------|-------|-------------------------------------|--|----------|----------------------------------|---------------------------------------|-------|
| Patina | | | | | | | | | |
| 1. dan | | | | 0,14 | 4097 | 0,50 | 4,69 | 776 | 0,84 |
| Nakon 2 tjedna | 2,94 | 1,01 | 0,76 | 5,25 | 4,30 | 0,71 | 38 | 98 | 0,57 |
| Nakon 3 tjedna | 2,55 | 0,87 | 0,77 | 8,72 | 7,77 | 0,60 | 56 | 80 | 0,68 |
| Patina/Uranjanje 40 °C, D 80 °C | | | | | | | | | |
| 1. dan | | | | 2,18 | 285 | 0,50 | 10 | 331 | 0,50 |
| Nakon 2 tjedna | 16 | 0,33 | 0,87 | 28 | 4,76 | 0,50 | 91 | 95 | 0,50 |
| Nakon 3 tjedna | 40 | 0,11 | 1 | 23 | 1,34 | 0,71 | 46 | 108 | 0,50 |
| Patina/Prskanje 5x, D 80 °C | | | | | | | | | |
| 1. dan | | | | 0,38 | 696 | 0,50 | 33 | 1143 | 0,54 |
| Nakon 2 tjedna | 6,46 | 1,78 | 0,69 | 7,80 | 3,51 | 0,75 | 110 | 51 | 0,61 |
| Nakon 3 tjedna | 6,09 | 1,68 | 0,70 | 15 | 6,60 | 0,59 | 93 | 45 | 0,74 |
| Patina/Kist 5x, 80 °C | | | | | | | | | |
| 1. dan | | | | 0,66 | 295 | 0,50 | 21 | 915 | 0,50 |
| Nakon 2 tjedna | 8,24 | 13,38 | 0,53 | 5,99 | 21 | 1 | 104 | 63 | 0,72 |
| Nakon 3 tjedna | 8,50 | 15,53 | 0,55 | 11,55 | 38 | 1 | 92 | 73 | 0,76 |

Za modeliranje EIS spektra korišten je model s tri vremenske konstante. Prvi par koji se uočava na visokim frekvencijama, $R_f - Q_f$, predstavlja otpor i kapacitet nereaktivnog oksidnog filma unutar sloja patine. Drugi par, $R_{ct} - Q_{dl}$, predstavlja korozivnu reakciju na međufazi metalna podloga/otopina. Treći par koji se uočava na niskim frekvencijama, $R_F - Q_F$, pripisuje se Faradayevom otporu i kapacitetu, što implicira oksidacijsko-redukcijske

procesu reaktivnog sloja patine.²²⁹ Otpor elektrolita između radne i referentne elektrode prikazan je s R_{el} .



Slika 4.54. Ekvivalentni električni krugovi korišteni za analizu impedancijskih spektara patinirane bronce.

EIS spektri za prvi dan (slika 4.52.b) pokazuju postojanje slabo razlučenog kapacitivnog ponašanja na najvišim frekvencijama za sve ispitivane uzorke. Zbog toga se vrijednosti za par $R_f - Q_f$ ne mogu pouzdano odrediti i stoga nisu prikazane u tablici 4.29. Za sve uzorke R_{ct} vrijednosti prilično su niske na početku uranjanja u otopinu kisele kiše što bi moglo biti posljedica prisutnosti korozivnih S^{2-} iona unutar sloja patine.¹⁵⁰ Međutim, zaštićeni uzorci pokazuju veće R_{ct} vrijednosti i niže Q_{dl} vrijednosti u usporedbi s nezaštićenim uzorkom. Ovo potvrđuje da film fosfonske kiseline usporava proces korozije bronce. Najveća vrijednost R_{ct} zabilježena je za film dobiven uranjanjem. Vjerojatno objašnjenje je da je duži kontakt uzorka s otopinom fosfonske kiseline, u usporedbi s metodom kista i prskanja, rezultirao difuzijom veće količine molekula fosfonske kiseline u pore sloja patine, a moguće i do površine bronce.

R_F vrijednosti kod svih uzoraka također su se vremenom povećavale, dok su vrijednosti Q_F padale, što se može pripisati stabilizaciji patine. Reaktivne vrste u patini transformiraju se u manje reaktivne spojeve koji se sada mogu promatrati kao $R_f - Q_f$ par u području visokih frekvencija. Otpor reaktivnog (R_F) i nereaktivnog sloja patine (R_f) uvijek je veći u prisutnosti filma fosfonske kiseline. Ovo potvrđuje da filmovi učinkovito štite brončanu podlogu, kao i patinu.

Kod metode uranjanja i prskanja uočeno je tamnjenje patine nakon nanošenja filmova prikazano na slici 4.55. S obzirom da je u slučaju metode uranjanja patina dulje u kontaktu s etanolom u kojem je otopljena fosfonska kiselina, moguće je da je duža izloženost etanolu

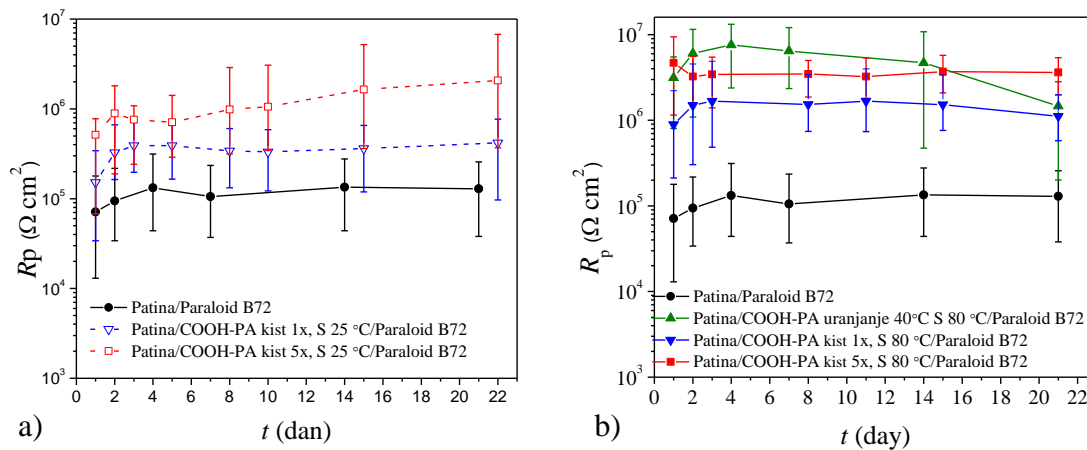
uzrokovala njezino tamnjenje. S druge strane, ne može se isključiti da su deblji površinski filmovi formirani uranjanjem i prskanjem rezultirali promjenom boje. Dakle, iako je metoda uranjanja u početku rezultirala filmom koji pruža najveću zaštitu, s praktičnog gledišta, preporuča se koristiti metodu kista kako se ne bi promijenio vizualni izgled površine. Osim toga, R_p i EIS mjerenja potvrdila su da je kod uzoraka kod kojih je korištena metoda kista značajno manje pogoršanje zaštitnih svojstava filma tijekom izlaganja umjetnoj kiseloj kiši u usporedbi s uzorcima na kojima je film dobiven uranjanjem.



Slika 4.55. Patina prije (lijevo) i nakon (desno) uranjanja u etanolnu otopinu COOH-PA.

4.5.2. Zaštita patinirane bronce filmovima fosfonske kiseline i Paraloidom B72⁸³

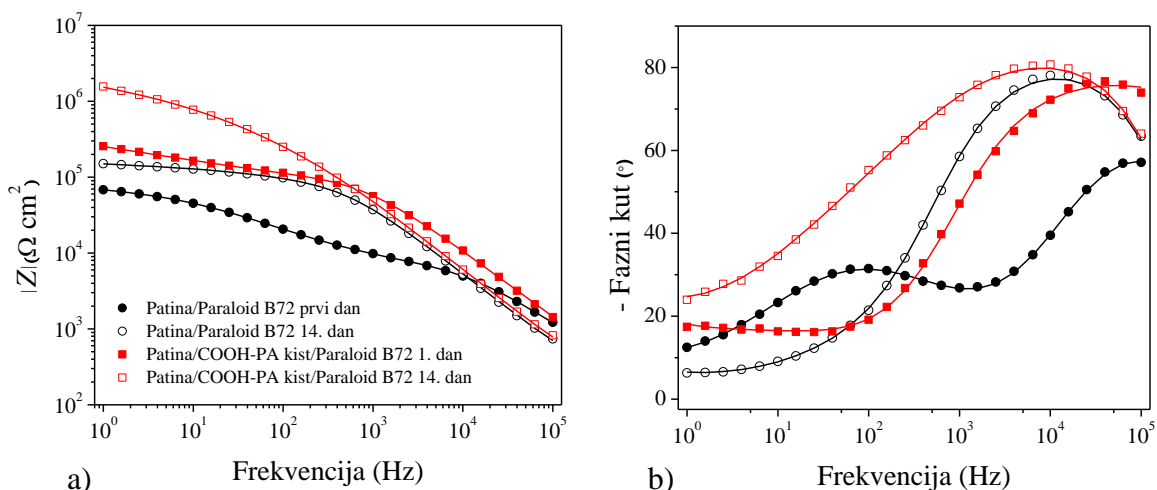
Primjena fosfonske kiseline kao jedinog sredstva za zaštitu bronce od korozije ne osigurava dugotrajnu zaštitu u agresivnom okolišu. Zbog toga je ispitan kombinirani sustav zaštite koji uključuje film COOH-PA i Paraloida B72. Korištene metode nanošenja filmova su kist i uranjanje, kao što je opisano u tablici 4.28. Tako pripremljeni uzorci također su ispitani polarizacijskim mjerenjima u uskom području potencijala tijekom izlaganja otopini umjetne kisele kiše.



