

MEHANIZAM NASTANKA I EVOLUCIJA BAKRENE PATINE U RAZLIČITOM OKRUŽENJU

Petrović, Dragana

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:969747>

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

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

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**MEHANIZAM NASTANKA I EVOLUCIJA BAKRENE PATINE
U RAZLIČITOM OKRUŽENJU**

ZAVRŠNI RAD

**DRAGANA PETROVIĆ
Matični broj: 1531**

Split, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO

MEHANIZAM NASTANKA I EVOLUCIJA BAKRENE PATINE
U RAZLIČITOM OKRUŽENJU

ZAVRŠNI RAD

DRAGANA PETROVIĆ

Matični broj: 1531

Split, rujan 2024.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
STUDY ORIENTATION: CHEMICAL ENGINEERING

**THE MECHANISM OF FORMATION AND EVOLUTION OF
COPPER PATINA IN DIFFERENT ENVIRONMENT**

BACHELOR THESIS

DRAGANA PETROVIĆ

Parent number: 1531

Split, September 2024

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Studij: Prijediplomski studij kemijske tehnologije, smjer: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Mentor: doc. dr. sc. Jelena Jakić

MEHANIZAM NASTANKA I EVOLUCIJA BAKRENE PATINE U RAZLIČITOM OKRUŽENJU

Dragana Petrović, 1531

Sažetak: U ovom radu opisuju se teorijske osnove atmosferske korozije s naglaskom na atmosfersku koroziju bakra i bakrenih legura izloženih različitom okruženju. Također, detaljno je objašnjen mehanizam i evolucija stvaranja patine kao i raznoliki kemijski sastav patine koji je povezan s parametrima iz atmosfere. Bakrene patine su kemijski i metalurški složene strukture koje se mogu prirodno ili umjetno formirati na bakru i bakrenim legurama. Osim što su estetski ugodne, izuzetno su stabilne i sprečavaju daljnju koroziju. Opisan je pregled raznih analitičkih tehnika koje su se koristile za istraživanje kemijskih, strukturnih i morfoloških svojstava patine bitnih za razumijevanje procesa korozije te za očuvanje umjetničkih i arheoloških artefakata.

Gljučne riječi: bakar, atmosferska korozija, patina, karakterizacija

Rad sadrži: 50 stranica, 24 slika, 6 tablice, 48 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

- | | |
|--|-------------|
| 1. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović | predsjednik |
| 2. izv. prof. dr. sc. Mario Nikola Mužek | član |
| 3. doc. dr. sc. Jelena Jakić | mentor |

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology

Study: Undergraduate Study of Chemical Technology, Orientation: Chemical Engineering

Scientific area: Technical sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Supervisor: Jelena Jakić, PhD, assistant professor

THE MECHANISM OF FORMATION AND EVOLUTION OF COPPER PATINA IN DIFFERENT ENVIRONMENT

Dragana Petrović, 1531

Abstract: This paper describes the theoretical basis of atmospheric corrosion, focusing on the atmospheric corrosion of copper and copper alloys exposed to different environments. The mechanism and evolution of patina formation and the different chemical composition of the patina, which depends on the atmospheric parameters, are also explained in detail. Copper patinas are chemically and metallurgically complex structures that can form naturally or artificially on copper and copper alloys. They are not only aesthetically pleasing, but also extremely stable and prevent further corrosion. An overview is given of various analytical techniques that have been used to study the chemical, structural and morphological properties of patinas, which are important for understanding the corrosion process and for the conservation of artistic and archaeological artefacts.

Keywords: copper, atmospheric corrosion, patina, characterization

Thesis contains: 50 pages, 24 figures, 6 tables, 48 references

Original in: Croatian

Defence committee for evaluation and defense of bachelor thesis:

- | | |
|--|--------------|
| 1. Ladislav Vrsalović, PhD, Full Prof. | chair person |
| 2. Mario Nikola Mužek, PhD, Assoc. Prof. | member |
| 3. Jelena Jakić, PhD, Asst. Prof | supervisor |

Defence date:

Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

Završni rad je izrađen u Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala pod mentorstvom doc. dr. sc. Jelene Jakić, u razdoblju od svibnja do rujna 2024. godine.

ZAHVALA

Iskrene zahvale mojoj mentorici doc. dr. sc. Jeleni Jakić na neprocjenjivim savjetima, strpljenju i podršci tijekom izrade ovog rada.

Posebnu zahvalnost upućujem svojoj obitelji i prijateljima za njihovu neprestanu podršku, razumijevanje i ljubav koju su mi pružili tijekom cijelog školovanja. Vaša ohrabrenja su mi pomogla da prebrodim sve izazove i ostvarim svoje ciljeve!

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Proučiti atmosfersku koroziju metala s naglaskom na bakar.
- Istražiti mehanizam prirodnog formiranja patine na metalu bakra i bakrenim legurama u različitim atmosferskim uvjetima.
- Proučiti kemijske, strukturne i površine metode analize patine.
- Napraviti kratak pregled dosadašnjih istraživanja.

SAŽETAK

U ovom radu opisuju se teorijske osnove atmosferske korozije s naglaskom na atmosfersku koroziju bakra i bakrenih legura izloženih različitom okruženju. Također, detaljno je objašnjen mehanizam i evolucija stvaranja patine kao i raznoliki kemijski sastav patine koji je povezan s parametrima iz atmosfere. Bakrene patine su kemijski i metalurški složene strukture koje se mogu prirodno ili umjetno formirati na bakru i bakrenim legurama. Osim što su estetski ugodne, izuzetno su stabilne i sprečavaju daljnju koroziju. Prikazan je pregled raznih analitičkih tehnika koje su se koristile za istraživanje kemijskih, strukturnih i morfoloških svojstava patine bitnih za razumijevanje procesa korozije te za očuvanje umjetničkih i arheoloških artefakata.

Ključne riječi: bakar, atmosferska korozija, patina, karakterizacija

ABSTRACT

This paper describes the theoretical basis of atmospheric corrosion, focusing on the atmospheric corrosion of copper and copper alloys exposed to different environments. The mechanism and evolution of patina formation and the different chemical composition of the patina, which depends on the atmospheric parameters, are also explained in detail. Copper patinas are chemically and metallurgically complex structures that can form naturally or artificially on copper and copper alloys. They are not only aesthetically pleasing, but also extremely stable and prevent further corrosion. An overview is given of various analytical techniques that have been used to study the chemical, structural and morphological properties of patinas, which are important for understanding the corrosion process and for the conservation of artistic and archaeological artefacts.

Keywords: copper, atmospheric corrosion, patina, characterization

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	3
1.1. ATMOSFERSKA KOROZIJA	4
1.1.1. Vrste atmosferske korozije	4
1.1.1.1. Ruralno okruženje	5
1.1.1.2. Urbano okruženje	5
1.1.1.3. Industrijsko okruženje	5
1.1.1.4. Morsko okruženje	6
1.1.2. Mehanizam atmosferske korozije	6
1.2. BAKAR	9
1.2.1. Atmosferska korozija na bakru	10
1.2.2. Patina na bakru	13
1.2.2.1. Stečena ili prirodno nastala patina na bakru	13
1.2.2.2. Nanešena ili umjetna patina	17
1.3. UTJECAJ IZLOŽENOSTI BAKRA RAZLIČITIM PARAMETRIMA IZ ATMOSFERE	18
1.4. METODE KARAKTERIZACIJE PATINE	22
1.4.1. Elektronska difrakcija povratnim raspršenjem elektrona (<i>Electron Backscattered Diffraction-EBSD</i>)	23
1.4.2. Mikroskopija atomskom silom/Mikroskopija površinskog potencijala (<i>Atomic force microscopy/Scanning Kelvin probe force microscopy-AFM/SKPFM</i>)	24
1.4.3. Pretražna skenirajuća mikroskopija/Energetska disperzivna rendgenska spektroskopija (<i>Scanning Electron Microscopy-SEM/Energy dispersive spectroscopy-EDS</i>)	25
1.4.4. Optička emisijska spektroskopija s tinjajućim pražnjenjem (<i>Glow discharge optical emission spectroscopy-GDOES</i>)	28
1.4.5. Augerova elektronska spektroskopija i Skenirajuća Augerova mikroskopija (<i>Auger electron spectroscopy and scanning auger microscopy-AES/SAM</i>)	29
1.4.6. Spektroskopija rendgenskim fotoelektronima (<i>X-ray photoelectron spectroscopy-XPS</i>)	31
1.4.7. Elektrokemijske metode (Elektrokemijska impedancijska spektroskopija – EIS, Ciklička voltametrij – CV)	32

1.4.8. Infracrvena spektroskopija (<i>Infrared Spectroscopy-IR</i>), Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy-FTIR</i>).....	35
1.4.9. Rendgenska difrakcija (<i>X-ray diffraction – XRD</i>).....	37
1.4.10. Rendgenska fluorescencija (<i>X-ray Fluorescence-XRF</i>).....	39
2. RASPRAVA	42
3. ZAKLJUČCI.....	44
4. LITERATURA	46

Među različitim vrstama korozije, atmosferska korozija je glavni globalni problem i uvelike pridonosi ukupnim troškovima korozije općenito. Brzina korozije nekog metala ovisi o okruženju na mjestu izloženosti, tj. utjecaju klime i onečišćenja zraka kao i njihovom kombiniranom utjecaju. Atmosfersko okruženje klasificira se kao ruralno, urbano, industrijsko i morsko ili njihove kombinacije. Vrlo visok rizik od korozije prisutan je u morskom okruženju.

Atmosferska okruženja se klasificiraju na čisto kvalitativni način prema geografskom položaju ispitne stanice i njezine okoline, na temelju subjektivne procjene klime i čimbenika onečišćenja. Stoga i unutar pojedinačne podjele korozije postoje značajne razlike uzrokovane promjenjivim mikroklimatskim uvjetima koji mogu postojati na pojedinim lokacijama. Također, čimbenici korozije se mijenjaju u dugoročnim razdobljima zbog globalnih klimatskih promjena.

Bakar i bakrene legure imaju široku primjenu i koriste se u mnogim okruženjima zbog svoje izvrsne otpornosti na koroziju i posjedovanja drugih poželjnih svojstava poput električne i toplinske vodljivosti, dobrih mehaničnih svojstava te jednostavnosti izrade i spajanja.

Atmosferska korozija bakra nastaje u prisutnosti vlage, zraka i kisika, dok značajnu ulogu imaju agresivni plinovi i čvrsti sastojci atmosferskog onečišćenja. Najčešći agensi za atmosfersku koroziju bakra su sumporni spojevi, dušikovi spojevi i kloridni ioni.

Visoka otpornost bakra i njegovih legura na koroziju u atmosferskim uvjetima potječe iz zaštitne funkcije sloja korozivnih produkata formiranih na površini koji se nazivaju patina. Bakrena patina ima različiti sastav ovisno o okruženju te može biti stečena tj. prirodno nastala ili nanešena patina tj. umjetno nastala.

Primjenom različitih tehnika vrši se ispitivanje kemijskih, strukturnih i morfoloških svojstava patine formirane na površini bakra i bakrenih legura u svrhu razumijevanja procesa korozije te očuvanja umjetničkih i arheoloških artefakata.

1. OPĆI DIO

1.1. ATMOSFERSKA KOROZIJA

Izraz "atmosferska korozija" obuhvaća procese na metalu koji su izloženi utjecaju zraka tj. Zemljine atmosfere, te se stoga atmosferska korozija navodi kao najčešći tip korozije za metale. Atmosferska korozija je predmet globalne brige zbog svog utjecaja na životni vijek opreme i trajnost konstrukcijskih materijala. Atmosferska korozija posljedica je prisustva kisika u vlažnoj atmosferi u prisustvu zagađivača zbog odvijanja elektrokemijske reakcije. Reakcija se odvija na granici metal – otopina uz stvaranje lokalnih katodnih i anodnih strana na površini metala.

Iako postoji općeniti dogovor o parametrima koji utječu na atmosfersku koroziju, još uvijek nema dovoljno podataka pomoću kojih bi se mogli napraviti pouzdani matematički modeli.¹ Konvencionalni atmosferski parametri koji uzrokuju koroziju metala su:

- vremenski čimbenici kao što su temperatura, vlaga, padaline, sunčevo zračenje, brzina vjetra itd.
- zagađivači zraka poput sumporovog dioksida (SO_2), vodikovog sulfida (H_2S), oksida, dušika, klorida, itd. Raznolika priroda atmosferskih zagađivača otežava predviđanje atmosferske korozije.²

Predviđanje atmosferske korozije trebalo bi se temeljiti na potpunom razumijevanju procesa korozije i međuovisnosti doprinosećih parametara. U tu svrhu provode se ispitivanja atmosferske korozije različitih metala izloženih na različitim mjestima diljem svijeta. Iz empirijskih odnosa uočena je linearna i eksponencijalna ovisnost brzine korozije s relativnom vlagom, razinom onečišćivača i temperaturom.¹

Također, na atmosfersku koroziju utječe sastav metala ili slitine, debljina elektrolita, pasivni filmovi, produkti korozije, itd.

1.1.1. Vrste atmosferske korozije

Postoji puno vrsta atmosferskih okruženja s različitim temperaturama, relativnom vlažnošću, koncentracijom zagađivača i drugim uvjetima okoliša. Kada su materijali izloženi različitim atmosferskim okruženjima i zakonitosti kinetike korozivnog procesa su različiti.

Atmosferska korozija može se klasificirati na suhu, vlažnu i mokru. Suha oksidacija odvija se u atmosferi kod svih metala koji imaju negativnu slobodnu energiju stvaranja oksida. Vlažni filmovi uzrokovani vlagom stvaraju se pri određenoj kritičnoj razini vlažnosti (uglavnom zbog adsorpcije molekule vode), dok se mokri filmovi stvaraju pod utjecajem rose, oceanskim prskanjem, kišnicom i drugim oblicima prskanje vode.¹

Klasifikacija atmosferske korozije temelji se i obzirom na okruženje koje može biti ruralno, urbano, industrijsko, morsko ili pak neka kombinacija ovih tipova.¹

1.1.1.1. Ruralno okruženje

Ruralna okruženja imaju niske koncentracije agresivnih tvari (količina taloženja SO₂ i NaCl manja je od 15mg/m² dan). Njihovi glavni korozivni parametri uključuju vlagu, relativno male količine sumporovih oksida (SO_x) i ugljikova dioksida (CO₂) iz različitih produkata izgaranja. Također, može biti prisutan amonijak (NH₃) koji nastaje razgradnjom poljoprivrednog gnojiva. Korozija postaje izražena kada relativna vlažnost prekorači određenu vrijednost. Ruralna okruženja općenito nisu agresivna prema metalima. Ovaj tip atmosfere obično je manje korozivan i obično ne sadrži kemijske zagađivače, ali sadrži organske i anorganske čestice.¹

1.1.1.2. Urbano okruženje

Urbano okruženje dosta je slično ruralnom gdje postoji malo industrijske aktivnosti. Obilježeno je uglavnom zagađenjem različitih spojeva sumpora (SO_x) i dušika (NO_x), koje emitiraju motorna vozila, te u prisustvu rose ili magle stvaraju visoko korozivni mokri film na izloženim površinama.¹

1.1.1.3. Industrijsko okruženje

Najvažniji uzroci korozije u industrijskom okruženju su sumporovi oksidi (SO_x) i dušikovi oksidi (NO_x) nastali sagorijevanjem automobilskih goriva i fosilnih goriva u elektranama.