Slika 4.56. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu u umjetnoj kiseloj kiši za patinirane uzorke i uzorke zaštićene Paraloidom B72 sa i bez predtretmana s COOH-PA.⁸³

Iz vrijednosti polarizacijskog otpora (slika 4.56.) vidljivo je da predtretman patinirane bronce fosfonskom kiselinom ima povoljan učinak na zaštitna svojstva Paraloida B72. Najmanje izraženo poboljšanje R_p -a postiže se kada se otopina fosfonske kiseline nanese samo jednom, a filmovi se suše na sobnoj temperaturi. S obzirom da je patina porozna, jedno nanošenje otopine kiseline vjerojatno nije dovoljno za pokrivanje cijele površine. Povećan broj nanošenja filma povećao je količinu molekula kiseline na vanjskoj površini i unutar sloja patine, što je rezultiralo većom zaštitom od korozije. Nakon tri tjedna uranjanja u otopinu umjetne kisele kiše uzorci na koje je pet puta nanescena otopina kiseline i koji su sušeni na temperaturi od 80 °C pokazali su najveću otpornost na koroziju, čak veću nego kod uzoraka na kojima je formiran film metodom uranjanja. Zanimljivo je primijetiti da je kod uzoraka zaštićenih uranjanjem dulja izloženost korozivnom mediju rezultirala smanjenjem polarizacijskog otpora, kako u slučaju samog filma fosfonske kiseline tako i u kombinaciji s Paraloidom.

Uz polarizacijska mjerenja, uzorci zaštićeni samo Paraloidom B72 ili kombinacijom premaza i filma fosfonske kiseline dobivenim nanošenjem kistom pet puta i sušenim na 80 °C (najbolji rezultat na slici 4.56.) također su okarakterizirani EIS-om (slika 4.57.). Niskofrekventno područje (1 Hz–10 mHz) pokazalo je oblik karakterističan za difuzijsku impedanciju u porama, ali je bilo teško jednoznačno odrediti parametre impedancije za to područje. Stoga su EIS spektri modelirani samo u frekvencijskom rasponu od 100 kHz–1 Hz, korištenjem modela s dvije vremenske konstante tipičnog za površine zaštićene premazima (slika 4.43)



Slika 4.57. EIS – Bodeov prikaz za patinirani uzorak zaštićen Paraloidom B72 sa i bez COOH-PA kao predtretmana prvi dan i nakon dva tjedna izlaganja kiseloj kiši: a) modul impedancije i b) fazni kut (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni korištenjem modela prikazanog na slici 4.43.).⁸³

Tablica 4.30. Vrijednosti impedancijskih parametara patinirane bronce zaštićene Paraloidom B72 sa i bez predtretmana s fosfonskom kiselinom dobivene modeliranjem eksperimentalnih podataka korištenjem ekvivalentnog električnog kruga prikazanog na slici 4.43.

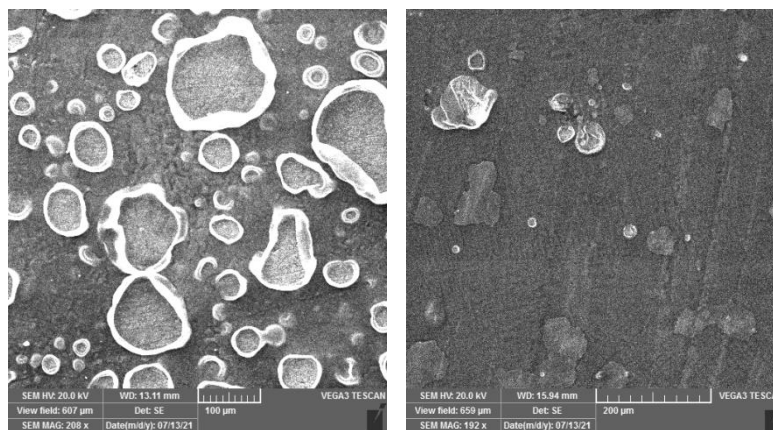
| | R_{po} ($k\Omega \text{ cm}^2$) | Q_{coat} ($nS \text{ S}^n \text{ cm}^{-2}$) | n_{coat} | R_{ct} ($k\Omega \text{ cm}^2$) | Q_{dl} ($\mu S \text{ S}^n \text{ cm}^{-2}$) | n_{dl} |
|---------------------------------------|--|--|------------|--|---|----------|
| Paraloid B-72 | | | | | | |
| 1. dan | 8 | 20 | 0.82 | 66 | 1.19 | 0.60 |
| Nakon 2 tjedna | 77 | 6.64 | 0.93 | 73 | 0.86 | 0.50 |
| Nakon 3 tjedna | 76 | 8.58 | 0.93 | 89 | 0.60 | 0.55 |
| Kist 5x, D 80 °C/Paraloid B-72 | | | | | | |
| 1. dan | 97 | 6.00 | 0.87 | 215 | 1.15 | 0.50 |
| Nakon 2 tjedna | 128 | 5.04 | 0.94 | 1741 | 0.11 | 0.50 |
| Nakon 3 tjedna | 126 | 5.34 | 0.94 | 1844 | 0.13 | 0.50 |

Kao što se može vidjeti iz Bodeovog prikaza (Slika 4.57.a), vrijednosti modula impedancije više su nakon dva tjedna nego prvog dana uranjanja, kako za uzorke zaštićene samo Paraloidom B72 tako i za uzorke koji su tretirani COOH-PA. Vrijednosti R_{po} (tablica 4.30.) veće su za patinu tretiranu fosfonskom kiselinom. Fosfonska kiselina ispunjava pore patine i djelomično pore premaza, što otežava prodiranje elektrolita. Najveći utjecaj fosfonske

kiseline na poboljšanje svojstava organskog premaza može se vidjeti iz porasta vrijednosti R_{ct} . Ovo potvrđuje da fosfonska kiselina inhibira otapanje patinirane bronce u porama premaza.

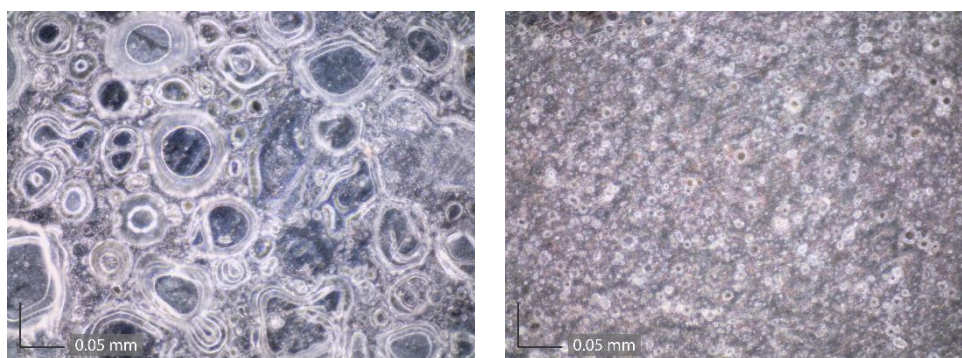
4.5.2.1. Ispitivanje površine

Slika 4.58. prikazuje SEM slike uzoraka zaštićenih Paraloidom B72 nakon što su tri tjedna bili uronjeni u otopinu kisele kiše. Uzorak na koji je prije nanošenja Paraloida tretiran fosfonskom kiselinom (kist 5×, S 80 °C) ima znatno manje oštećenja u premazu u usporedbi s uzorkom premazanim samo Paraloidom B72. Iz ovih slika može se zaključiti da filmovi fosfonske kiseline mogu značajno produžiti trajanje premaza Paraloid B72 na patiniranoj bronci. Svaki nedostatak u premazu potencijalni je put za prodor elektrolita. Istraživanja na različitim supstratima pokazala su da kada elektrolit prodre kroz pore i dosegne granicu metal/prevlaka, dolazi do brzog propadanja prevlake.²³⁰ Zanimljivo je primijetiti da EIS spektri uzoraka zaštićenih Paraloidom B72 (slika 4.57.) nisu otkrili propadanje zaštite premazom. To se može objasniti činjenicom da je stvaranje defekata u premazu popraćeno transformacijom patine u kontaktu s elektrolitom. Stoga se smanjenje impedancije zbog prvog procesa kompenzira povećanjem impedancije zbog drugog procesa koji se odvija u porama prevlake.



Slika 4.58. SEM slike patine zaštićene a) Paraloidom B72 i b) patine na koju je kistom nanescena COOH-PA i potom zaštićena Paraloidom B72, nakon tri tjedna izlaganja umjetnoj kiseljoj kiši.⁸³

Uzorci zaštićeni Paraloidom B72, sa ili bez predtretmana fosfonskom kiselinom, također su bili izloženi korozivskoj komori s NO_2 . Nakon dva tjedna izlaganja uzorci su pregledani optičkim mikroskopom pri povećanju od $740\times$ (slika 4.59.). Uzorak na koji je nanescena fosfonska kiselina pokazao je znatno manje nedostataka u premazu. Na uzorku gdje je premaz nanesen direktno na patinu jasno je vidljivo da je cijeli premaz ispucao. Dobivene slike u skladu su sa SEM slikama dobivenim nakon izlaganja uzoraka otopini kisele kiše i s rezultatima dobivenim elektrokemijskim mjerenjima koja pokazuju povoljan učinak korištenja fosfonskih kiselina na zaštitna svojstva Paraloida B72.