Kritična relativna vlažnost, iznad koje metali korodiraju, opada na otprilike 60% kada se zračni zagađivači talože na izloženoj metalnoj površini.¹ Veliki utjecaj na koroziju ima i koncentracija klorida, fosfata, vodika, sulfata, amonijaka i njegovih soli.

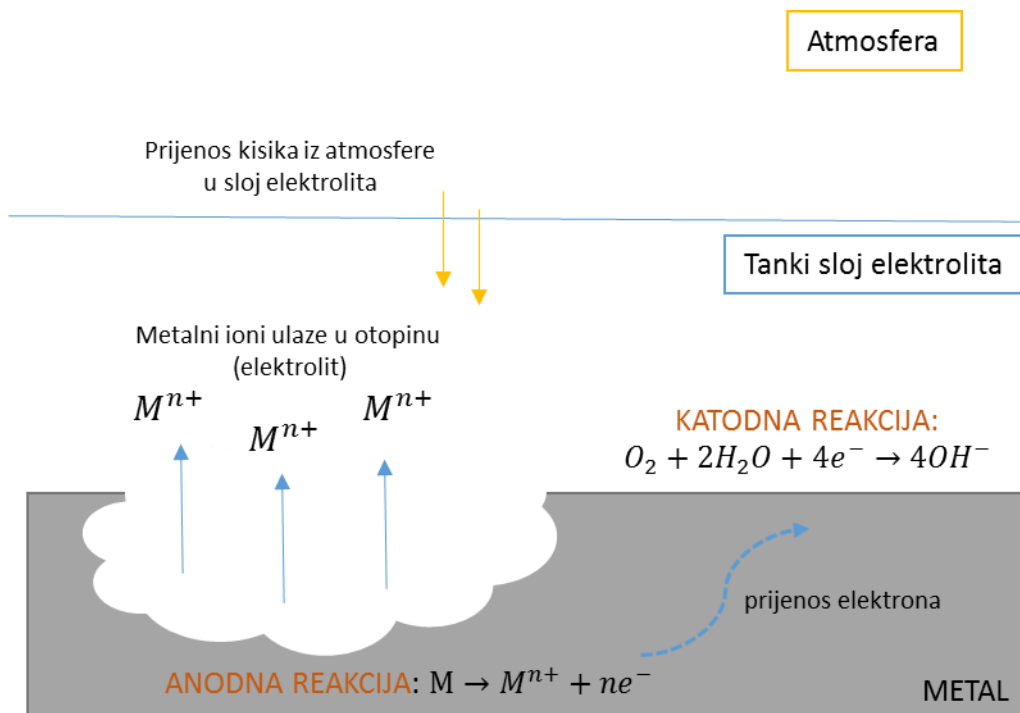
1.1.1.4. Morsko okruženje

Korozivnost morskog okoliša ovisi o topografiji obale, djelovanju valova, prevladavajućim vjetrovima te relativnoj vlažnosti. Dok se korozivnost smanjuje udaljavanjem od obale, jake oluje mogu nanositi slani sprej u unutrašnjost čak 15 km. Sol se taloži na metalne površine morskog maglom i vjetrom raspršenim kapljicama (brzina taloženja NaCl veća od $15\text{mg}/\text{m}^2$ dan) te izaziva jaku koroziju pri prekoračenju relativne vlažnosti (oko 55%). Ovo okruženje karakterizira blizina mora, oceana i slanog zraka koji mogu izazvati vrlo ozbiljna oštećenja od korozije na mnogima strukturnim materijalima, pojačavajući galvansku koroziju i ubrzano propadanje sustava zaštitnih premaza. Morske atmosfere obično su vrlo korozivne zbog prisustva kloridnih (Cl^-) iona.¹

1.1.2. Mehanizam atmosferske korozije

Osnovni uvjet za odvijane elektrokemijskih korozijskih procesa je prisutnost elektrolita. Tanki "nevidljivi" filmovi elektrolita obično se formiraju na metalnim površinama pod uvjetima atmosferske izloženosti nakon postizanja određene kritične razine vlažnosti. Kritična relativna vlažnost ovisi o korodirajućem materijalu (za čelik $\approx 60\%$), sklonosti koroziji, površinskim naslagama koje apsorbiraju vlagu i prisutnosti atmosferskih zagađivača.¹

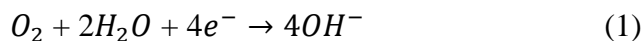
U prisutnosti tankih filmova elektrolita, atmosferska korozija odvija se balansiranjem anodnih i katodnih reakcija.¹ Reakcija anodne oksidacije uključuje otapanje metala, dok se pretpostavlja da je katodna reakcija redukcija kisika. Treba istaknuti da koncentracije korozivnih kontaminanata mogu doseći relativno visoke vrijednosti u tankim filmovima elektrolita, posebno u uvjetima naizmjeničnog vlaženja i sušenja. Kisik iz atmosfere također lako dolazi u elektrolit u uvjetima korozije tankog filma. Mehanizam atmosferske korozije prikazan je na slici 1.¹



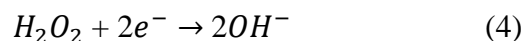
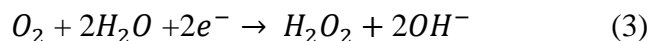
Slika 1. Mehanizam atmosferske korozije.⁴

Redukcija atmosferskog kisika jedna je od najvažnijih reakcija u kojima se troše elektroni. U prisutnosti plinovitih zagađivača prisutne su i druge reakcije redukcije kao što su redukcija ozona, sumpora i dušika.

U neutralnoj otopini elektrolita odvija se katodna reakcija redukcije kisika (reakcija 1):²



Reakcija (1) se može provesti u dva stupnja uz nastanak vodikovog peroksida (H_2O_2) kao intermedijera, reakcije (3) i (4):¹



Ukupna brzina atmosfarske korozije određena je brzinom anodne oksidacije metala, reakcija (5).^{2,3} Na ukupnu brzinu korozije utječe temperatura, sastav elektrolita i vrijeme izloženosti površine metala tankom sloju elektrolita.¹⁻³



Također, stvaranje produkata korozije, topljivost produkata korozije u površinskom elektrolitu i stvaranje pasivnih filmova utječu na ukupnu brzinu anodnog otapanja metala. Pasivni filmovi razlikuju se od produkata korozije. Oni imaju tendenciju da budu čvršće povezani, manje su debljine te pružaju viši stupanj zaštite od korozivnog napada. Atmosferski korozivni napad na površini metala zaštićenog pasivnim filmom u pravilu je lokaliziran.¹⁻³

Brzinu korozije metala moguće je mjeriti gravimetrijskom metodom – mjerenjem gubitka mase metala (jednadžba 1) i/ili elektrokemijskom metodom iz vrijednosti gustoće korozijske struje (jednadžba 2):¹

GRAVIMETRIJSKA METODA:

$$\text{brzina korozije (mm/god)} = \frac{\Delta m \cdot K}{A \cdot t \cdot \rho} \quad (1)$$

gdje je: Δm – gubitak mase, g

K – konstanta 8760

A – površina uzorka, cm^2

t – vrijeme izlaganja elektrolitu, h

ρ – gustoća uzorka, g/cm^3

ELEKTROKEMIJSKA METODA:

$$\text{brzina korozije (mm/god)} = 3.2 \cdot i_{kor} (\text{mA/cm}^2) \cdot \frac{E.m.}{\rho} \quad (2)$$

gdje je:

i_{kor} – korozivna struja, mA/cm^2

$E.m.$ – ekvivalentna masa

ρ – gustoća uzorka, g/cm^3

1.2. BAKAR

Bakar (Cu) je prirodni sastojak većine ekosustava, samorodan je, te je kao takav rijedak u elementarnom stanju. Nalazi se raspršen u stijenama u obliku sitnog zrnja, pločica, grančica ili mahovinasto isprepletenih niti. Najviše ga ima u sulfidnim rudama (halkopirit, halkozin, i bornit), zatim u oksidnim (kuprit (Cu_2O)) te u karbonatnim rudama (zeleni malahit i plavi azurit). Halkopirit daje oko 80% svjetske proizvodnje bakra (sa srebrom i zlatom kao nusproduktima).⁵

Metal je koji ima brojne primjene u starim i modernim društvima.¹⁻⁵ Prikladan je materijal za mnoge konstrukcije i arhitektonske elemente kao što su obloge zidova, krovovi i kupole. Također, posjeduje izvrsna mehanička svojstva dok je izložen niskim, srednjim i visokim temperaturama te se stoga koristi za izradu građevinskih dodataka poput oluka, prozorskih klupica, odvodnih kanala, obloga dimnjaka itd.⁶ Posjeduje izuzetnu električnu vodljivost i toplinsku provodnost zbog čega ima vrlo široku primjenu u elektronici tj. u industriji kabela za električne vodiče, u gradnji generatora, motora, transformatora itd. Zbog visoke toplinske provodnosti široku primjenu nalazi i u izradi izmjenjivača, spremnika, grijača, uparivača, cijevi, kotlova, hladnjaka itd.⁵

Njegov pozitivan standardni elektrodni potencijal blizak je vrijednostima plemenitih neaktivnih metala (tablica 1.).⁷ Obzirom na standardni elektrodni potencijal bakar nije jako kemijski aktivan i kad je izložen atmosferi razina oksidacije je niska. Reagira samo s kiselinama koje imaju oksidacijsko djelovanje kao što su dušična i sumporna kiselina. Dužim stajanjem na zraku i izlaganjem atmosferi stvara se patina koja predstavlja zaštitni površinski sloj koji ga štiti od daljnje oksidacije.⁵⁻⁷

Tablica 1. Popis metala prema standardnom elektrodnom potencijalu u vodenim otopinama ⁷

Metal	Standardni elektrodni potencijal pri 25°C (V)
Kalij	-2.92
Magnezij	-2.34
Berilij	-1.70

Aluminij	-1.67
Mangan	-1.05
Cink	-0.76
Krom	-0.71
Željezo	-0.44
Kadmij	-0.40
Kobalt	-0.34
Nikal	-0.27
Kositar	-0.25
Olovo	-0.14
Bakar	0.34
Srebro	0.80
Paladij	0.83
Platina	1.20
Zlato	1.42

1.2.1. Atmosferska korozija na bakru

Atmosferska korozija bakra nastaje u prisutnosti vlage, zraka i kisika, dok značajnu ulogu imaju agresivni plinovi i čvrsti sastojci atmosferskog onečišćenja. U tablici 2. prikazane su približne vrijednosti brzine korozije bakra ovisno o okruženju.⁸

Tablica 2. Približne vrijednosti brzine korozije bakra ovisno o okruženju⁸

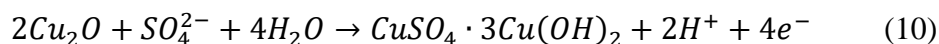
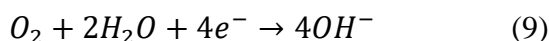
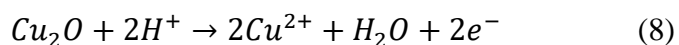
Ruralno okruženje	$\approx 0,5 \mu\text{m/god}$
Urbano okruženje	$\approx 1 - 2 \mu\text{m/god}$
Industrijsko okruženje	$< 2,5 \mu\text{m/god}$
Morsko okruženje	$\approx 1 \mu\text{m/god}$

Korozivnost atmosfere raste od kraja 19. stoljeća zajedno s atmosferskim onečišćenjem, dosegnuvši maksimalnu razinu 1960-ih godina. Tijekom posljednjih deset godina došlo je do značajnog smanjenja uslijed raznih mjera protiv onečišćenja atmosfere i promjene industrijske strukture.⁸

Proces atmosferske korozije bakra uglavnom je u svojoj početnoj fazi elektrokemijske prirode.⁶⁻¹² Razvija se djelovanjem adsorbirane vode na površinu metala koja ima različitu debljinu sloja vode ovisno o njenom podrijetlu. Procjenjuje se da površine

mokre od kiše imaju debljinu adsorbiranog sloja vode 100 μm dok površine prekrivene rosom ili pri 100% relativne vlažnosti imaju debljinu adsorbiranog sloja vode od 10 μm do 1 μm .¹² Budući da su slojevi površinskih elektrolita tanki i povremeno se suše, produkti reakcije talože se u obliku čvrstih površinskih slojeva koji zatim sudjeluju u korozijskim reakcijama, te priroda procesa korozije postaje i kemijska.⁶

Elektrokemijska korozija bakra u prisutnosti tankog adsorbiranog sloja vode odvija se uz anodnu oksidaciju bakra (reakcije 6, 7 i 8) i katodnu reakciju redukcije kisika u neutralnim otopinama (reakcija 9):¹²