Slika 4.59. Uzorci snimljeni optičkim mikroskopom pri povećanju od $740\times$ nakon dva tjedna izloženosti komori za ubrzana korozivska ispitivanja: a) patinirana bronca zaštićena Paraloidom B72 i b) patinirana bronca tretirana filmom fosfonske kiseline i zaštićena Paraloidom B72.⁸³

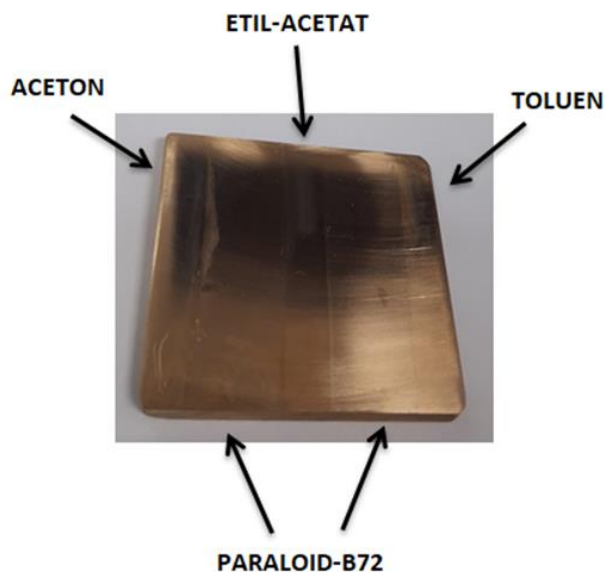
Ispitivanje prionjivosti premaza nije bilo moguće izvesti s obzirom da je prilikom izvedbe mjerenja dolazilo do odvajanja patine s površine, a ne samog premaza (slika 4.60.). Rezultati bi vjerojatno bili drugačiji da je mjerenje provedeno na prirodnoj patini koja je čvršće vezana za površinu metala.



Slika 4.60. Ispitivanje prionjivosti premaza na patiniranoj površini bronce.

4.6. Reverzibilnost

Reverzibilnost primijenjene zaštite važan je konzervatorsko-restauratorski zahtjev. S obzirom da se na metalnoj kulturnoj baštini izloženoj vanjskoj atmosferi zaštita periodički mora ponovno nanositi, u nekim uvjetima nekoliko puta godišnje, a u nekima svakih nekoliko godina, radi uspješnosti ponovno primijene zaštite važno je ukloniti što veći dio prethodnog tretmana.



Slika 4.61. Uklanjanje premaza Paraloid B72 s čiste površine bronce.

U ovom radu ispitana je mogućnost uklanjanja premaza Paraloid B72 s čiste površine CuSn12 bronce. Ispitivanja su pokazala da se premaz može ukloniti upotrebom acetona, etil acetata ili toluena. Komadić vate namoči se odabranim otapalom i mehanički se prelazi preko površine u trajanju od jedne minute. Na slici 4.61. vide se ostaci Paraloida B72 na dijelu brončane pločice gdje nije primijenjeno otapalo.

Sva se tri otapala mogu koristiti i za uklanjanje premaza na patiniranoj bronci, ali važno je ne primijeniti veliku silu kako se ne bi uništili gornji slojevi patine.

Također je ispitana reverzibilnost poluretanskog premaza DRACO GARD 600. Niti jedno od ispitivanih otapala nije pogodno za njegovo uklanjanje.

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je pronaći najpogodniju metodu formiranja samoorganizirajućih monoslojeva dugolančanih fosfonskih kiselina na čistoj i patiniranoj površini bronce te pomoću njih poboljšati adheziju, a time i korozijsku zaštitu, koju navedenim substratima pružaju transparentni organski premazi.

U prvom dijelu rada istražene su različite metode formiranja samoorganizirajućih filmova 16-fosfonoheksadekanske kiseline kako bi se dobili dobro uređeni filmovi na površini s dobrim zaštitnim svojstvima. Kao metode nanošenja ispitane su nanošenje filmova kistom, prskanjem i uranjanjem. Kod nanošenja filmova kistom i prskanjem ispitan je utjecaj broja nanošenja filmova, razmaka između svakog nanošenja i temperatura sušenja tako dobivenih filmova. Zaštitna svojstva dobivenih filmova ispitivana su u umjetnoj kiseloj kiši, polarizacijskim mjerenjima u širokom i uskom području potencijala te su uzorci snimani elektronskim mikroskopom prije i nakon tri tjedna izlaganja umjetnoj kiseloj kiši.

Kod metode kista pokazalo se da najstabilniji filmovi nastaju kada se nanose pet puta uz razmak između svakog nanošenja od pola sata i sušenje na sobnoj temperaturi. Utvrđena je važnost odgovarajućeg vremenskog razmaka između dva nanošenja, koja je objašnjena činjenicom da se kod metode kista mehanički prelazi preko uzorka te ukoliko prethodni sloj nije dovoljno osušen može doći do njegova narušavanja ili uklanjanja. Kod metode prskanja najbolji zaštitni efekt postiže se kod nanošenja je pet puta u razmaku od pet minuta i sušenje na sobnoj temperaturi. Za razliku od kista gdje je potrebno da se već nanese sloj osuši, kod metode prskanja nepotpuno osušena površina između svakog nanošenja pogoduje stvaranju filmova boljih zaštitnih svojstava što je protumačeno boljom reorganizacijom molekula na površini u uređenije strukture. Metodom uranjanja također se dobivaju filmovi koji poboljšavaju korozijsku otpornost bronce, ali njihova je učinkovitost zaštite kroz tri tjedna u kiselj kiši nešto niža od filmova dobivenih prethodno spomenutim metodama. Metodama kista i prskanja nastaju deblji filmovi na površini, a veća debljina više doprinosi korozijskoj zaštiti. S druge strane metoda uranjanja je pogodnija za dobivanje uređenijih filmova. Slike dobivene elektronskom mikroskopijom pokazuju kompaktne filmove prije izlaganja kiselj kiši dok nakon tri tjedna u korozivnom mediju dolazi do vrlo malih promjena u strukturi filma te nastaju pore u filmu koje se na temelju rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije mogu objasniti transformacijom filma u vanjski porozni te unutarnji kompaktni film koji pruža veću zaštitu.

U idućem koraku uspoređena su svojstva filmova, dobivenih metodom uranjanja, triju fosfonskih kiselina koje su se razlikovale u duljini alkilnog lanca i završnim skupinama. Kod sve tri kiseline ispitan se utjecaj koncentracije adsorpcijske otopine na strukturu i zaštitna svojstva filmova u kiseloj kiši. Elipsometrijskim mjerenjima utvrđeno je da debljina filmova raste s koncentracijom adsorpcijske otopine, ali i da debljina filma značajno ovisi o strukturi fosfonske kiseline koja čini film. S povećanjem debljine filma rasla je efikasnost i trajnost korozijske zaštite koju on pruža brončanoj podlozi. Najbolja zaštitna svojstva u vremenu ima 12-aminododecylfosfonska kiselina koja tvori najdeblje filmove. Iako heksadecylfosfonska kiselina tvori superhidrofobne filmove, kada je dobivena iz koncentriranije otopine te zadržava superhidrofobnost i nakon tri tjedna u kiseloj kiši, ona nije pokazala najveće vrijednosti polarizacijskog otpora u vremenu.

Istraživanja utjecaja sastava metalne podloge na formiranje filmova fosfonskih kiselina ispitano je sa 16-fosfonoheksadekanskim kiselinom na čistom cinku, kositru, bakru te na binarnoj CuSn6 bronci i dvije bronce kompleksnog sastava (CuSn12 i kvarterna bronca). Cink je izrazito korozijski neotporan što je dovelo do brzog otapanja zaštitnog filma. Kod drugih metalnih supstrata zaštitni film pokazao je znatno bolja svojstva i stabilnost u vremenu što je pripisano većoj stabilnosti same podloge. Također je FTIR spektroskopijom potvrđeno nastajanje karboksilata i fosfonata, tj. kompleksa između funkcionalnih skupina fosfonske kiseline i metalnih iona nastalih sporim otapanjem podloge. Pretpostavljeno je da ovi kompleksi doprinose stabilizaciji filma .

U idućem koraku su samoorganizirajući filmovi 16-fosfonoheksadekanske i 12-aminododecylfosfonske kiseline ispitivani kao poboljšivači adhezije akrilatnih premaza Paraloid B72 i Paraloid B44 te poliuretanskog premaza na CuSn12 bronci. Da bi se samoorganizirajući filmovi mogli koristiti prije nanošenja premaza, potrebno je da na površini bude prisutan samo kemisorbirani monosloj, a kao najbolja metoda uklanjanja gornjih slojeva filma pokazalo se brisanje papirom natopljenim etanolom. Ovom metodom uspješno se uklanjaju gornji slojevi filma bez oštećivanja prvog sloja koji je vezan na broncu. Vrijednost kapaciteta filma dobivena iz rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije pokazuje da se najtanji film dobiva upravo ovom metodom.

Elektrokemijska ispitivanja pokazala su da film 16-fosfonoheksadekanske kiseline poboljšava zaštitna svojstva Paraloida B72 izloženog i kiseloj kiši i vanjskoj atmosferi, a također se i 12-aminododecylfosfonska kiselina pokazala uspješnom u kiseloj kiši. Iako

Paraloid B44 ima vrlo sličan sastav kao i Paraloid B72, filmovi fosfonske kiseline nisu doprinijeli trajnijem poboljšanju njegovih zaštitnih svojstava u kiseloj kiši. U slučaju poliuretanskog premaza, obje ispitivane kiseline su se pokazale uspješnima poboljšanju njegovih zaštitnih svojstava. Rezultati ispitivanja prionjivosti premaza vlačnom metodom potvrdili su da u svim ispitivanim slučajevima predtretman površine bronce fosfonskom kiselinom rezultira povećanjem adhezije premaza.