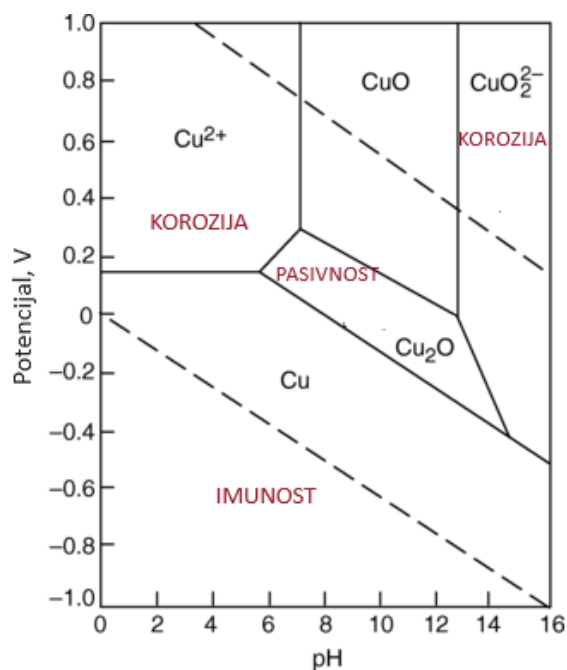
Ispitivanja su pokazala da je početni produkt korozije na bakru kuprit (Cu_2O) gdje je bakar u Cu^+ oksidacijskom stanju (reakcija 6).⁶⁻¹² Nakon nekoliko godina izlaganja atmosferi stvara se kontinuirani sloj kuprita debljine oko 5 mm koji osigurava zaštitu bakra od korozije. Tijekom godina kupritni sloj je u kontaktu s vodenim slojem na površini te se reakcija oksidacije odvija dalje prema reakciji 7. U vodenom sloju gdje se odvija oksidacija kuprita uz ugradnju nečistoća iz okoliša (npr. sulfata) stvara se patina (reakcija 10). Patina se pretežno sastoji od brohantita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$). Visoka otpornost bakra i njegovih legura na koroziju u atmosferskim uvjetima potječe iz zaštitne funkcije sloja korozivnih produkata formiranih na površini metala (slika 2.).¹²



Slika 2. Metalurški presjek patine stare 150 godina iz Crkve Riddarholmen, Stockholm, Švedska.¹²

Na površini bakra (slika 2.) vidljiv je tipičan patinasti dio koji se sastoji od dva sloja. Na vrhu osnovnog materijala bakra nalazi se kontinuirani sloj kuprita (Cu_2O) debljine $16 \pm 8 \mu\text{m}$. Kupritni sloj ima boju od crvene do ljubičaste gledajući kroz polariziranu reflektirajuću svjetlost. Na vrhu kupritnog sloja nalazi se plavi porozni sloj debljine $47 \pm 8 \mu\text{m}$ koji predstavlja brohantita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$).¹²

Površinski slojevi na bakru i njegovim legurama nastaju periodičkim ponavljanjem procesa tijekom vlaženja i stvaranjem bazičnih soli iz zasićenih elektrolita pri prikladnoj ali ne preniskoj pH vrijednosti.⁶ Iz Pourbaixovog dijagramu (slika 3.), dijagrama ovisnosti potencijala o pH vidljiva su tri moguća stanja bakra tj. korozija, pasivnost i imunost.



Slika 3. Pourbaixov dijagram za bakar u vodi pri 25°C.⁷

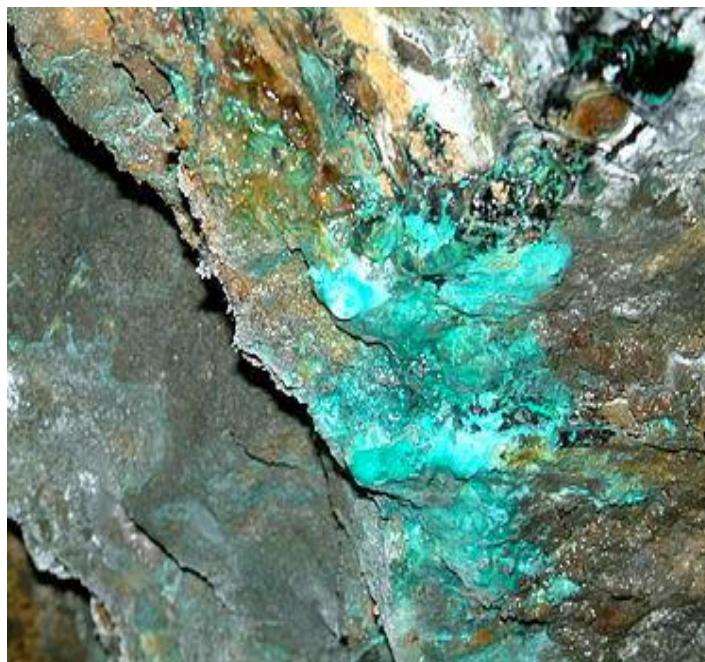
Iz dijagrama je vidljivo da je bakar pasivan (pri standardnom potencijalu + 0,34V) u neutralnim ili lužnatim atmosferama zbog stvaranja sloja oksida kuprita (Cu_2O). Drugo pasivno stanje postiže se pri višim vrijednostima potencijala tvoreći bakrov oksid (CuO). Imuno stanje zahtjeva veće negativne vrijednosti potencijala gdje metal ne korodira bez obzira na pH vrijednost.⁷

1.2.2. Patina na bakru

Naziv patina potječe od talijanske riječi „patina“ (tanki sloj taloga na površini), izvedenog iz latinskog „patina“ (posuda, plitki tanjur). Patina može označavati bilo koje blijedeње, potamnjenje ili druge znakove starenja, koji se smatraju prirodnim, neizbježnim ili oboje. Patina može biti stečena tj. prirodno nastala ili nanešena patina tj. umjetna patina.¹⁰

1.2.2.1. Stečena ili prirodno nastala patina na bakru

Zelena patina koja se prirodno formira na bakru, ponekad nazvana *verdigrisom* (slika 4. i slika 5.), obično se sastoji od različitih mješavina bakrovih klorida, sulfida, sulfata i karbonata, ovisno o uvjetima okoline. Po svom sastavu obično je bazični bakreni karbonat ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), a u blizini mora prelazi u bakreni klorid ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$).¹⁰⁻¹²

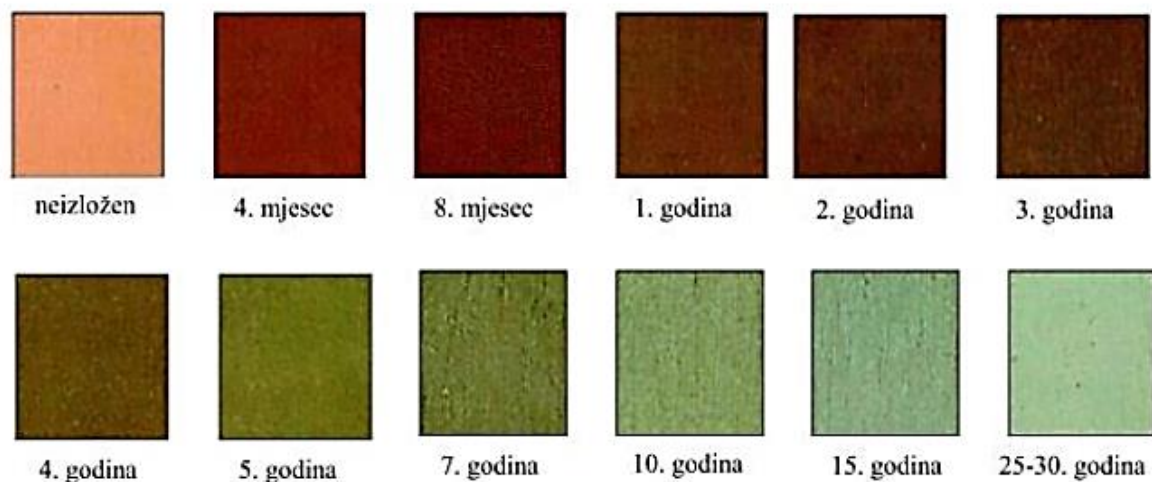


Slika 4. Pojava *verdigrisa* u nalazištima bakra
(Kilianstollen, Marsberg, Njemačka).¹⁰



Slika 5. Pojava *verdigrisa* na kovanicama od bakra.¹⁰

Nakon izlaganja atmosferi čisti bakar transformira se iz ružičaste boje u tamno smeđu te na kraju do zelene boje (slika 6.).¹¹ Crvenkasta nijansa rezultat je reakcije bakra s kisikom iz zraka pri čemu se formira bakrov(I) oksid (Cu_2O). S vremenom, ova neprekidna kemijska reakcija s kisikom formira bakrov(II) oksid (CuO), dajući crnu nijansu. Daljnom kemijskom reakcijom s elementima u tragovima, osobito sulfatom i kloridom rezultira pojavu zelene boje. Vremenska skala za transformaciju čistog bakra do zelene boje patine može biti od 6-50 godina što ovisi o okruženju.¹²



Slika 6. Promjena boje patine na bakru tijekom vremena.¹¹

Tijekom godina do desetljeća bakrov(II) oksid (CuO) i bakrov(II) sulfid (CuS) reagiraju s ugljikovim dioksidom (CO₂) iz zraka te hidroksidnim ionima (OH⁻) iz vode i formiraju:^{10,13}

- Cu₂CO₃(OH)₂ – malahit
- Cu₃(CO₃)₂(OH)₂ – azurit
- Cu₄SO₄(OH)₆ – brohantit

U atmosferama s prirodnom ili tehnološkom slanošću patina također sadrži atakamit i paratakamit (Cu₂Cl(OH)₃). Patine koje nisu dosegle stabilizirano stanje sadrže posnjakit (CuSO₄ × Cu(OH)₆ × 6H₂O). Gerhardit (Cu₂(NO₃)(OH)₃) se rijetko nalazi u sastavu patine. Danas patine ne sadrže malahit Cu₂(CO₃)(OH)₂ koji je bio prisutan u prijašnjim istraživanjima i analizama. Površinski slojevi često sadrže primjese gipsa i silicijevog pijeska, te dijelove formata, acetata i oksalata koji se formiraju u atmosferama onečišćenim antropogenim i biološkim učincima.^{6,13}

Formiranje patine i njen sastav pod utjecajem su kiselih kiša. Kiša visoke kiselosti otapa površinski sloj te ga ispire. Kiša uobičajene kiselosti utječe na sastav patine ovisno o njevoj pH vrijednosti, jer se termodinamička stabilnost minerala razlikuje (npr. antlerit je stabilniji u kiselim okolinama od brohantita) (tablica 3.).^{6,8,10}

Tablica 3. Stabilnost osnovnih komponenti patine pri različitim pH vrijednostima⁸

Spoj	Formula	pH vrijednost
Kuprit	Cu ₂ O	>4
Brohantit	Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆	3,5-6,5
Antlerit	Cu ₃ SO ₄ (OH) ₄	2,8-3,5
Atakamit	Cu ₂ Cl(OH) ₃	3,8-4,3
Gerhardit	Cu ₂ (NO ₃)(OH) ₃	4,0-4,5
Malahit	Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂	>3,3

1.2.2.1.1. Sastav površinskih slojeva i karakteristike komponenata patine

- Brohantit ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$), antlerit ($\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$) – korozijski su produkti bakra i bronce. Brohantit se uglavnom javlja na mjestima direktnog kontakta s kišom, snijegom i rosom, dok se antlerit uglavnom formira kondenzacijom vlage iz zraka. Oba produkta imaju zaštitna svojstva i usporavaju daljnu koroziju metalnih površina. Estetski gledano, daju patini plavo-zelenu boju, koja se može umanjiti minimalnim količinama tamnijih komponenti poput ugljika, te crnih spojeva oksida i sulfida.⁶
- Kuprit (Cu_2O), tenorit (CuO) – predstavljaju komponente koje su usidrene na granici između metala i patine. Oni formiraju tanke ljepljive slojeve uglavnom crne, smeđe-crvene i narančaste boje.⁶
- Posnjakit ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) – komponenta je mlade sulfatne patine koja se kasnije pretvara u antlerit ili brohantit.⁶
- Atakamit, paratakamit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) – dominantna je komponenta patine u morskim okolinama. Iznimno se pojavljuje u Češkoj Republici u slučajevima prisutnosti klorida (npr. površine fontana gdje su kloridi prisutni u vodi ili na površinama koje su pod utjecajem sredstava za odleđivanje).⁶
- Amonijev bakar(II) sulfat heksahidrat ($(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – vodotopivi korozivni produkt bakra, identificiran na lokacijama koje su pogođene antropogenim utjecajem.⁶
- Bakrov (II) sulfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) – javlja se kao dio potkrovnice (tvrdi, često korozivni slojevi koji se formiraju na donjoj strani nadstrešnica) obično izloženi atmosferskim utjecajima poput oborina, prašine i onečišćenja zraka. Ovi slojevi mogu sadržavati različite kemijske spojeve i naslage, ovisno o uvjetima okoline, te mogu pružati informacije o razini korozije metala i općenito o kvaliteti zraka u tom području.⁶
- Kvarc (SiO_2) – najčešća komponenta prašine, kemijski inertan sastavni dio površinskih slojeva. Povećava volumen patine pri većim koncentracijama, smanjuje prljanje na površine i pogoršava izgled.⁶
- Kalcit (CaCO_3), gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – kalcit je često dio prašine, što na nju ima negativan utjecaj. Djelovanjem sulfatnih iona, kalcit se pretvara u gips, što uzrokuje

povećanje volumena i degradaciju patine. Visoke razine gipsa identificirane su u patinama na lokacijama onečišćenim prašinom dospjele iz susjednih vapnenih postrojenja.⁶

Površinski korozivni slojevi, uključujući zaštitnu patinu na bakru i bakrenim legurama, nemaju jednostavan sastav, niti jednoznačnu kristalnu strukturu. Metalografski rezovi dokumentiraju dvoslojnu ili troslojnu strukturu patine u većini slučajeva, a u nekim slučajevima mogu se vidjeti strana tijela u gornjem zelenom sloju.⁶

Najbliža zona metalu na rezu je narančasti, crveni ili tamni sloj, uglavnom napravljen od bakrenih oksida. Sljedeći sloj je svijetlo zelen i sadrži uglavnom brohantit, ali i antlerit. U tom podsloju nakuplja se prašina i druge nečistoće. Međutim, tu su i silikatne čestice koje mogu biti u donjem oksidnom sloju. Tamni gornji sloj, ako postoji, formira se uglavnom od čađe. Pojedinačni slojevi, čak i oni koji su relativno kemijski homogeni, tvore nepravilne kristalne tvorevine. Osim nečistoća i šupljina postoje i drugi defekti koji su također prisutni u slojevima, a koji omogućuju transport iona kroz slojeve.⁶

Debljina zelene patine tj. gornji zeleni podsloj formiran u otvorenoj atmosferi kroz duže razdoblje kreće se u rasponu od 40 do 75 μm . Debljina crnog, crvenog ili tamnog podsloja iznosi ≈ 10 μm . Tamni podsloj na donjoj strani limova debljine je ≈ 20 μm , dok je zeleni podsloj debljine samo nekoliko mikrometara. Dubina udubina ako se pojave na površinama izloženim duži period često se kreću od 50 do 70 μm , ali i od 100 do 105 μm u nekim slučajevima. Debljina sloja je veća (približno 200 μm). Granica metalne površine ispod ovih slojeva obično je vrlo neujednačena, ispucala, s korozivnim oštećenjima različitih dubina. Oblici korozivskih oštećenja značajno se razlikuju od plitkih udubina. Stoga površinski sloj bakra je sustav koji može varirati u kemijskom sastavu, sastavu u slojevima, zaštitnoj funkciji i izgledu.⁶

1.2.2.2. Nanešena ili umjetna patina

Umjetnici i metalurzi često namjerno stvaraju patinu kao način oblikovanja i ukrašavanja namještaja i različitih umjetnina kako bi kod istih stvorili dojam starosti (slika 7.). Širok raspon kemikalija, kako kućanskih tako i komercijalnih, može dati različite patine. U ovom slučaju boja izrazito ovisi o sastavu otopine koja se koristi. Za bakar i bakrene legure,

izloženost kloridima dovodi do stvaranja površinskih spojeva koji su zelene boje. Primjena kalijevog polisulfida dovodi do smeđeg obojenja, amonijevog sulfida do plavo-crnog, kalijev polisulfid do smeđe-crnog, bakrov nitrat do plavo zelenog obojenja dok će željezov(III) nitrat dati žuto smeđu boju.¹⁴

Patinacija se često može ubrzati zagrijavanjem, kada boje variraju od mat žute boje pijeska do dubokih plavih, zelenih, bijelih, crvenih i različitih crnih nijansi. Neke boje patine postižu se miješanjem boja te korištenjem pigmenata dodanih u kemikalije. Ponekad se površina poboljšava voskom, uljem ili drugim vrstama lakova ili prozirnim premazima.^{14,15}



Slika 7. Kip ždralova, Osijek – primjer umjetno nanešene patine na broncu.¹⁵

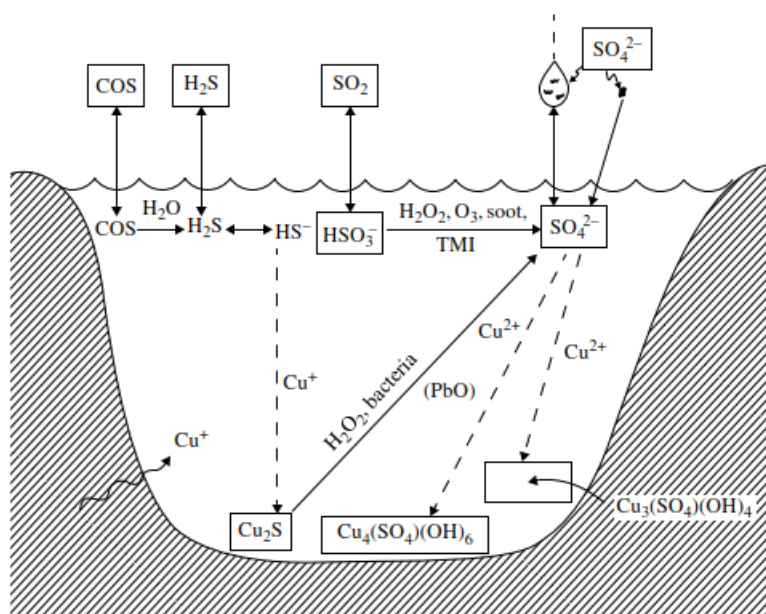
1.3. UTJECAJ IZLOŽENOSTI BAKRA RAZLIČITIM PARAMETRIMA IZ ATMOSFERE

Ispitivanja korozivskih procesa na bakru provode se u laboratoriju, na terenskim zatvorenim područjima te zaštićenim ili nezaštićenim vanjskim područjima. Ispitivanja ukazuju na veliki utjecaj prisutnih plinovitih onečišćenja i aerosolnih čestica iz atmosfere kao i količini adsorbirane vode na površini metala.^{1,16,17}

Atmosferski zrak je smjesa suhog zraka i vodene pare, a u industrijskim i obalnim područjima sadrži plinove SO_2 , Cl_2 , H_2S te čestice NaCl . Važan parametar je vlažnost zraka karakteriziran indeksom relativne vlažnosti, apsolutnom vlažnosti, sadržajem vlage i specifičnom vlažnosti zraka.¹⁸ Što je viša relativna vlaga u zraku, na površini metala formira se deblji vodeni film koji predstavlja elektrolit. Kada relativna vlažnost dosegne određenu vrijednost, brzina korozije metala naglo raste te se ta vrijednost naziva kritična relativna vlažnost. Odnos relativne vlažnosti i temperature je obrnuto proporcionalan.¹⁹

U prisutnosti sulfatnih komponenti patina može sadržavati četiri minerala kuprit (Cu_2S), brohantit ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$), antlerit ($\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$) i posnjakit ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Procesi koji se odvijaju pri površinskoj koroziji bakra u prisutnosti sulfatnih komponenti prikazani su na slici 8.⁸ Vidljiva su tri područja odvijanja reakcija:⁸

- atmosfersko područje na vrhu, sadrži plinove sumporov dioksid (SO_2), karbonil sulfid (COS) sumporovodik (H_2S), čestice i oborine
- područje tekuće faze u sredini, sadrži sve komponente
- područje čvrste faze, sadrži već formirani sloj patine i sloj bakra

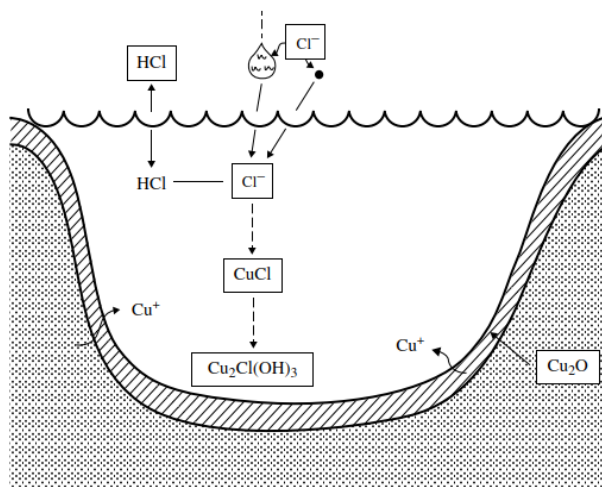


Slika 8. Shematski prikaz procesa koji se odvijaju pri formiranju sulfatnih komponenti bakrenih patina.⁸

Unutar tekuće faze, sumpor teži povećanoj ionizaciji dok COS hidrolizira u H_2S , a nastali sulfid može formirati kuprit. Otopljeni SO_2 hidrolizira u bisulfitni ion, koji se uz

pomoć ozona lako pretvara u sulfatni ion, vodikov peroksid ili ione prijelaznih metala, te se svi očekuju na površini vodenog filma na bakru. Kada se sulfat formira ili ugradi u vodeni sloj, može formirati brohantit, ili ako je otopina dovoljno kisela antlerit. U većini slučajeva nastali posnjakit, djeluje kao nestabilan intermedijer u procesu formiranja brohantita.

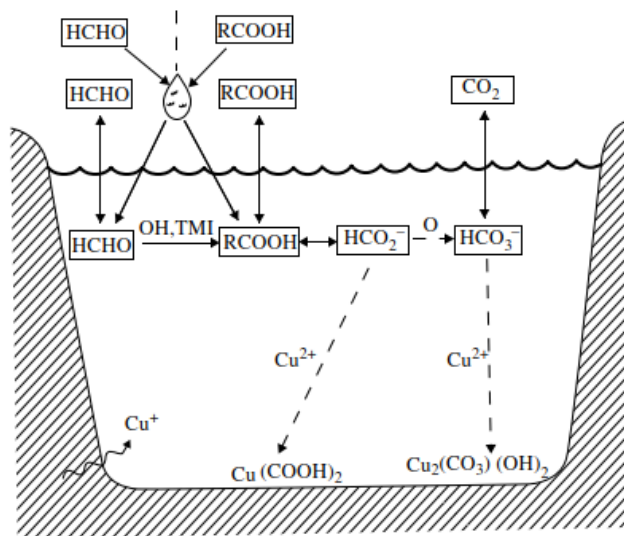
U prisutnosti kloridnih iona patina može sadržavati atakamit ili paratakamit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$). Shematski prikaz procesa koji se odvijaju pri površinskoj koroziji bakra u prisutnosti kloridnih komponenti prikazani su na slici 9.⁸



Slika 9. Shematski prikaz procesa koji se odvija pri formiranju komponenti bakrenih patina bogatih kloridima.⁸

Klor ulazi u područje tekuće faze ugradnjom plinovitog HCl, taloženjem čestica morske soli ili oborinama. Reakcijom bakrenih iona i kloridnih iona, nastaje CuCl koji djeluje kao klica kristala za stvaranje atakamita. Zbog topljivosti atakamita u kiseloj otopini, njegova prisutnost u sastavu patine je vjerojatna samo ako je fizički izoliran od vodenog površinskog sloja. Također, smatra se da prisutnost relativno visokih koncentracija jake kiseline H_2SO_4 omogućava sulfatnom ionu da istisne kloridni ion iz kristalne krutine. U patinama formiranim u blizini mora prevladava sadržaj atakamita.⁸

U prisutnosti ugljikovih iona patina može sadržavati malahit $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$. Shematski prikaz procesa koji se odvijaju pri površinskoj koroziji bakra u prisutnosti ugljika prikazani su na slici 10.⁸



Slika 10. Shematski prikaz procesa koji se odvija pri formiranju ugljikovih komponenti bakrenih patina.⁸

Ispitivanja ukazuju da je koncentracija otopljenog CO₂ preniska da bi malahit bio stabilan stoga nije čest sastojak patine. Atmosfera je izvor aldehida i organskih kiselina stoga bakreni karboksilati kao produkti procesa korozije posljedica su zagađenja zraka organskim spojevima, posebno u zatvorenim prostorima. U vodenim atmosferskim sustavima, aldehidi se lako pretvaraju u kiseline pomoću iona prijelaznih metala (TMI), OH·radikala i drugih reaktanta. Kiseline su umjereno do slabo topljive u vodi, tako da imaju tendenciju taloženja na temeljnu patinu, pri čemu određeni spoj koji nastaje ovisi o prekursoru. Ovi procesi su nesumnjivo uključeni u stvaranje relativno značajnih količina oksalata uočenih u mnogim uzorcima bakrene patine.⁸

U prisutnosti nitratnih iona patina može sadržavati gerhardit (Cu₂(NO₃)(OH)₃). On je stabilan samo pri jako visokim koncentracijama nitratnih iona stoga nastaje samo u okruženjima izuzetno bliskim izvoru nitrata.⁸

Prisustvo ozona u atmosferi doseže ekstremne vrijednosti u urbanom okruženju te značajno potiče stvaranje sulfata i oksalata. Ispitivanja su ukazala da u prisustvu ozona na bakru nastaje bakrov sulfat nakon jednog dana izloženosti SO₂ + O₃ pri 90% relativne vlažnosti. Pretpostavlja se da kombinacija SO₂ + O₃ uključuje oksidaciju sumpornog dioksida

ozonom i sposobnost ozona da stvara okside, hidrokside ili ostale produkte reakcije koje sadrže kisik u prisutnosti manjih količina SO₂. Ovaj učinak objašnjava neočekivanu stopu korozije bakra u ruralnim okruženjima koje je karakterizirano niskom razinom SO₂ i NO₂ te visokom koncentracijom ozona. Zbog prisutnosti ozona povećava se brzina korozije bakra tj. stvaranje Cu₂O i CuSO₄ · H₂O po cijeloj površini.^{1,20,21}

1.4. METODE KARAKTERIZACIJE PATINE

Istraživanje kemijskih, strukturnih i morfoloških svojstava patine formirane na površini bakra i bakrenih legura predstavlja ključni korak u razumijevanju procesa korozije i očuvanju umjetničkih i arheoloških artefakata. Koriste se razne analitičke tehnike u svrhu razumijevanja mikrostrukture, volumnog i površinskog sastava, početka korozije, karakteristike patine i evolucije te otpuštanja metala. Glavne tehnike koje se koriste pri karakterizaciji patine navedene su u tablici 4.²²

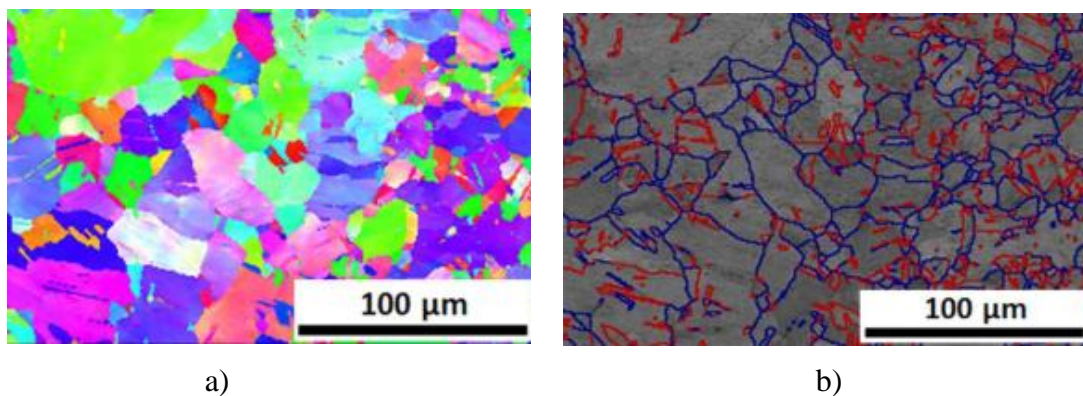
Tablica 4. Tehnike koje se primjenjuju za karakterizaciju produkata atmosferske korozije (patine) bakra i bakrenih legura.²²