Fosfonske kiseline također poboljšavaju korozijsku otpornost patinirane bronce izložene kiseloj kiši te se pokazalo da je sušenje filmova nakon njihova nanošenja važan korak jer se pospješuje kemijsko vezanje molekula na patiniranu površinu. Također poboljšavaju zaštitna svojstva Paraloida B72 na patiniranim površinama. Elektronskom mikroskopijom pokazano je da u premazu izloženom kiseloj kiši nastaje znatno manje defekata ako je površina prethodno tretirana fosfonskim kiselinama.

Iz rezultat istraživanja provedenih u ovom radu može se zaključiti da odabrane dugolančane fosfonske kiseline mogu u znatnoj mjeri poboljšati korozijsku otpornost bronce kao i doprinijeti trajnosti zaštite koju pružaju odabrani akrilni i poliuretanski premazi.

6. POPIS LITERATURE

1. Heusler, K. E., Landolt, D. & Trasatti, S. Electrochemical corrosion nomenclature. *Pure Appl. Chem.* **61**, 19–22 (1989).
2. Ema Stupnišek-Lisac. *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*. (Faculty of Chemical Engineering and Technology, 2008).
3. Marušić, K. Protection of patinated bronze by non-toxic inhibitors. *Faculty of Chemical Engineering and Technology* vol. Doctorate (University of Zagreb, 2010).
4. FitzGerald, K. P., Nairn, J., Skennerton, G. & Atrens, A. Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper. *Corros. Sci.* **48**, 2480–2509 (2006).
5. ATAS International. <https://www.atas.com/did-you-know-series/copper-availability-and-attributes>.
6. Leygraf, C., Wallinder, I. O., Tidblad, J. & Graedel, T. *Atmospheric corrosion*. (Wiley).
7. Privitera, A. *et al.* Raman approach to the forensic study of bronze patinas. *Journal of Archaeological Science: Reports* vol. 39 (2021).
8. Hughes, R. & Rowe, M. *The Colouring, Bronzing and Patination of Metals. Studies in Conservation* vol. 30 (Thames & Hudson, 1991).
9. Rocca, E. & Mirambet, F. *Corrosion of metallic heritage artefacts. Corrosion inhibitors for metallic artefacts: temporary protection* (Woodhead Publishing Limited, 2007).
10. Watt, J., Tidblad, J., Hamilton, R. & Kucera, V. *The effects of air pollution on cultural heritage. The Effects of Air Pollution on Cultural Heritage* (Springer, 2009). doi:10.1007/978-0-387-84893-8.
11. Varotsos, C., Tzanis, C. & Cracknell, A. The enhanced deterioration of the cultural heritage monuments due to air pollution. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **16**, 590–592 (2009).
12. Tidblad, J. *et al.* Exposure programme on atmospheric corrosion effects of acidifying

- pollutants in tropical and subtropical climates. *Water, Air, Soil Pollut. Focus* **7**, 241–247 (2007).
13. Samie, F., Tidblad, J., Kucera, V. & Leygraf, C. Atmospheric Corrosion Effects of HNO₃. *J. Electrochem. Soc.* **154**, C249 (2007).
 14. Sablier, M. & Garrigues, P. Cultural heritage and its environment: An issue of interest for Environmental Science and Pollution Research. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **21**, 5769–5773 (2014).
 15. Best, G. *Environmental Pollution Studies. Environmental Pollution Studies* (Liverpool University Press, 1999). doi:10.5949/upo9781846313035.
 16. Geneva Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution. <https://eur-lex.europa.eu/EN/legal-content/summary/geneva-convention-on-long-range-transboundary-air-pollution.html>.
 17. Eni. *Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts*. (Woodhead Publishing Limited, 2013).
 18. Di Turo, F. *et al.* Impacts of air pollution on cultural heritage corrosion at European level: What has been achieved and what are the future scenarios. *Environ. Pollut.* **218**, 586–594 (2016).
 19. Samie, F. & Tidblad, J. Influence of nitric acid on atmospheric corrosion of copper, zinc and carbon steels. *Corros. Eng. Sci. Technol.* **43**, 117–122 (2008).
 20. Newby, P. T., Mansfield, T. A. & Hamilton, R. S. Sources and economic implications of building soiling in urban areas. *Sci. Total Environ.* **100**, 347–365 (1991).
 21. Scott, D. A. *Copper and Bronze in Art: corrosion, colorants, conservation. Studies in Conservation* vol. 47 (Getty Publications, 2002).
 22. Robbiola, L. & Hurltel, L.-P. New contribution to the study of corrosion mechanisms of outdoor bronzes. Characterization of the corroding surfaces of Rodin's bronzes. *Mem. Etud. Sci. Rev. Met.* **88**, (1991).
 23. Degryny, C. *Protect our European outdoor bronze monuments, Good Practice Guide*. (2002).

24. Argyropoulos, V. *Metals and museums in the Mediterranean*. (TEI of Athens, 2008).
25. Watkinson, D. Preservation of metallic cultural heritage. *Shreir's Corros.* 3307–3340 (2010) doi:10.1016/B978-044452787-5.00172-4.
26. McNamara, C. J., Breuker, M., Helms, M., Perry, T. D. & Mitchell, R. Biodeterioration of Inbralac used for the protection of bronze monuments. *J. Cult. Herit.* **5**, 361–364 (2004).
27. Li, C. *Biodeterioration of Acrylic Polymers Paraloid B-72 and B-44: Report on Field Trials*. http://www.jiaa-kaman.org/pdfs/aas_15/AAS_15_Li_C_pp_283_290.pdf (2006).
28. Ellingson, L. A., Shedlosky, T. J., G.P. Bierwagen, E., Rie, .R. de la & Brostoff, L. B. The use of electrochemical impedance spectroscopy in the evaluation of coatings for outdoor bronze. *Stud. Conserv.* **49**, 53–62 (2004).
29. Lakovi i smole u slikarstvu / Varnishes and resins in painting. <https://www.scribd.com/document/22149599/Lakovi-i-smole-u-slikarstvu-Varnishes-and-resins-in-painting>.
30. Moffett, D. L. Wax Coatings on Ethnographic Metal Objects: Justifications for Allowing a Tradition to Wane. *Source J. Am. Inst. Conserv.* **35**, 28 (1996).
31. Thickett, D. Corrosion protection for complex large equipment. *Big Stuff* (2015).
32. Thickett, D. & Bethan Stanley. The use and mis-use of Renaissance wax. in *Metal 2019 Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group* (2019).
33. Otmačić Ćurković, H., Kosec, T., Marušić, K. & Legat, A. An electrochemical impedance study of the corrosion protection of artificially formed patinas on recent bronze. *Electrochimica Acta* vol. 83 28–39 (2012).
34. Salvadori, B. *et al.* Traditional and innovative protective coatings for outdoor bronze: Application and performance comparison. *J. Appl. Polym. Sci.* **135**, 1–12 (2018).
35. Zhang, Z., Chen, S., Li, Y., Li, S. & Wang, L. A study of the inhibition of iron corrosion by imidazole and its derivatives self-assembled films. *Corros. Sci.* **51**, 291–

- 300 (2009).
36. Marušić, K., Otmačić-Ćurković, H., Takenouti, H., Mance, A. D. & Stupnišek-Lisac, E. Corrosion protection of synthetic bronze patina. *Chem. Biochem. Eng. Q.* **21**, 71–76 (2007).
 37. Marušić, K., Otmačić-Ćurković, H., Horvat-Kurbegović, Š., Takenouti, H. & Stupnišek-Lisac, E. Comparative studies of chemical and electrochemical preparation of artificial bronze patinas and their protection by corrosion inhibitor. *Electrochimica Acta* vol. 54 7106–7113 (2009).
 38. Molina, M. T., Cano, E. & Ramírez-Barat, B. Protective coatings for metallic heritage conservation: A review. *J. Cult. Herit.* **62**, 99–113 (2023).
 39. Stéphanie Hollner. Développement de nouveaux traitements de protection à base d'acide carboxylique pour la conservation d'objets en fer du patrimoine culturel. (2018).
 40. Rapin, C., D'Huysser, A., Labbe, J. R., Gengembre, L. & Steinmetz, P. Etude de l'inhibition de la corrosion aqueuse du cuivre par les carboxylates linéaires saturés. II. Caractérisation des films superficiels formés par réaction entre le cuivre et l'anion heptanoate. *Rev. Metall. Cah. D'Informations Tech.* **93**, 719–727 (1996).
 41. Rocca, E. & Steinmetz, J. Inhibition of lead corrosion with saturated linear aliphatic chain monocarboxylates of sodium. *Corros. Sci.* **43**, 891–902 (2001).
 42. Raman, A. & Gawalt, E. S. Self-assembled monolayers of alkanolic acids on the native oxide surface of SS316L by solution deposition. *Langmuir* **23**, 2284–2288 (2007).
 43. Allara, D. L. & Nuzzo, R. G. Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 1. Formation, Dynamics, and Physical Properties of n -Alkanoic Acids Adsorbed from Solution on an Oxidized Aluminum Surface. *Langmuir* **1**, 45–52 (1985).
 44. Allara, D. L. & Nuzzo, R. G. Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 2. Quantitative Infrared Spectroscopic Determination of Equilibrium Structures of Solution-Adsorbed n-Alkanoic Acids on an Oxidized Aluminum Surface. *Langmuir* **1**, 52–66 (1985).
 45. Tao, Y.-T. Structural Comparison of Self-Assembled Monolayers of n-Alkanoic Acids

- on the Surfaces of Silver, Copper, and Aluminum. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 4350–4358 (1993).
46. Lim, M. S. *et al.* Adsorption and desorption of stearic acid self-assembled monolayers on aluminum oxide. *Langmuir* **23**, 2444–2452 (2007).
 47. Adriaens, A., De Bisschop, F., Dowsett, M. & Schotte, B. Growth and real time corrosion resistance monitoring of lead decanoate coatings. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 7351–7355 (2008).
 48. Elia, A., De Wael, K., Dowsett, M. & Adriaens, A. Electrochemical deposition of a copper carboxylate layer on copper as potential corrosion inhibitor. *J. Solid State Electrochem.* **16**, 143–148 (2012).
 49. De Keersmaecker, M., De Wael, K. & Adriaens, A. The use of lead dodecanoate as an environmentally friendly coating to inhibit the corrosion of lead objects: Comparison of three different deposition methods. *Prog. Org. Coatings* **74**, 1–7 (2012).
 50. De Wael, K. *et al.* Electrochemical deposition of dodecanoate on lead in view of an environmentally safe corrosion inhibition. *J. Solid State Electrochem.* **14**, 407–413 (2010).
 51. De Keersmaecker, M., De Wael, K. & Adriaens, A. Influence of the deposition method, temperature and deposition time on the corrosion inhibition of lead dodecanoate coatings deposited on lead surfaces. *J. Solid State Electrochem.* **17**, 1259–1269 (2013).
 52. Smith, D. PROCEEDINGS OF THE INTERIM MEETING OF THE ICOM-CC METAL WORKING GROUP. in *Metal 2010: proceedings of the interim meeting of the ICOM-CC Metal Working Group, October 11-15, 2010, Charleston, South Carolina, USA* 256–265 (2011).
 53. Milošev, I., Kosec, T. & Bele, M. The formation of hydrophobic and corrosion resistant surfaces on copper and bronze by treatment in myristic acid. *J. Appl. Electrochem.* **40**, 1317–1323 (2010).
 54. Raman, A. *et al.* Understanding organic film behavior on alloy and metal oxides. *Langmuir* **26**, 1747–1754 (2010).
 55. Pawsey, S., Yach, K., Halla, J. & Reven, L. Self-assembled monolayers of alkanolic

- acids: A solid-state NMR study. *Langmuir* **16**, 3294–3303 (2000).
56. Liakos, I. L., Newman, R. C., McAlpine, E. & Alexander, M. R. Comparative study of self-assembly of a range of monofunctional aliphatic molecules on magnetron-sputtered aluminium. *Surf. Interface Anal.* **36**, 347–354 (2004).
 57. Pawsey, S. *et al.* ¹H Fast MAS NMR studies of hydrogen-bonding interactions in self-assembled monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 4174–4184 (2003).
 58. Pawsey, S., Yach, K. & Reven, L. Self-assembly of carboxyalkylphosphonic acids on metal oxide powders. *Langmuir* **18**, 5205–5212 (2002).
 59. Quiñones, R., Raman, A. & Gawalt, E. S. Functionalization of nickel oxide using alkylphosphonic acid self-assembled monolayers. *Thin Solid Films* **516**, 8774–8781 (2008).
 60. Quinones, R. & Gawalt, E. S. Study of the Formation of Self-Assembled Monolayers on Nitinol. *Langmuir* 10123–10130 (2007).
 61. Kanta, A., Sedev, R. & Ralston, J. The formation and stability of self-assembled monolayers of octadecylphosphonic acid on titania. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* vol. 291 51–58 (2006).
 62. Kruszewski, K. M., Renk, E. R. & Gawalt, E. S. Self-assembly of organic acid molecules on the metal oxide surface of a cupronickel alloy. *Thin Solid Films* **520**, 4326–4331 (2012).
 63. Raman, A., Dubey, M., Gouzman, I. & Gawalt, E. S. Formation of self-assembled monolayers of alkylphosphonic acid on the native oxide surface of SS316L. *Langmuir* **22**, 6469–6472 (2006).
 64. Adden, N. *et al.* Phosphonic acid monolayers for binding of bioactive molecules to titanium surfaces. *Langmuir* **22**, 8197–8204 (2006).
 65. Fiurasek, P. & Reven, L. Phosphonic and sulfonic acid-functionalized gold nanoparticles: A solid-state NMR study. *Langmuir* **23**, 2857–2866 (2007).
 66. Al-Khalidi, T. A. & Lyon, S. B. The effect of interfacial chemistry on coating adhesion and performance: A mechanistic study using aminobutylphosphonic acid. *Prog. Org.*

- Coatings* **75**, 449–455 (2012).
67. Fonder, G. *et al.* Anchoring of alkylphosphonic derivatives molecules on copper oxide surfaces. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 6300–6307 (2011).
 68. Zhao, W. *et al.* The nature of self-assembled octadecylphosphonic acid (ODPA) layers on copper substrates. *J. Colloid Interface Sci.* **581**, 816–825 (2021).
 69. Mioč, E. K. Dugolančane organske kiseline kao inhibitori korozije čelika i legura bakra u prirodnim vodama. (2018).
 70. Ulman, A. *An introduction to ULTRATHIN ORGANIC FILMS From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly. An introduction to ULTRATHIN ORGANIC FILMS From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly, Part-2: Langmuir-Blodgett Films* (1991).
 71. Kaufmann, C. R., Mani, G., Marton, D., Johnson, D. M. & Agrawal, C. M. Long-term stability of self-assembled monolayers on 316L stainless steel. *Biomed. Mater.* **5**, (2010).
 72. Monolayers, C., Pujari, S. P., Scheres, L., Marcelis, A. T. M. & Zuilhof, H. Covalent Surface Modification of Oxide Surfaces Angewandte. *Angew. Chem. Int. Ed.* 6322–6356 (2014) doi:10.1002/anie.201306709.
 73. Hajdari, Z., Ćurković, H. O., Čadež, V. & Šegota, S. Corrosion Protection of Cupronickel Alloy by Self-Assembled Films of Fatty Acids. *J. Electrochem. Soc.* **163**, C145–C155 (2016).
 74. Spori, D. M. *et al.* Influence of alkyl chain length on phosphate self-assembled monolayers. *Langmuir* **23**, 8053–8060 (2007).
 75. Whitesides, G. M., Ferguson, G. S., Allara, D., Scherson, D. & Ulman, A. Organized molecular assemblies. *Crit. Rev. Surf. Chem.* **3**, 49–65 (1993).
 76. Schreiber, F. *Structure and growth of self-assembling monolayers. Progress in Surface Science* vol. 65 www.elsevier.com/locate/progsurf (2000).
 77. Ulman, A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chem. Rev.* **96**, 1533–1554 (1996).
 78. Telegdi, J. Formation of self-assembled anticorrosion films on different metals.

- Materials (Basel)*. **13**, 5089 (2020).
79. Kristan Mioč, E. & Otmačić Ćurković, H. Corrosion protection by octadecylphosphonic acid in flow conditions. *Chem. Biochem. Eng. Q.* **33**, 395–403 (2019).
 80. Gretić, Z. H. *et al.* The Influence of Thickness of Stearic Acid Self-Assembled Film on Its Protective Properties. *J. Electrochem. Soc.* **163**, C937–C944 (2016).
 81. Kristan Mioč, E., Hajdari Gretić, Z. & Otmačić Ćurković, H. Modification of cupronickel alloy surface with octadecylphosphonic acid self-assembled films for improved corrosion resistance. *Corros. Sci.* **134**, 189–198 (2018).
 82. Mikić, D., Otmačić Ćurković, H. & Hosseinpour, S. Bronze corrosion protection by long-chain phosphonic acids. *Corros. Sci.* **205**, (2022).
 83. Mikić, D. & Otmačić Ćurković, H. Protection of Patinated Bronze with Long-Chain Phosphonic Acid/Organic Coating Combined System. *Materials (Basel)*. **16**, (2023).
 84. Jadhav, S. A. Self-assembled monolayers (SAMs) of carboxylic acids: An overview. *Cent. Eur. J. Chem.* **9**, 369–378 (2011).
 85. Zisman, W. A. Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution. 1–51 (1964) doi:10.1021/ba-1964-0043.ch001.
 86. Nuzzo, R. G. & Allara, D. L. Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides on Gold Surface. *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4481–4483 (1983).
 87. Nozawa, K., Nishihara, H. & Aramaki, K. Chemical modification of alkanethiol monolayers for protecting iron against corrosion. *Corros. Sci.* **39**, 1625–1639 (1997).
 88. Volmer, M., Stratmann, M. & Viefhaus, H. Electrochemical and electron spectroscopic of iron surfaces modified with thiols. *Surf. Interface Anal.* **16**, 278–282 (1990).
 89. Grundmeier, G., Reinartz, C., Rohwerder, M. & Stratmann, M. Corrosion properties of chemically modified metal surfaces. *Electrochim. Acta* **43**, 165–174 (1998).
 90. Jennings, G. K. & Laibinis, P. E. Self-assembled monolayers of alkanethiols on copper provide corrosion resistance in aqueous environments. *Colloids and Surfaces* **116**, 105–114 (1996).