TEHNIKE	DOBIVENI PODACI:
Elektronska difrakcija povratnim raspršenjem elektrona (<i>Electron Backscattered Diffraction-EBSD</i>)	mikrostruktura
Mikroskopija atomskom silom i Mikroskopija površinskog potencijala (<i>Atomic force microscopy/Scanning Kelvin probe force microscopy-AFM/SKPFM</i>)	topografija površine/površinski električni potencijal
Pretražna skenirajuća mikroskopija i Energetska disperzivna rendgenska spektroskopija (<i>Scanning electron microscopy/Energy dispersive spectroscopy-SEM/EDS</i>)	morfologija/raspodjela elemenata na površini i presjeku uzoraka
Optička emisijska spektroskopija s tinjajućim pražnjenjem (<i>Glow discharge optical emission spectroscopy-GDOES</i>)	elementarna dubinska raspodjela
Augerova elektronska spektroskopija i Skenirajuća Augerova mikroskopija (<i>Auger electron spectroscopy and scanning auger microscopy-AES/SAM</i>)	elementarna dubinska raspodjela/bočna elementarna raspodjela
Spektroskopija rendgenskim fotoelektronima (<i>X-ray photoelectron spectroscopy-XPS</i>)	elementarni sastav i kemijsko stanje
Elektrokemijske metode (<i>Electrochemical impedance spectroscopy-EIS, Cyclic voltammetry-CV</i>)	debljina i oksidacijsko stanje produkata korozije, otpornost na koroziju i

	ograničavajuća svojstva produkata korozije
Infracrvena spektroskopija (<i>Infrared Spectroscopy-IR</i>), Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy-FTIR</i>),	površinske funkcionalne grupe
Rendgenska difrakcija (<i>X-ray diffraction-XRD</i>)	kristalni produkti korozije
Rendgenska fluorescencija (<i>X-ray Fluorescence-XRF</i>)	kemijski sastav uzoraka

1.4.1. Elektronska difrakcija povratnim raspršenjem elektrona (*Electron Backscattered Diffraction-EBSD*)

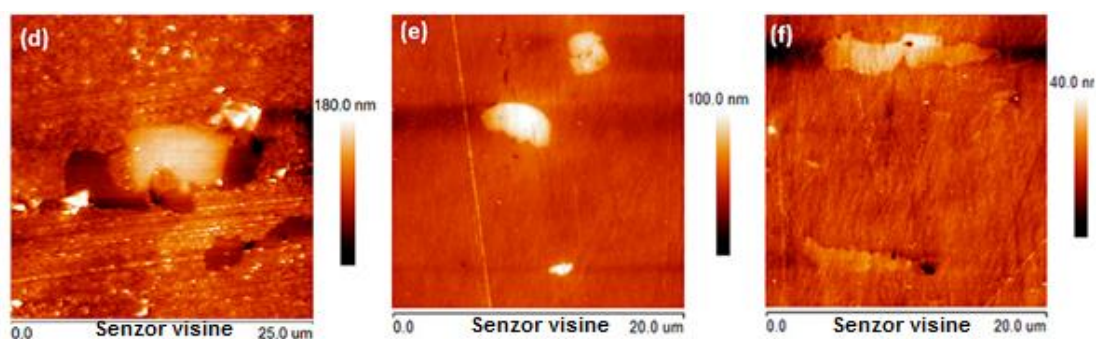
Elektronska difrakcija povratnim raspršenjem elektrona (EBSD) je mikrostrukturno-kristalografska tehnika za karakterizaciju materijala u kombinaciji sa skenirajućim pretražnim mikroskopom (SEM-om) za procjenu mikrostrukture, kristalne orijentacije i faze materijala. Snop elektrona unutar SEMa fokusiran je na površinu kristalnog uzorka. Elektroni ulaze u uzorak, dok se neki raspršuju. Elektroni koji bježe izlaze blizu Braggovog kuta te difraktiraju i formiraju Kikuchi trake koje odgovaraju svakoj od difrakcijskih rešetki kristalne ravnine. Dobivaju se difrakcijske slike (slika 11.) iz kojih je moguće odrediti kvantitativnu analizu strukture kristalita, gustoću lokalnih defekata, orijentaciju zrna, granice zrna, veličinu zrna i kristalografsku teksturu za materijale koji sadrže nanometarske kristalite (oko 1000 nm).^{22,23,24}



Slika 11. EBSD slika metalnog bakra s obojenim zrnima (a) i odgovarajuća slika s naznačenim granicama zrna (b).²⁵

1.4.2. Mikroskopija atomskom silom/Mikroskopija površinskog potencijala (*Atomic force microscopy/Scanning Kelvin probe force microscopy-AFM/SKPFM*)

Mikroskopija atomskom silom (*Atomic force microscopy-AFM*) je tehnika koja skenirajućom sondom mjeri međumolekularne sile koje djeluju između atoma mjerne sonde i atoma ispitivanog uzorka. Sile izazivaju otklon ili savijanje nosača koje detektira fotodiodni detektor za vrijeme skeniranja vrha sonde preko uzorka ili obrnuto. Izmjereni otklon konzole stvara topografiju površine materijala (slika 12. d), e), f)). Interakcijske sile mogu biti privlačne ili odbojne te na temelju toga AFM može raditi u kontaktnom ili beskontaktnom načinu rada. Osim topografije površine daje i faznu sliku materijala koja ukazuje na mikrostrukturne karakteristike. Promjene u faznoj slici materijala rezultat su promjena u površinskom sastavu, adheziji, trenju, viskoelastičnosti itd.^{22,26}

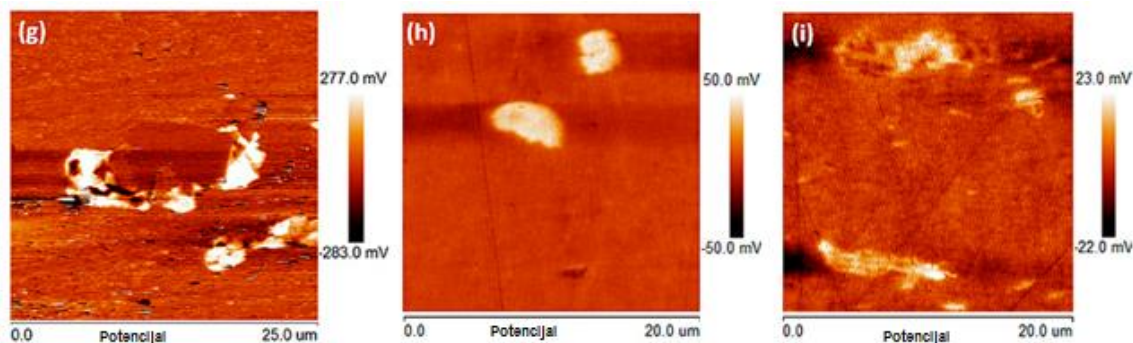


Slika 12. Topografske slike temeljene na mikroskopiji atomske sile (AFM) za tri inkluzije koje se nalaze na površini povijesnih bakrenih materijala:

- d) inkluzije bogate olovom-antimonom i kisikom (*uzorak Kraljevska ljetna palača*);
- e) inkluzije bogate Cu_2O (*uzorak materijala dvorca Kronborgs*);
- f) inkluzija bogata bakrom-antimonom-niklom-kisikom (*uzorak materijala Mauzoleja u Grazu*).²⁷

Mikroskopija površinskog potencijala (*Scanning Kelvin probe force microscopy - SKPFM*) je beskontaktna varijanta mikroskopije atomske sile (AFM) uz primjenu Kelvinove metode razvijenoj za simultano mapiranje topografije i mjerenje potencijala na površini metala u zraku. SKPFM mjeri kontaktnu potencijalnu razliku između vodljivog AFM vrha i površine uzorka čime se određuje površinski potencijal s visokom prostornom rezolucijom na atomskoj i molekulskoj razini. SKPFM-om dobivaju se informacije o sastavu i

elektronskom stanju lokalnih struktura na površini krutog tijela (slika 13. g, h, i)). Značajno se primjenjuje u znanosti o koroziji pri karakterizaciji tj. mjerenju otpornosti na koroziju. Utvrđeno je da su metalne površine nižih potencijala relativno sklonije elektrokemijskom oksidiranju u usporedbi s površinama viših potencijala.²²



Slika 13. Topografske slike temeljene na AFM_u i površinskom potencijalu (SKPFM) za tri inkluzije koje se nalaze na površini povijesnih bakrenih materijala:

- g) inkluzije bogate olovom-antimonom i kisikom (*uzorak Kraljevska ljetna palača*);
- h) inkluzije bogate Cu_2O (*uzorak materijala dvorca Kronborgs*);
- i) inkluzija bogata bakrom-antimonom-niklom-kisikom (*uzorak materijala Mauzoleja u Grazu*).²⁷

1.4.3. Pretražna skenirajuća mikroskopija/Energetska disperzivna rendgenska spektroskopija (*Scanning Electron Microscopy-SEM/Energy dispersive spectroscopy-EDS*)

Pretražna skenirajuća mikroskopija (SEM) vrlo je svestrana tehnika koja se koristi za dobivanje slika visoke razlučivosti i detaljnih podataka o površini uzoraka. To je vrsta elektronske mikroskopije koja koristi fokusirani snop elektrona za skeniranje površine uzorka i generiranje slika u mnogo većoj razlučivosti u usporedbi s optičkom mikroskopijom. Razlučivost SEM instrumenata može se kretati od <1 nanometra do nekoliko nanometara. Pretražni elektronski mikroskop projicira i skenira fokusirani tok elektrona preko površine uzorka i prikuplja različite signale proizvedene korištenjem specijaliziranih detektora.

Elektroni u snopu stupaju u interakciju s atomima unutar uzorka, proizvodeći različite signale koji se mogu koristiti za dobivanje informacija o topografiji i sastavu površine. Slike

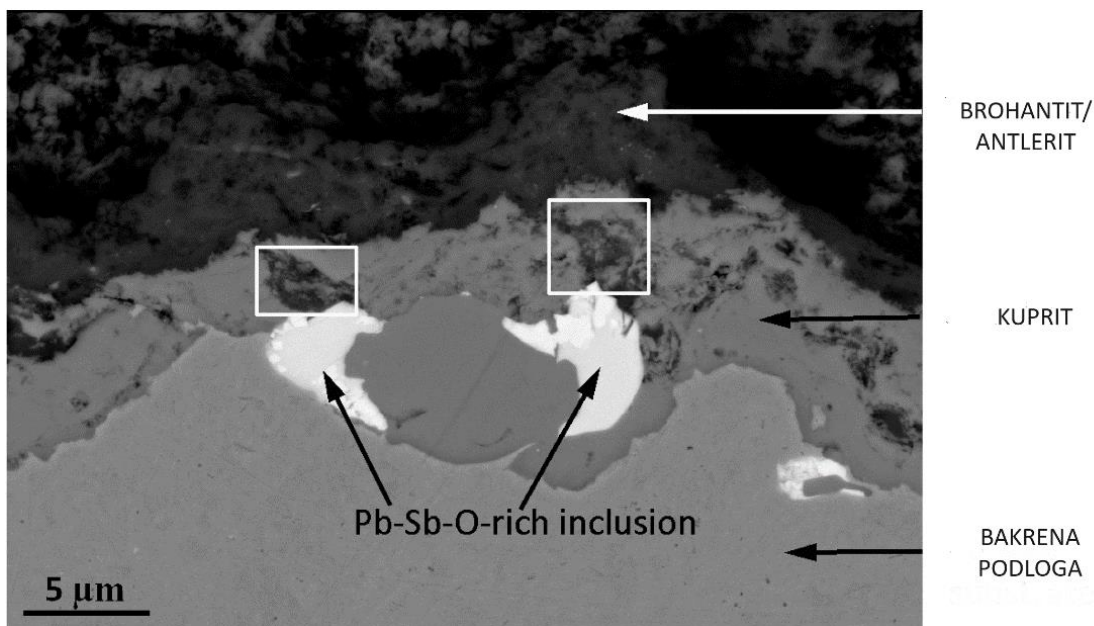
se gledaju u stvarnom vremenu na vanjskom monitoru pomoću softvera koji povezuje položaj zrake s intenzitetom elektrona koje detektor(i) prikupljaju.

Detektor sekundarnih elektrona (SED) i detektor raspršenih elektrona (BSD) dva su najčešća tipa detektora koji se koriste za snimanje slike visoke rezolucije u SEM. Jedinstvena konfiguracija SEM-a u konačnici određuje njegovu razlučivost i dostupne načine snimanja.²⁸

Energetska disperzivna rendgenska spektroskopija (EDS) koristi karakteristične X-zrake koje emitira uzorak tijekom SEM snimanja. To je brza, precizna i nedestruktivna metoda za identifikaciju elementarnog sastava na mikronskoj skali. Karakteristične rendgenske zrake emitiraju se kada snop elektrona istisne elektron unutarnje ljuske (koji pripada atomu u uzorku) koji je zamijenjen elektronom vanjske ljuske. Budući da svaki element ima jedinstvenu energetska razliku između vanjske i unutarnje elektronske ljuske, rendgenske zrake koje se detektiraju su specifične energije koja se može povezati s identifikacijom elementa.

EDS podaci mogu se dobiti u točki, zajedno s linijom, ili mapirati preko područja. Silicijski drift detektor (SDD) najčešći je tip EDS detektora koji se koristi u SEM instrumentu. SDD se sastoji od senzora u čvrstom stanju koji generira parove elektron-rupa apsorbirajući X-zrake. Mjerenjem naboja generiranog u detektoru tijekom razdoblja prikupljanja signala, može se steći spektar intenziteta signala u odnosu na energiju X-zraka što omogućuje identifikaciju gotovo svih elemenata. Ove tehnike omogućuju kvalitativnu elementarnu analizu uzoraka kao i kvantitativnu analizu prema intenzitetu energije koju emitira uzorak.²⁸

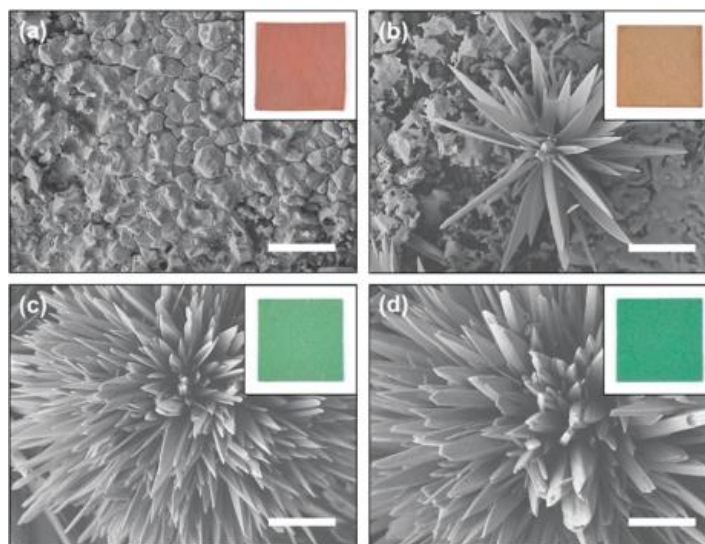
Na slici 14. prikazan je presjek međufaznog područja između bakrene podloge (svijetlo siva, donji dio) i patine (tamno siva, gornji dio) uz prisustvo inkluzija koje ostaju relativno netaknute tijekom oksidacije metalne površine bakra stvarajući patinu. Bijela područja predstavljaju inkluzije bogate olovom-antimonom i kisikom, svijetlosiva područja u sredini predstavljaju kuprit, a tamna područja u gornjem dijelu brohantit/antlerit.²⁷



Slika 14. SEM slika poprečnog presjeka međufaznog područja između bakrene podloge i patine povijesnog bakrenog materijala iz Kraljevske ljetne palače u Pragu.²⁷

Pretražna skenirajuća mikroskopija s emisijom polja elektrona (*Field Emission Scanning Electron Microscopy-FESEM*) je napredna tehnologija koja se koristi za snimanje mikrostrukture materijala. FESEM se obično izvodi u visokom vakuumu jer molekule plina imaju tendenciju ometati elektronski snop i emitirane sekundarne te povratno raspršene elektrone koji se koriste za snimanje. U usporedbi s konvencionalnim SEM-om, FESEM daje jasnije, manje elektrostatički izobličene slike s prostornom rezolucijom do 1 1/2 nm (tri do šest puta poboljšanom).^{26,29}

FESEM snimka na slici 15. prikazuje morfološki razvoj površine uzoraka od bakra na kojem je formiran sloj bakrenog oksida. Nakon dodavanja bakrenog sulfata u otopinu počinju se formirati mikrostrukture poput maslačka dimenzija preko 10 μm na površini nakon trajanja reakcije od 12 h te postaju kompaktniji tijekom kasnijih faza reakcije 1 b–d. Nakon 60 h izlaganja broj kristalnih struktura izrazito je porastao i površina je potpuno prekrivena strukturama. Kako se broj struktura povećava, uočena je promjena boje površine od crvenkaste do jako zelenkaste boje.³⁰



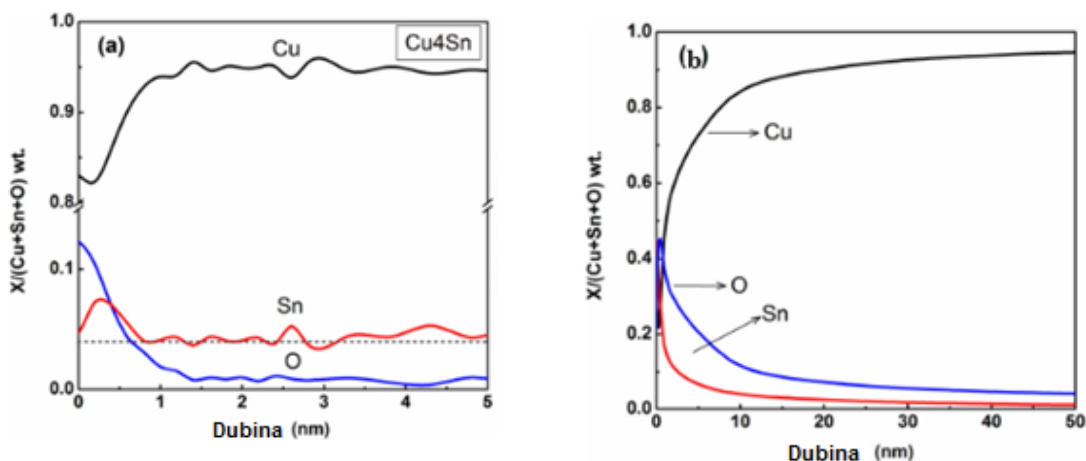
Slika 15. FE-SEM slika promjene bakrenog oksida te promjena mikrostrukture nakon različitog trajanja reakcije bakrenog sulfata u oksidirajućoj otopini; a) početni sloj bakrenog oksida; b–d) razvoj nakon 12 h, 36 h, 60 h. Umetci prikazuju površinu uzorka mijenjajući se od crvenkaste do jako zelene boje. Sve skale odgovaraju duljini od 5 mm.³⁰

1.4.4. Optička emisijska spektroskopija s tinjajućim pražnjenjem (*Glow discharge optical emission spectroscopy-GDOES*)

Optička emisijska spektroskopija s tinjajućim pražnjenjem (*GDOES*) je spektroskopska metoda za brzu kvalitativnu i kvantitativnu analizu čvrstih materijala. Dobivaju se podaci o elementarnom sastavu i debljini sloja (od tankih slojeva (< 50 nm) do debelih slojeva (nekoliko stotina μm) uzorka. Metalni uzorak koristi se kao katoda, a odvojena površina kao anoda. Električno polje između anode i katode dovodi do stvaranja plazme (ionizirani plin, skup iona, elektrona, visokoenergetskih atoma itd.). U plazmi ioni argona velikom brzinom dopiru do površine uzorka (katode) te se ravnomjerno raspršuju na površini uzorka. Sudari elektrona dovode do pobuđivanja iona i atoma na više energetske razine te uzrokuje emisiju karakterističnih spektara komponenti uzorka. Ova tehnika posjeduje dovoljnu dubinsku rezoluciju s obzirom na kemijske varijacije unutar tankih filmova i sposobnost dobivanja kvantitativnih informacija iz prisutnih elemenata u uzorku.³¹

Na slici 16. prikazana je elementarna analiza dubinske distribucije uzorka bakra obogaćenih s kositrom (bronca) koji imaju svježije polirane površine i ostarjele (neizložene) površine. Ispitivanja ukazuju da svježije polirana legura Cu_4Sn spontano tvori približno 1 nm

tanak površinski oksid koji se prvenstveno sastoji od Cu_2O i Sn-oksida, koji blokiraju oksidaciju Cu i redukciju Cu-oksida. Približno procijenjena debljina nastalog površinskog oksida za uzorak nepolirane površine je 5 – 10 nm, tj. 5 – 10 puta je deblji od spontano nastalog oksida na svježe poliranoj površini. Rezultati pokazuju važnost povijesti materijala i skladištenja prije upotrebe, te da Sn-bronce spontano stvaraju površinski oksid koji sadrži Sn okside.³²



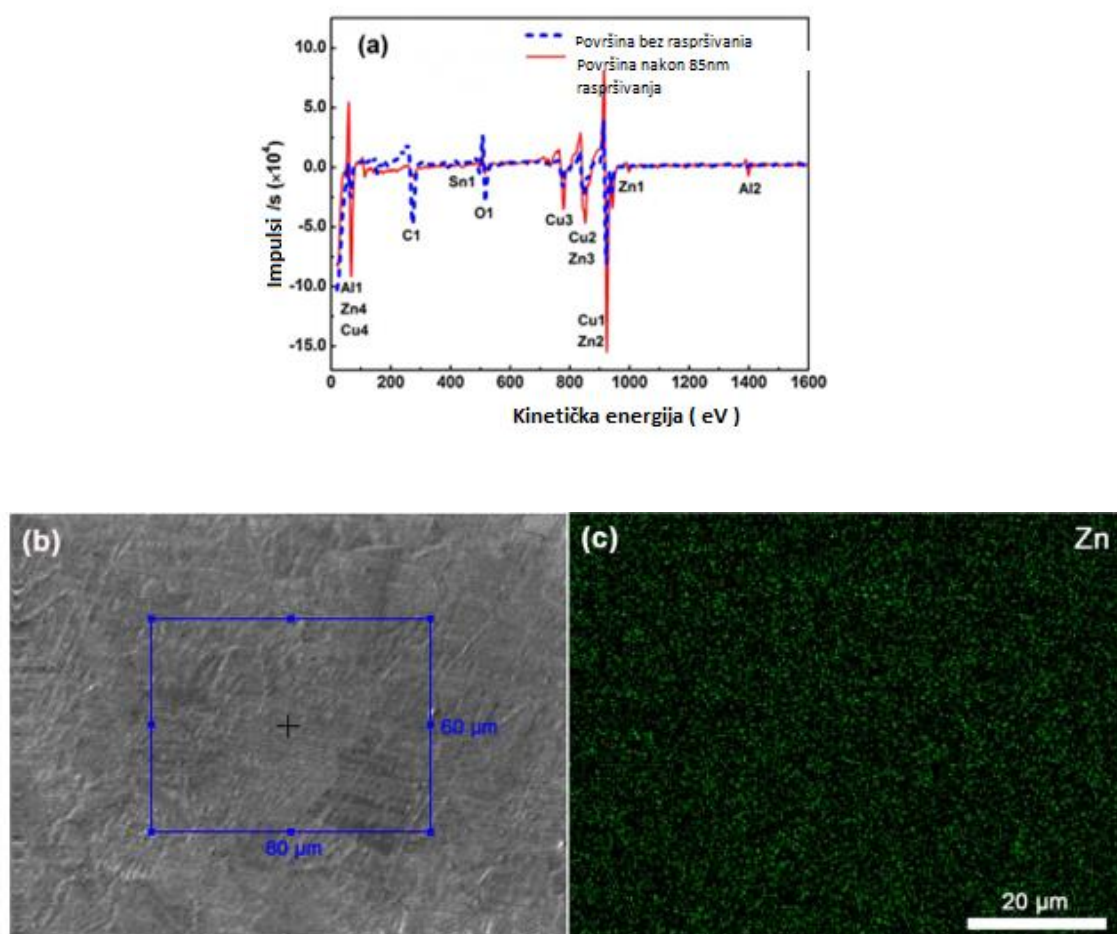
Slika 16. GDOES analiza dubinskog profila u ovisnosti o (mas.%): a) za svježe polirane uzorke bronce i b) nepolirane uzorke bronce koje sadrže kositar.³²

1.4.5. Augerova elektronska spektroskopija i Skenirajuća Augerova mikroskopija (*Auger electron spectroscopy and scanning auger microscopy-AES/SAM*)

Augerova elektronska spektroskopija (AES) je površinski osjetljiva analitička tehnika koja koristi emisiju elektrona niske energije u Augerovom procesu te se obično koristi za određivanje sastava površinskih slojeva različitih metalnih površina. Primarni snop djeluje u interakciji s površinom i rezultira Augerovim procesom u kojem se Augerovi elektroni emitiraju iz različitih metalnih atoma. Dobivaju se podaci o elementarnom i kvantitativnom sastavu površine uzorka preko kinetičke energije i intenziteta generiranih Augerovih pikova. AES nudi informacije s visokom osjetljivošću (obično ~1% monosloja) za sve elemente osim za vodik i helij te omogućuje kvantitativnu analizu sastava površinskog sloja uzorka uspoređujući ih sa standardnim uzorcima poznatog sastava. Također, tehnika se može koristiti za praćenje čistoće površine.^{22,33}

Skenirajuća Augerova mikroskopija (SAM) je posebno dizajnirana AES tehnika koja se koristi za visoko razlučivanje, prostorno razlučeno kemijsko oslikavanje heterogenih uzoraka formiranjem slike od elementarnih specifičnih Augerovih elektrona emitiranih iz površine uzorka. SAM slike mogu se dobiti praćenjem fokusirane elektronske zrake preko površine uzorka mjereći intenzitet Augerovog pika iznad pozadina raspršenih elektrona.^{22,34}

AES i SAM tehnike primjenile su se za ispitivanje mikrostrukture bakrene legure Cu5Zn5Al1Sn u cilju ispitivanja kemijskih promjena duž podloge uzorka (slika 17). Koristilo se ionsko raspršivanje za uklanjanje 85 nm izloženog površinskog područja (4 tjedna na suhom zraku) kako bi se došlo do površine legure.

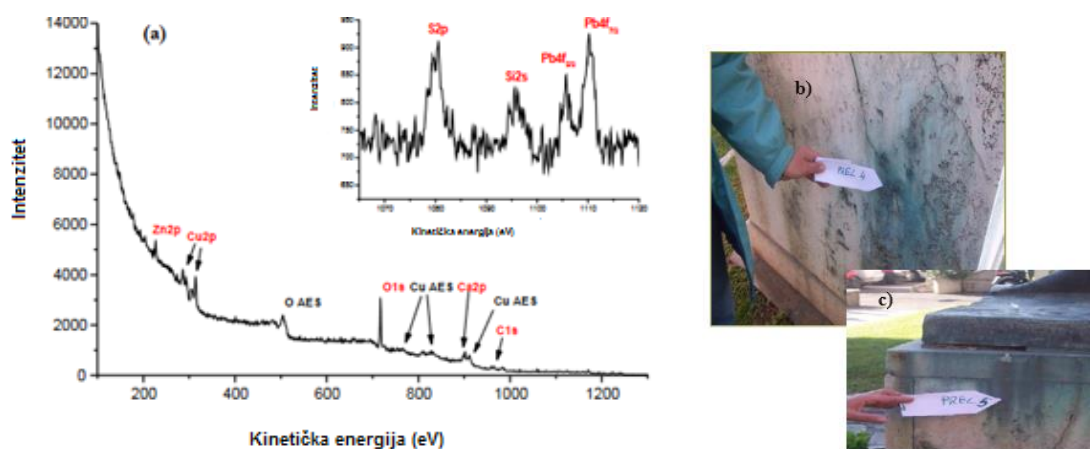


Slika 17. a) AES spektri bakrene legure Cu5Zn5Al1Sn prije i nakon raspršivanja uz uklanjanje 85 nm izložene površine površine, b) SEM slika površine Cu5Zn5Al1Sn nakon raspršivanja i uklanjanja 85 nm izložene površine i c) odgovarajuća SAM slika elementarne raspodjele Zn u naznačenom području $60 \times 80 \mu\text{m}^2$ površine.²⁵

AES tehnikom vidljiva su dva preklapajuća spektra, prije (isprekidani plavi spektar) i nakon (crveni spektar) raspršivanja, iz kojih se zaključuje da je većina površine kontaminirana te da su oksidi uklonjeni raspršivanjem pri čemu metalni pikovi imaju veću amplitudu. Na SEM slici 17. b) odabrano je područje nakon raspršivanja (veličine $80 \times 60 \mu\text{m}$) na kojem je provedeno SAM snimanje (slika 17. c)). Na SEM snimci vidljiva su pojedinačna zrna na površini uzorka zbog selektivnog učinka jetkanja u procesu raspršivanja. SAM ispitivanja provela su se u cilju određivanja razlike u raspodjeli elemenata između različitih zrna ili između zrna i susjednih granica zrna (primjer za Zn).²⁵