91. Laibinis, P. E. & Whitesides, G. M. Self-assembled monolayers of n-alkanethiolates on copper are barrier films that protect the metal against oxidation by air. *Journal of the American Chemical Society* vol. 114 9022–9028 (1992).
92. Yamamoto, Y., Nishihara, H. & Aramaki, K. Self-Assembled Layers of Alkanethiols on Copper for Protection Against Corrosion. *J. Electrochem. Soc.* **140**, 436–443 (1993).
93. Flynn, N. T., Tran, T. N. T., Cima, M. J. & Langer, R. Long-Term Stability of Self-Assembled Monolayers in Biological Media. *Langmuir* **19**, 10909–10915 (2003).
94. Sung, I. H. & Kim, D. E. Surface damage characteristics of self-assembled monolayers of alkanethiols on metal surfaces. *Tribol. Lett.* **17**, 835–844 (2004).
95. Willey, T. M. *et al.* Rapid degradation of alkanethiol-based self-assembled monolayers on gold in ambient laboratory conditions. *Surf. Sci.* **576**, 188–196 (2005).
96. 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. *Adv. Mater.* **102**, 1103–1169 (2005).
97. Tremont, R., De Jesús-Cardona, H., García-Orozco, J., Castro, R. J. & Cabrera, C. R. 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane as a Cu corrosion inhibitor in KCl solution. *J. Appl. Electrochem.* **30**, 737–743 (2000).
98. Appa Rao, B. V., Kumar, K. C., Iqbal, M. Y. & Sreedhar, B. Corrosion protection of copper by self assembled monolayers. *Indian J. Chem. Technol.* **16**, 25–31 (2009).
99. Folkers, J. P. *et al.* Self-Assembled Monolayers of Long-Chain Hydroxamic Acids on the Native Oxides of Metals. *Langmuir* **11**, 813–824 (1995).
100. Caprioli, F., Martinelli, A., Di Castro, V. & Decker, F. Effect of various terminal groups on long-term protective properties of aromatic SAMs on copper in acidic environment. *J. Electroanal. Chem.* **693**, 86–94 (2013).
101. Hosseinpour, S., Johnson, C. M. & Leygraf, C. Alkanethiols as Inhibitors for the Atmospheric Corrosion. *J. ofThe Electrochem. Soc.* **160**, C270–C276 (2013).
102. Gao, W., Dickinson, L., Grozinger, C., Morin, F. G. & Reven, L. Self-assembled

- monolayers of alkylphosphonic acids on metal oxides. *Langmuir* **12**, 6429–6435 (1996).
103. Gawalt, E. S., Avaltroni, M. J., Koch, N. & Schwartz, J. Self-Assembly and Bonding of Alkanephosphonic Acids on the Native Oxide Surface of Titanium. *Langmuir* **17**, 5736–5738 (2001).
 104. Felhösi, I., Kálmán, E. & Póczik, P. Corrosion protection by self-assembly. *Russ. J. Electrochem.* **38**, 230–237 (2002).
 105. Rocca, E., Bertrand, G., Rapin, C. & Labrune, J. C. Inhibition of copper aqueous corrosion by non-toxic linear sodium heptanoate: Mechanism and ECAFM study. *J. Electroanal. Chem.* **503**, 133–140 (2001).
 106. Sonnenschein, M. F. & Cheatham, C. M. Effect of interfacial energetics on the protection of steel and aluminum surfaces by alkyl acid coatings. *Langmuir* **18**, 3578–3584 (2002).
 107. De Pauli, M. *et al.* Thermal stability and ordering study of long- and short-alkyl chain phosphonic acid multilayers. *Langmuir* **28**, 15124–15133 (2012).
 108. Schwartz, D. K. Mechanisms and kinetics of self-assembled monolayer formation. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52**, 107–137 (2001).
 109. Shubha, H. N., Venkatesha, T. V., Vathsala, K., Pavitra, M. K. & Punith Kumar, M. K. Preparation of self assembled sodium oleate monolayer on mild steel and its corrosion inhibition behavior in saline water. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 10738–10744 (2013).
 110. Feng, Y. *et al.* Characterization of iron surface modified by 2-mercaptobenzothiazole self-assembled monolayers. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 2812–2819 (2006).
 111. Abohalkuma, T., Shaban, A. & Telegdi, J. Corrosion processes controlled by phosphonic acid nano-layers. *Period. Polytech. Chem. Eng.* **60**, 165–168 (2016).
 112. B., B. & J., M. B. Mehanizmi Stvaranja Lijepljenog Spoja. 89–93 (1864).
 113. Teorija adhezije. <https://www.scribd.com/doc/49553501/TEORIJA-ADHEZIJE>.
 114. Awaja, F., Gilbert, M., Kelly, G., Fox, B. & Pigram, P. J. Adhesion of polymers. *Prog.*

- Polym. Sci.* **34**, 948–968 (2009).
115. The Physics of Adhesives. http://ffden-2.phys.uaf.edu/webproj/212_spring_2014/Connor_Mattson/connor_mattson/physics.html.
 116. Packham, D. E. *Handbook of Adhesion: Second Edition. Handbook of Adhesion: Second Edition* vol. 1 (2005).
 117. Sambolek, A. Utjecaj tretiranja površine piezo keramike plazmom na adheziju silikona. (Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2016).
 118. Marcus, P. *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice. Corrosion Mechanisms in Theory and Practice* (2011). doi:10.1201/b11020.
 119. Stratmann, M. Chemically Modified Metal Surfaces-A New Class of Composite Materials. **2**, 191–195 (1990).
 120. Sathyanarayana, M. N. & Yaseen, M. Role of promoters in improving adhesions of organic coatings to a substrate. *Prog. Org. Coatings* **26**, 275–313 (1995).
 121. Harun, M. K., Lyon, S. B. & Marsh, J. A surface analytical study of functionalised mild steel for adhesion promotion of organic coatings. *Prog. Org. Coatings* **46**, 21–27 (2003).
 122. Denayer, J., Delhalle, J. & Mekhalif, Z. Aminealkylthiol and dithiol self-assembly as adhesion promoter between copper substrate and epoxy resin. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 10686–10691 (2011).
 123. Hajdari, Z. Primjena samoorganizirajućih monoslojeva organskih kiselina u zaštiti metala od korozije. (Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2015).
 124. Mansfeld, F. Corrosion Rates From Polarization Resistance Measurements. *Corrosion-NACE* **29**, 397–402 (1973).
 125. *Impedance Spectroscopy*. (John Wiley & Sons, Inc., 2005).
 126. Ćurković, H. O. Interna skripta za vježbe: Konstrukcijski materijali i zaštita. (2008).

127. Orazem, M. E. & Tribollet, B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy. Catalysis from A to Z* (John Wiley & Sons, 2008). doi:10.1002/9783527809080.catatz08861.
128. Princeton Applied Research, Application note: Electrochemical impedance spectroscopy. *PEM Fuel Cell Diagnostic Tools* (2010) doi:10.1201/b11100-5.
129. J. Ross Macdonald. *Impedance Spectroscopy, Emphasizing Solid Materials and Systems*. (Wiley, 1987).
130. Tom Tyner. Infrared Spectroscopy. *ACS Reag. Chem.* **95**, 34–34 (2017).
131. *Handbook of Spectroscopy. Journal of Organometallic Chemistry* (WILEY-VCH, 2003). doi:10.1016/s0022-328x(00)88001-8.
132. Škorić, I. *Molekulska spektroskopija*.
133. Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S. & Vyvyan, J. R. *Introduction to spectroscopy. Population* vol. Vol. 32 (Brooks/Cole, 2009).
134. Mužina, K. BW KAO KOMPATIBILIZATOR PCL/PLA MJEŠAVINA. (Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2016).
135. Yuan, Y. & T. Randall Lee. Contact Angle and Wetting Properties. in *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research* vol. 38 175–178 (2016).
136. Law, K. Y. & Zhao, H. *Surface wetting: Characterization, contact angle, and fundamentals. Surface Wetting: Characterization, Contact Angle, and Fundamentals* (2015). doi:10.1007/978-3-319-25214-8.
137. Leskovic, M. *Karakterizacija materijala*. (2011).
138. DataPhysics. Application note: Surface energy analysis for the verification of treatment effects on different polymer substrates. https://www.dataphysics-instruments.com/Downloads/ApplicationNote_OCA_32_EN.pdf?v=1.0.
139. Bockris, J. O., Reddy, A. K. N. & Gamboa-Aldeco, M. *Modern Electrochemistry. Zeitschrift für Physikalische Chemie* (Kluwer Academic Publishers, 2002). doi:10.1524/zpch.1999.212.part_2.233.
140. Tompkins, H. G. & Hilfiker, J. N. *Spectroscopic ellipsometry. Toraibarojisuto/Journal*

of Japanese Society of Tribologists vol. 57 (Momentum Press, 2016).