1.4.6. Spektroskopija rendgenskim fotoelektronima (*X-ray photoelectron spectroscopy—XPS*)

Spektroskopija rendgenskim fotoelektronima (XPS) koristi fotoionizaciju i analizu raspodjele kinetičke energije emitiranih fotoelektrona za proučavanje sastava i elektronskog stanja krajnje površine uzorka. XPS zrači površinu uzorka snopom X-zraka (s energijom fotona od $200 - 2000\text{keV}$), što rezultira emisijom fotoelektrona. Svaki element daje karakterističan skup pikova u fotoelektronskom spektru pri kinetičkim energijama određenim prema energiji fotona i odgovarajuće energije vezanja. Stoga se može procijeniti prisutnost određenog elementa unutar površine uzorka kao i koncentracija elemenata preko intenziteta pikova. Mjerenja se također mogu izvršiti raspršivanjem uzoraka s npr. Ar za postupno uklanjanje površinskog oksida.²²



Slika 18. XPS spektri uzoraka patine uzetih iz “Statua dello Studente“; a) zelena zona uzorkovanja i (b) siva zona uzorkovanja.³⁵

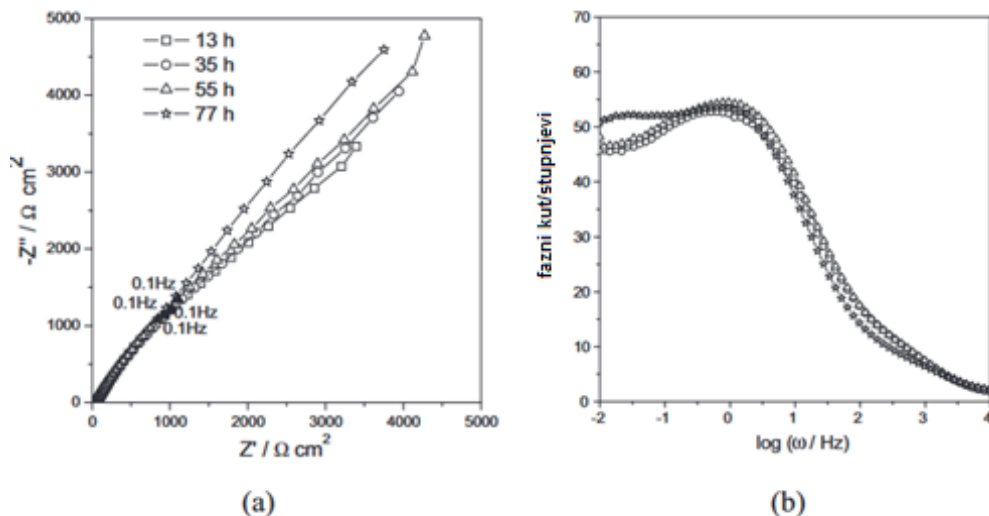
Na slici 18. prikazan je XPS spektar patine dobiven iz uzetih zelenih i sivih zona uzorka "Statua dello Studente" (a) kao što je prikazano na slikama b) i c). XPS spektri ukazuju na detektirane elemente i procese izazvane X-zrakama. Crveno označeni vrhovi su izravno povezan s fotoemitiranim elektronima (XPS) dok su crno označeni vrhovi (Augerovi vrhovi) koji su uvijek prisutni u XPS spektrima.³⁵

1.4.7. Elektrokemijske metode (Elektrokemijska impedancijska spektroskopija – EIS, Ciklička voltometrija – CV)

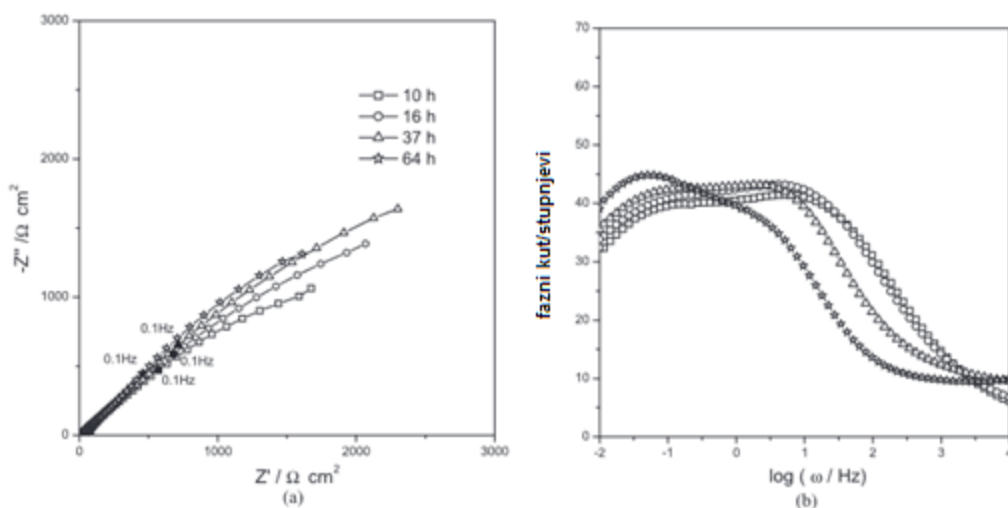
Elektrokemijske metode mjerenja često su korištene za procjenu i proučavanje različitih procesa korozije. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je metoda s kojom se mogu dobiti podatci o mehanizmu i kinetici različitih elektrokemijskih sustava zbog čega se vrlo često koristi u korozijskim studijama, ispitivanju karakteristika poluvodiča, baterija, gorivnih ćelija, kemijskim sensorima i biosenzorima itd. EIS se temelji na narušavanju elektrokemijskog sustava u ravnoteži ili u stabilnom stanju, primjenom sinusoidnog signala pobude (izmjenični napon ili izmjenična struja) male amplitude (5-10 mV) u širokom rasponu frekvencija i praćenjem sinusoidnog odziva (struja ili napon) sustava. Zbog vrlo male amplitude pobude, ne dolazi do oštećenja površine uzorka pa je ova metoda mjerenja potpuno nedestruktivna, i kao takva pogodna za vremenska praćenja promjena nekog sustava.

Elektrokemijska reakcija koja se odvija se na granici faza elektroda/elektrolit analogna je električkom krugu sastavljenom od različite kombinacije otpora i kapaciteta. Glavna prednost EIS-a je predodžba elektrokemijske ćelije elektroničkim modelom tj. ekvivalentnim krugom. Matematičkim usklađivanjem („fitovanjem“) eksperimentalnih podataka s elementima kruga dobiju se numeričke vrijednosti elemenata.^{36,37}

Ispitivanje s EIS metodom na uzorcima od bakra obloženih s dvije različite vrste umjetnih patina koje su kontinuirano izložene otopini NaCl, prikazano je na slikama 19. i 20. Dobiveni rezultati pokazuju da nastali produkti korozije nisu zaštitni, iako je modul impedancije koji pokazuje uzorak obložen patinom S1 veći. Rezultati se mogu povezati i s debljinom sloja patine na uzorcima, jer se transport vrsta kroz porozni sloj smatra obrnuto proporcionalan njegovoj debljini.³⁸



Slika 19. Dijagrami impedancije: a) Nyquist i b) Bode fazni kut za uzorke bakra obložene S1 patinom kontinuirano uronjene u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopinu NaCl.³⁸

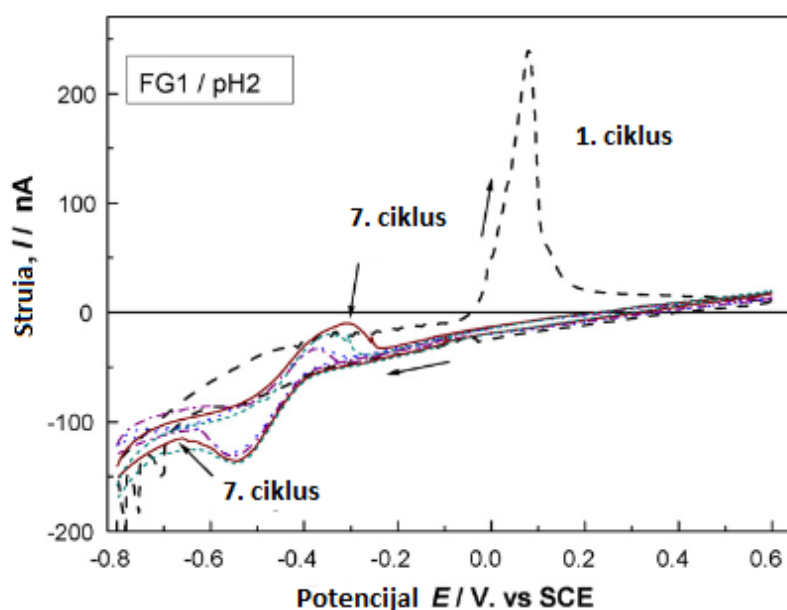


Slika 20. Dijagrami impedancije: a) Nyquist i b) Bode fazni kut za uzorke bakra obložene S2 patinom kontinuirano uronjene u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopinu NaCl.³⁸

Ciklička voltometrija (CV) je elektrokemijska tehnika koja se koristi za proučavanje raznih redoks procesa, za određivanje stabilnosti produkata reakcije, prisutnosti međuprodukata u redoks reakcijama, proučavanja reakcija i kinetike prijenosa elektrona te reverzibilnosti reakcije. Princip rada cikličke voltometrije je linearna promjena potencijala radne elektrode s vremenom (signal pobude) od početnog potencijala ($E_{\text{poč}}$) do konačnog potencijala (E_{kon}) i natrag. Signal odziva je struja koja se mjeri kao funkcija narinutog

potencijala. Primijenjeni potencijal potiče reakciju tvari na površini elektrode te uzrokuje promjenu njene koncentracije djelujući oksidirajuće ili reducirajuće. Rezultati mjerenja prikazuju se cikličkim voltamogramom, tj. krivuljom ovisnosti struje o potencijalu za danu elektrokemijsku reakciju na elektrodi.³⁹

Elektrokemijska karakterizacija patine uzorkovane na bronci (Cu–Sn–Zn–Pb) (Spomenik Francisu Garnieru, 1898., Pariz)), koja je izložena ispiranju oborina u urbanom okruženju, prikazana je na slici 21. Ispitivanja su se provodila u visoko agresivnom mediju ($1 \text{ gL}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH}=2$) te su prikazani oksidacijsko-redukcijski procesi patine.



Slika 21. Ciklički voltamogrami na patini (FG-1 uzorak) u $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH}=2$, potencijalna brzina skeniranja 10 mV s^{-1} .⁴⁰

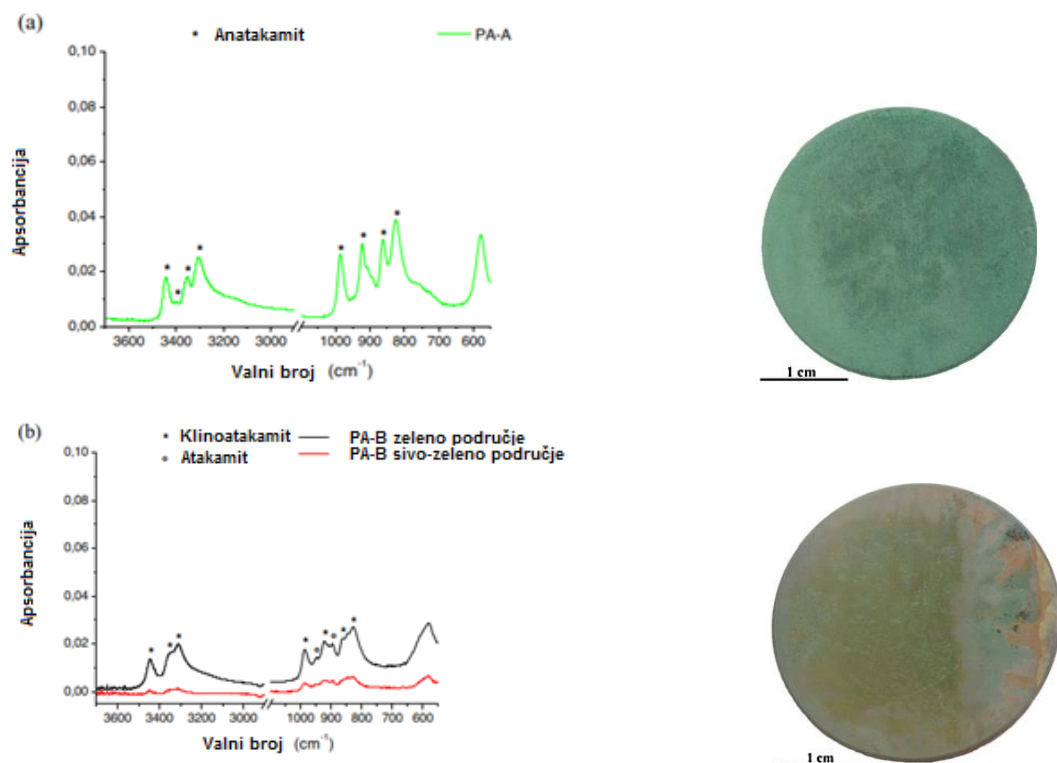
Tijekom prvog anodnog skeniranja na voltamogramu vidljiv je pik koji se pripisuje oksidaciji bakra $\text{Cu(I)}|\text{Cu(II)}$ te se pri naknadnom anodnom skeniranju više ne pojavljuje. Umjesto toga uočen je reverzibilni oksidacijsko-redukcijski par, $\text{Sn(II)}|\text{Sn(IV)}$ ili $\text{Sn(0)}|\text{Sn(II)}$, s prividnim ravnotežnim potencijalom blizu $-0,4 \text{ V}$ nakon drugog potencijalnog ciklusa. U kombinaciji s drugim tehnikama smatra se da dolazi do smanjena pH vrijednosti