141. Keller, H., Simak, P., Schrepp, W. & Dembowski, J. Surface chemistry of thiols on copper: an efficient way of producing multilayers. *Thin Solid Films* **244**, 799–805 (1994).
142. Stevie, F. A. & Donley, C. L. Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A* **38**, 063204 (2020).
143. Hunt, J. H., Guyot-Sionnest, P. & Shen, Y. R. Observation of C-H stretch vibrations of monolayers of molecules optical sum-frequency generation. *Chem. Phys. Lett.* **133**, 189–192 (1987).
144. Shen, Y. R. Surface properties probed by second-harmonic and sum-frequency generation. *Nature* **337**, 519–525 (1989).
145. Wandelt, K. *Encyclopedia of interfacial chemistry*. (Elsevier, 2018).
146. Egerton, R. F. *Physical principles of electron microscopy. BIOS Instant Notes in Analytical Chemistry* (Springer, 2016). doi:10.4324/9780203645444-14.
147. *Handbook of analytical methods for materials*. (Materials Evaluation and Engineering, 2001).
148. Goldstein, J. I. *et al. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. (2018).
149. Brajković, M. Razvoj kapilarne mikroprobe za masenu spektrometriju korištenjem iona megaelektronvoltnih energija. (Sveučilište u Zagrebu, 2022).
150. Kapitanović, A. & Čurković, H. O. The Effect of Corrosion Conditions on Aging of Artificial Patina on Three Bronzes. *Coatings* **12**, (2022).
151. Marušić, K., Hajdari, Z. & Čurković, O. Optimizing the preparation procedure of self-Assembled monolayer of stearic acid for protection of cupronickel alloy. *Acta Chim. Slov.* **61**, 328–339 (2014).
152. Bhure, R., Abdel-Fattah, T. M., Bonner, C., Hall, F. & Mahapatro, A. Stability of phosphonic self assembled monolayers (SAMs) on cobalt chromium (Co-Cr) alloy under oxidative conditions. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 5605–5612 (2011).

153. Dubey, M., Weidner, T., Gamble, L. J. & Castner, D. G. Structure and order of phosphonic acid-based self-assembled monolayers on Si(100). *Langmuir* **26**, 14747–14754 (2010).
154. Fang, M. & Baldelli, S. Grain structures and boundaries on microcrystalline copper covered with an octadecanethiol monolayer revealed by sum frequency generation microscopy. *Journal of Physical Chemistry Letters* vol. 6 1454–1460 (2015).
155. Nie, H. Y., Walzak, M. J. & McIntyre, N. S. Bilayer and odd-numbered multilayers of octadecylphosphonic acid formed on a Si substrate studied by atomic force microscopy. *Langmuir* **18**, 2955–2958 (2002).
156. Lim, M. S., Smiley, K. J. & Gawalt, E. S. Thermally Treated Octadecylphosphonic Acid Thin Film Grown on SS316L and Its Stability. in (ed. Nagarajan, R.) 193–204 (American Chemical Society, 2011).
157. Neves, B. R. A., Salmon, M. E., Russell, P. E. & Troughton, E. B. J. Thermal Stability Study of Self-Assembled Monolayers on Mica. *Langmuir* **16**, 2409–2412 (2000).
158. Shustak, G., Domb, A. J. & Mandler, D. Preparation and characterization of n-alkanoic acid self-assembled monolayers adsorbed on 316L stainless steel. *Langmuir* **20**, 7499–7506 (2004).
159. Grubač, Z. *et al.* Surface Modification of Biodegradable Magnesium Alloys. *J. Electrochem. Soc.* **159**, C253–C258 (2012).
160. Sahoo, R. R. & Biswas, S. K. Frictional response of fatty acids on steel. *J. Colloid Interface Sci.* **333**, 707–718 (2009).
161. Kimura, F., Umemura, J. & Takenaka, T. FTIR–ATR Studies on Langmuir–Blodgett Films of Stearic Acid with 1–9 Monolayers. *Langmuir* vol. 2 96–101 (1986).
162. Baptiste, A. *et al.* X-ray, micro-Raman, and infrared spectroscopy structural characterization of self-assembled multilayer silane films with variable numbers of stacked layers. *Langmuir* **18**, 3916–3922 (2002).
163. O’Brien, J. T., Zeppenfeld, A. C., Richmond, G. L. & Page, C. J. Fourier Transform Infrared Spectroscopy Studies of Hafnium–Alkylbis(phosphonate) Multilayers on Gold: Effects of Alkylbis(phosphonate) Chain Length, Substrate Roughness, and

- Surface Functionalization on Film Structure and Order. *Langmuir* **10**, 4657–4663 (1994).
164. Alonso Frank, M. *et al.* Functionalization of steel surfaces with organic acids: Influence on wetting and corrosion behavior. *Appl. Surf. Sci.* **404**, 326–333 (2017).
165. Chen, D. *et al.* An extremely rapid dip-coating method for self-assembly of octadecylphosphonic acid and its thermal stability on an aluminum film. *J. Mater. Chem. C* **2**, 9941–9948 (2014).
166. Woodward, J. T., Ulman, A. & Schwartz, D. K. Self-assembled monolayer growth of octadecylphosphonic acid on mica. *Langmuir* **12**, 3626–3629 (1996).
167. Žerjav, G. & Milošev, I. Carboxylic acids as corrosion inhibitors for Cu, Zn and brasses in simulated urban rain. *Int. J. Electrochem. Sci.* **9**, 2696–2715 (2014).
168. Chen, Z., Hao, L., Chen, A., Song, Q. & Chen, C. A rapid one-step process for fabrication of superhydrophobic surface by electrodeposition method. *Electrochimica Acta* vol. 59 168–171 (2012).
169. Duwez, A. S., Jonas, U. & Klein, H. Influence of Molecular Arrangement in Self-Assembled Monolayers on Adhesion Forces Measured by Chemical Force Microscopy. *ChemPhysChem* **4**, 1107–1111 (2003).
170. Hosseinpour, S., Gothelid, M., Leygraf, C. & Johnson, C. M. Self-Assembled Monolayers as Inhibitors for the Atmospheric Corrosion of Copper Induced by Formic Acid: A Comparison between Hexanethiol and Hexaneselenol. *J. ofThe Electrochem. Soc.* **161**, C50–C56 (2014).
171. Marušić, K. & Ćurković, H. O. Self-assembling monolayers of stearic acid in protection of steel. *Croat. Chem. Acta* **91**, 427–433 (2018).
172. Rigó, T. *et al.* Inhibition effect of hydroxamic and phosphonic acids Langmuir-Blodgett films on iron corrosion in sodium perchlorate solution. *Electrochem. Solid-State Lett.* **8**, 51–54 (2005).
173. Telegdi, J. *et al.* Inhibition of copper corrosion by self assembled amphiphiles. *Chem. Biochem. Eng. Q.* **21**, 77–82 (2007).

174. Gouzman, I., Dubey, M., Carolus, M. D., Schwartz, J. & Bernasek, S. L. Monolayer vs. multilayer self-assembled alkylphosphonate films: X-ray photoelectron spectroscopy studies. *Surf. Sci.* **600**, 773–781 (2005).
175. Quiñones, R. *et al.* Fabrication of phosphonic acid films on nitinol nanoparticles by dynamic covalent assembly. *Thin Solid Films* **642**, 195–206 (2017).
176. Zorn, G. *et al.* Surface modification of Ti45Nb alloy with an alkylphosphonic acid self-assembled monolayer. *Chem. Mater.* **17**, 4218–4226 (2005).
177. Roy, F. *et al.* Influence of modification time and high frequency ultrasound irradiation on self-assembling of alkylphosphonic acids on stainless steel: Electrochemical and spectroscopic studies. *Ultrason. Sonochem.* **28**, 269–275 (2016).
178. Attar, M. R., Khajavian, E., Hosseinpour, S. & Davoodi, A. Fabrication of micro–nano-roughened surface with superhydrophobic character on an aluminium alloy surface by a facile chemical etching process. *Bull. Mater. Sci.* **43**, 31 (2020).
179. Nezhad, A. H. N., Arefinia, R., Kashefi, M., Davoodi, A. & Hosseinpour, S. Compatibility of fabrication of superhydrophobic surfaces and addition of inhibitors in designing corrosion prevention strategies for electrodeposited nickel in saline solutions. *Appl. Surf. Sci.* **493**, 1243–1254 (2019).
180. Thissen, P., Valtiner, M. & Grundmeier, G. Stability of phosphonic acid self-assembled monolayers on amorphous and Single-crystalline aluminum oxide surfaces in aqueous solution. *Langmuir* **26**, 156–164 (2010).
181. Nothdurft, P. *et al.* Surface characterization of copper substrates modified with carboxyl terminated phosphonic acids. *Int. J. Adhes. Adhes.* **84**, 143–152 (2018).
182. Hosseinpour, S., Hedberg, J., Baldelli, S., Leygraf, C. & Johnson, M. Initial oxidation of alkanethiol-covered copper studied by vibrational sum frequency spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **115**, 23871–23879 (2011).
183. Varvara, S., Muresan, L. M., Rahmouni, K. & Takenouti, H. Evaluation of some non-toxic thiadiazole derivatives as bronze corrosion inhibitors in aqueous solution. *Corrosion Science* vol. 50 2596–2604 (2008).
184. Masi, G. *et al.* Characterization of typical patinas simulating bronze corrosion in

- outdoor conditions. *Mater. Chem. Phys.* **200**, 308–321 (2017).
185. Sato, H. *et al.* Observation of self-assembled layers of alkyl phosphonic acid on aluminum using low-voltage scanning electron microscopy and AFM. *Surf. Interface Anal.* **45**, 1441–1445 (2013).
186. Robbiola, L. *et al.* New insight into the nature and properties of pale green surfaces of outdoor bronze monuments. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **92**, 161–169 (2008).
187. Herting, G., Goidanich, S., Odnevall Wallinder, I. & Leygraf, C. Corrosion-induced release of Cu and Zn into rainwater from brass, bronze and their pure metals. A 2-year field study. *Environ. Monit. Assess.* **144**, 455–461 (2008).
188. de Oliveira, F. J. R., Lago, D. C. B., Senna, L. F., de Miranda, L. R. M. & D’Elia, E. Study of patina formation on bronze specimens. *Mater. Chem. Phys.* **115**, 761–770 (2009).
189. Ammeloot, F., Fiaud, C. & Sutter, E. M. M. Characterization of the oxide layers on a Cu-13Sn alloy in a NaCl aqueous solution without and with 0.1 M benzotriazole. Electrochemical and photoelectrochemical contributions. *Electrochim. Acta* **44**, 2549–2558 (1999).
190. Masi, G. *et al.* Evaluation of the protectiveness of an organosilane coating on patinated Cu-Si-Mn bronze for contemporary art. *Prog. Org. Coatings* **127**, 286–299 (2019).
191. Wadsak, M., Aastrup, T., Odnevall Wallinder, I., Leygraf, C. & Schreiner, M. Multianalytical in situ investigation of the initial atmospheric corrosion of bronze. *Corros. Sci.* **44**, 791–802 (2002).
192. Chiavari, C. *et al.* The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: The action of stagnant rain water. *Corros. Sci.* **52**, 3002–3010 (2010).
193. Kosec, T. *et al.* Development of multi-component fluoropolymer based coating on simulated outdoor patina on quaternary bronze. *Prog. Org. Coatings* **131**, 27–35 (2019).
194. Bernardi, E. *et al.* The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: The leaching action of acid rain. *Corros. Sci.* **51**, 159–170 (2009).

195. Bernardi, E., Chiavari, C., Martini, C. & Morselli, L. The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: An evaluation of the dissolution rate of the alloying elements. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **92**, 83–89 (2008).
196. Chiavari, C. *et al.* Composition and electrochemical properties of natural patinas of outdoor bronze monuments. *Electrochim. Acta* **52**, 7760–7769 (2007).
197. Kosec, T. *et al.* Corrosion protection of brown and green patinated bronze. *Prog. Org. Coatings* **161**, (2021).
198. Frey, B. L., Hanken, D. G. & Corn, R. M. Vibrational Spectroscopic Studies of the Attachment Chemistry for Zirconium Phosphonate Multilayers at Gold and Germanium Surfaces. *Langmuir* **9**, 1815–1820 (1993).
199. Moine, M. M. *et al.* Grafting and characterization of dodecylphosphonic acid on copper: Macro-tribological behavior and surface properties. *Surf. Coatings Technol.* **232**, 567–574 (2013).
200. Turcan-Trofin, G. O. *et al.* Copper(II) complexes with spherical morphology generated in one step by amphiphilic ligands: in situ view of the self-assembling, characterization, catalytic activity. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **580**, 123756 (2019).
201. Zhang, B. *et al.* Surface functionalization of zinc oxide by carboxyalkylphosphonic acid self-assembled monolayers. *Langmuir* **26**, 4514–4522 (2010).
202. Grubač, Z. *et al.* Functionalization of biodegradable magnesium alloy implants with alkylphosphonate self-assembled films. *Mater. Sci. Eng. C* **33**, 2152–2158 (2013).
203. Ly, N. H. *et al.* Spectroscopic measurements of interactions between hydrophobic 1-pyrenebutyric acid and silver colloidal nanoparticles. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **518**, 295–303 (2017).
204. C.D. Wagner *et al.* <https://srdata.nist.gov/xps/>. (2003).
205. Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E. & Bomben, K. D. *No Title*. (Perkin-Elmer Corporation, 1992).
206. Krzykawska, A., Ossowski, J., Zaba, T. & Cyganik, P. Binding groups for Highly

- Ordered SAMs formation: Carboxylic versus Thiol. *Chem. Commun.* **53**, 5748–5751 (2017).
207. Valla, V. & Bakola-Christianopoulou, M. Chemical aspects of organotin derivatives of beta-diketones, quinonoids, steroids and some currently used drugs: A review of the literature with emphasis on the medicinal potential of organotins. *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.* **37**, 507–525 (2007).
208. Cachet, C. *et al.* EIS investigation of zinc dissolution in aerated sulfate medium. Part I: Bulk zinc. *Electrochim. Acta* **47**, 509–518 (2001).
209. Mouanga, M. *et al.* Galvanic corrosion between zinc and carbon steel investigated by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta* **88**, 6–14 (2013).
210. Magaino, S. *et al.* Zinc corrosion in simulated acid rain. *Electrochim. Acta* **44**, 4307–4312 (1999).
211. Li, M. C., Royer, M., Stien, D., Lecante, A. & Roos, C. Inhibitive effect of sodium eperuate on zinc corrosion in alkaline solutions. *Corros. Sci.* **50**, 1975–1981 (2008).
212. Katić, J., Metikoš-Huković, M., Šarić, I. & Petravić, M. Semiconducting Properties of the Oxide Films Formed on Tin: Capacitive and XPS Studies. *J. Electrochem. Soc.* **163**, C221–C227 (2016).
213. Ntelia, E. & Karapanagiotis, I. Superhydrophobic Paraloid B72. *Prog. Org. Coatings* **139**, (2020).
214. Cano, E. *et al.* Electrochemical characterization of organic coatings for protection of historic steel artefacts. *J. Solid State Electrochem.* **14**, 453–463 (2010).
215. Lanez, T., Chaabia, N. & Belaid, A. Electrochemical impedance spectroscopy as a mean of measuring film thickness of calcium sulfate precipitate on an XC70 carbon steel. *Int. Lett. Chem. Phys. Astron.* **32**, 54–61 (2014).
216. Argyropoulos, V., Boyatzis, S. & Giannoulaki, M. *Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts. The role of standards in conservation methods for metals in cultural heritage* (Woodhead Publishing Limited, 2013).
217. Vinçotte, A., Beauvoit, E., Boyard, N. & Guilminot, E. Effect of solvent on

- PARALOID® B72 and B44 acrylic resins used as adhesives in conservation. *Herit. Sci.* **7**, 42 (2019).
218. Loveday David, Paterson Pete & Rodgers Bob. Evaluation of Organic Coatings with EIS. *JCT Coatings Tech* 88–93 (2004).
219. Kruszewski, K. M. *et al.* Reducing Staphylococcus aureus biofilm formation on stainless steel 316L using functionalized self-assembled monolayers. *Mater. Sci. Eng. C* **33**, 2059–2069 (2013).
220. Filipović, I. & Lipanović, S. *Opća i anorganska kemija*. (Školska knjiga, 1995).
221. Bartuli, C., Cigna, R. & Fumei, O. Prediction of durability for outdoor exposed bronzes: estimation of the corrosivity of the atmospheric environment of the Capitoline Hill in Rome. *Stud. Conserv.* **44**, 245–252 (1999).
222. Strandberg, H. Reactions of copper patina compounds - I. Influence of some air pollutants. *Atmos. Environ.* **32**, 3511–3520 (1998).
223. Kosec, T., Legat, A. & Milošev, I. The comparison of organic protective layers on bronze and copper. *Prog. Org. Coatings* **69**, 199–206 (2010).
224. Chiavari, C., Colledan, A., Frignani, A. & Brunoro, G. Corrosion evaluation of traditional and new bronzes for artistic castings. *Mater. Chem. Phys.* **95**, 252–259 (2006).
225. Masi, G. *et al.* Characterisation of typical patinas simulating bronze corrosion in outdoor conditions. *Mater. Chem. Phys.* **200**, 308–321 (2017).
226. Krätschmer, A., Odnevall Wallinder, I. & Leygraf, C. The evolution of outdoor copper patina. *Corros. Sci.* **44**, 425–450 (2002).
227. Cano, E., Lafuente, D. & Bastidas, D. M. Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for metallic cultural heritage: A review. *J. Solid State Electrochem.* **14**, 381–391 (2010).
228. Lim, M. S., Smiley, K. J. & Gawalt, E. S. Thermally Driven Stability of Octadecylphosphonic Acid Thin Films Grown on SS316L. *Scanning* **32**, 304–311 (2010).

229. Marušić, K., Otmačić Ćurković, H. & Takenouti, H. Inhibiting effect of 4-methyl-1-p-tolyimidazole to the corrosion 1. Marušić K, Otmačić Ćurković H, Takenouti H. Inhibiting effect of 4-methyl-1-p-tolyimidazole to the corrosion of bronze patinated in sulphate medium. *Electrochim Acta*. 2011;56(22):7491-7. *Electrochim. Acta* **56**, 7491–7502 (2011).
230. Mansfeld, F. Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings. *J. Appl. Electrochem.* **25**, 187–202 (1995).

ŽIVOTOPIS

Dajana Mikić, rođena je 7. svibnja 1991. godine u Požegi. Diplomski studij završila je 2016. godine na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, a 2017. upisuje doktorski studij Kemijsko inženjerstvo i primijenjena kemija te se zapošljava kao asistent u nastavi na Zavodu za elektrokemiju.

Tijekom studiranja sudjelovala je šest mjeseci kao student volonter na projektu Hrvatske Zaklade za znanost pod nazivom Nekovalentne interakcije u dizajnu novih fotoosjetljivih molekula na Institutu Ruđer Bošković.

Za vrijeme dokorskog studija bila je član Vijeća dokorskog studija u akademskoj godini 2020./2021. Bila je organizatorica međunarodnog kongresa RSE SEE 7 Satellite student regional symposium on electrochemistry te kongresa 10th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry. 2021. bila je organizator i predavač na međunarodnoj ljetnoj školi korozije pod nazivom Zagreb Corrosion Summer School 2021. Također je držala radionice na mnogobrojnim tečajevima iz područja korozije organiziranim za djelatnike iz industrije.

Ima dva znanstvena rada u CC časopisima visokih faktora utjecaja čiji se rezultati nalaze u ovom doktorskom radu.

Sudjelovala u izradi brojnih završnih i diplomskih radova te u izvođenju nastave na matičnom zavodu.