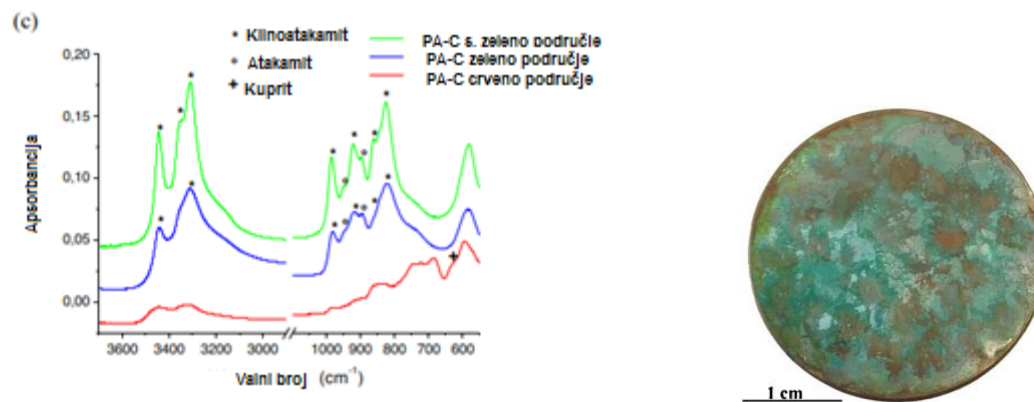
zbog utjecaja oborina što uzrokuje process dekapifikacije, selektivnog otapanja Zn i obogaćivanja vanjskog sloja s kositrom.⁴⁰

1.4.8. Infracrvena spektroskopija (*Infrared Spectroscopy-IR*), Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy-FTIR*)

Infracrvena spektroskopija (IR) primjenjuje se za identifikaciju nepoznatih supstanci primjenom infracrvenog zračenja. Mjeri se sposobnost uzorka da apsorbira energiju infracrvene svjetlosti pri različitim valnim duljinama kako bi se odredila molekulska kompozicija i struktura materijala. Za površinsku karakterizaciju, pogotovo poluvodičkih materijala, koristi se infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR).⁴¹

FTIR spektroskopija se temelji na činjenici da molekule imaju specifične vibracijske modove te se uslijed apsorbiranja infracrvenog zračenja oni pobuđuju. Svaka molekula ima jedinstveni vibracijski otisak koji odgovara određenim razinama energije povezanim s njezinim kemijskim vezama. Infracrveno svjetlo apsorbira se na određenim frekvencijama pri interakciji s uzorkom, koje odgovaraju tim razinama energije, te rezultira karakterističnim apsorpcijskim vrpčama u infracrvenom spektru (slika 22).^{41,42}





Slika 22. ATR-FTIR spektri patina izazvanih kloridom na leguri bakra (Cu-Sn-Zn-Pb) s pripadajućim optičkim slikama: PA-A (a), PA-B (b) i PA-C (c).⁴²

FTIR spektrometar sadrži uređaj nazvan interferometar. Infracrveno svjetlo prolazi kroz interferometar, a zatim kroz uzorak te se registrira na detektoru. Koriste se valne duljine od 850 do 1300 nm, a razlučivanje površinskih defekata je oko 1 μm . U detektoru registrirani signal, tzv. interferogram, je intenzitet IR zračenja u ovisnosti o pomaku pokretnog zrcala. Računskom pretvorbom ovog interferograma Fourierovom transformacijom dobiva se prvo jednokanalni spektar EP u kojem je vidljivo kojim intenzitetom su zastupljeni pojedini valni brojevi. Omjerom jednokanalnog spektra i spektra snimljenog bez uzorka (pozadina) dobiva se analogni spektar uzorka. Tako dobiveni spektar može se pretraživati u referentnim bazama podataka radi identifikacije.^{41,42}

Na slici 22. prikazani su ATR-FTIR spektri različitih umjetnih patina pripremljenih uz poticaj površinske degradacije legure bakra (Cu-Sn-Zn-Pb) s kloridnim spojevima. Infracrvenom spektroskopijom karakterizirao se atakamit ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$). Vrlo slične kristalne strukture klinatakamita i anatakamita ne mogu se vrlo lako razlikovati pomoću XRD-a te se u tom slučaju ATR-FTIR učinkovito koristiti za određivanje točne kristalne strukture $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Atakamit, klinatakamit i anatakamit imaju izražene vrhove u dva frekvencijska raspona zbog istežanja hidroksilnih skupina (3500 i 3200 cm^{-1}) i deformacija (1000 i 800 cm^{-1}). Atakamit se može identificirati prisutnošću infracrvenih vrpca pri 3330 , 946 , 891 i 845 cm^{-1} , dok su klinatakamit i anatakamit polimorfi karakterizirani vrpčama pri

3359, 3310, 863 i 827cm^{-1} . Stoga se atakamit lako identificira prisutnošću infracrvenih vrhova, za razliku od klinatakamita. Nadalje, anatakamit se može razlikovati prisutnošću slabog vrha na 3400cm^{-1} . AT-FTIR spektar PA-A na slici 22. pokazuje prisutnost svih vrhova koji su karakteristični za anatakamit, uključujući i slabiji vrh na 3400cm^{-1} što ukazuje da je površinska patina uglavnom sastavljena od faze anatakamita. Ispitivanjem uzoraka patina PA-B i PA-C uočena je prisutnost klinatakamit i atakamit polimorfa, s prevladanjem klinatakamita na svijetlozelenim područjima. Samo u PA-C-u patini na crvenom području detektiran je vrh pri 625cm^{-1} , koji se pripisuje kupritu.⁴²⁻⁴⁵

1.4.9. Rendgenska difrakcija (*X-ray diffraction – XRD*)

Rendgenska difrakcija (XRD) je nedestruktivna analitička tehnika koja nam daje informacije o kristalnoj strukturi, kemijskom sastavu i fizikalnim osobinama materijala. Fizikalna svojstva materijala ne mogu se objasniti bez poznavanja strukture materijala, odnosno kako se struktura mijenja pod različitim uvjetima. Istraživanje metala, slitina i spojeva, odnosno svih materijala ne može se zamisliti bez rendgenske difrakcije.⁴⁶

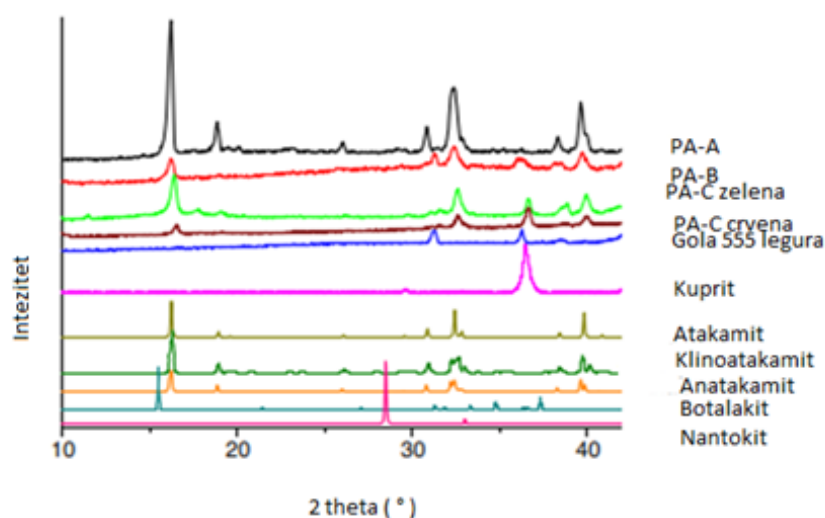
Rendgenska difrakcija koristi rendgenske tj. X-zrake koje predstavljaju područje elektromagnetskog zračenja s valnim duljinama između 0,01 i 10 nm, što približno odgovara području između ultraljubičastog i gama zračenja. X-zrake su prirodni elektromagnetni valovi tj. nosioci promjenjivog elektromagnetskog polja. One predaju svoju energiju elektronskom omotaču, te atom zatim zrači rendgensko zračenje iste valne duljine (koherentno zračenje) u svim smjerovima. Intenzitet raspršenog rendgenskog zračenja opada s kutom otklona od primarnog snopa dok mu je amplituda proporcionalna broju elektrona u elektronskom omotaču (atomskom broju).⁴⁶

Difrakcija rendgenskog zračenja zapravo je posljedica međudjelovanja rendgenskih zraka i elektronskog omotača atoma. X-zrake se difraktiraju na kristalu jer je valna duljina X-zraka slična međuatomskom razmaku u kristalima. Difraktirane X-zrake koriste se za određivanje kristalne strukture materijala jer se pokazalo da one djeluju kao da su 'reflektirane' od skupine ravnina unutar kristala (W. L. Bragg).⁴⁶

Instrument koji se koristi naziva se rendgenski difraktometar. U difraktometru se koristi snop X-zraka jedne valne duljine kako bi se analizirali uzorci. Uzorak se rotira goniometrom čime se mijenja upadni kut zračenja, tj. difrakcijski kut, θ . Intenzitet difraktiranog zračenja mjeri se detektorom, brojačem koji radi na principu ionizacijske komore. Dobiveni električni signal se pojačava i šalje na računalo te nastaje difraktogram. Difraktogram je grafički prikaz ovisnosti intenziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu. Instrument bilježi kut zakretanja brojača, koji je jednak 2θ .⁴⁶

Svaki kristalični materijal ima svojstveni difraktogram. Položaji difrakcijskih maksimuma ovise o geometriji kristalne ćelije, a njihov intenzitet o broju, vrsti i položaju atoma u njoj. Dvije različite tvari ne mogu dati isti difraktogram što je temelj kvalitativne rendgenske analize, tj. identifikacije nepoznatih kristaličnih uzoraka.⁴⁶

Primjenom rendgenske difrakcije na uzorcima različitih umjetnih patina, pripremljenih uz poticaj površinske degradacije legure bakra (Cu-Sn-Zn-Pb) s kloridnim spojevima, dobiveni su difraktogrami (slika 23.).⁴²



Slika 23. XRD difraktogrami uzoraka legure bakra (Cu-Sn-Zn-Pb) s različitim umjetnim patinama. Difrakcijski profili za kuprit, polimorfni $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ i nanotokit prikazani su kao reference).⁴²

U svim uzorcima vidljiva je prisutnost difrakcijskih vrhova na oko 16.3, 32.4 i 39.7 2θ ($^{\circ}$) koji se može pripisati $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, međutim na temelju XRD mjerenja nije moguće razlikovati ove polimorfe zbog vrlo slične kristalne strukture. Veća kristalnost otkrivena je u uzorku PA-A patine, dok je vršni intenzitet niži u uzorku PA-B patine vjerojatno zbog prisutnosti više amorfnih vrsta ili zbog tanjeg sloja patine. Vrh na oko 36.5 2θ ($^{\circ}$), tipičan je za kuprit i uočava se u PA-C patine, a u manjoj mjeri i u PA-B patina. Za uzorke PA-C patine, difrakcijski uzorci bili su zabilježena u dva različita područja, zelenkastom i crvenkastom. Prisutnost botalakita i nantokita nije vidljiva u svim patiniranim uzorcima.⁴²

1.4.10. Rendgenska fluorescencija (*X-ray Fluorescence-XRF*)

Rendgenska fluorescencija (XRF) spada u emisijsku tehniku. Zračenjem materijala visokoenergijskim elektronima izbacuju se elektroni iz unutrašnjih ljusaka, te na ta mjesta padaju elektroni vanjskih ljusaka i pri tom emitiraju fluorescentno zračenje. Energija ovog zračenja karakteristična je za određeni atom i označava koji atom je prisutan u uzorku. Ovisno koliko atoma je prisutno u uzorku toliko će X-zraka s različitim energijama biti emitirano. Na tom svojstvu bazira se XRF pomoću koje se može kvalitativno i kvantitativno odrediti kemijski sastav uzorka.⁴¹

XRF spektrometri dijele se na energetski disperzivne sustave (eng. *Energy dispersive system*, EDXRF) i valno disperzivne sustave (eng. *Wavelength dispersive system*, WDXRF). Razlika je u sustavu detekcije zračenja. U EDXRF spektrometrima, rendgenska cijev koja djeluje kao izvor izravno ozračuje uzorak, a fluorescencija koja dolazi iz uzorka mjeri se detektorom disperzije energije. Ovaj detektor može mjeriti različite energije karakterističnog zračenja koje dolazi izravno iz uzorka. WDXRF spektrometri koriste kristale za analizu disperzije različitih energija. Sva zračenja dolaze od uzorka i padaju na kristal. Kristal difraktira različite energije unutar različitih pravaca.^{41, 47}

Primjenom XRF tehnike analizirale su se patine koje su se formirale na bakru izloženom mjesec dana u različitom okruženju. U tablici 5. vidljiva je količina sumpora i klora koju sadržava patina. Najveća količina sumpora pronađena je u uzorcima izloženim

blizu toplih izvora dok je najmanja količina u vulkanskom okruženju. To se pripisalo prevladavajućem vjetru. Najveća količina klora je prisutna u urbanom okruženju.⁴⁸

Tablica 5. XRF analiza sumpora i klora u bakrenim patinama.⁴⁸

Uzorak	Okruženje	Prosječna temperatura °C	Prosječna relativna vlažnost %	Sumpor µg/cm ²	Klor µg/cm ²
A	urbano	24,4	65	1,18	3,83
B	ruralno/obalno	23,1	87	3,78	2,25
C	topli izvori	16,9	88	15,46	0,13
D	prigradsko	18,4	70	0,39	0,68
E	vulkansko	23,2	81	1,98	1,93

Također, u području kulturne baštine XRF tehnika se često primjenjuje za analizu glavnih elemenata patine nastaloj na spomenicima. Moguća je brza analiza cijelog spomenika, veliki broj mjerenja u relativno kratkom vremenu bez oštećenja. Na slici 24. analizirao se brončani spomenik koji je 1905. godine izradio talijanski kipar Antonio Bortone koji je kasnije smješten u Lecceu, Italija, Trg Sigismondo Castromediano. Spomenik se sastoji od tri brončane skulpture: jedna predstavlja vojvodu “Sigismondo Castromediano” i druga dva smještena na dnu potonjeg, koji su imenovani “Libertà” i “Aquila”.⁴⁹



Slika 24. Spomenik “Sigismondo Castromediano” s brončanim skulpturama “Libertà” i “Aquila”.⁴⁹

Cilj ovog istraživanja je bilo odrediti kvantitativnu analizu glavnih elemenata (poput bakra, kositra, olova, kalcija, željeza, sumpora i klora) patine na brončanim skulpturama jer je kemijska karakterizacija površinskog sloja spomenika bitna prethodna faza za svaki kasniji restauratorski zahvat, metodu čišćenja i radova na očuvanju. U tablici 6. prikazani su rezultati EDXRF analize na različitim mjestima na “Aquila” skulpturi.⁴⁹

Tablica 6. EDXRF analiza na različitim mjestima na “Aquila” skulpturi.⁴⁹

oznaka analize	OPIS patine	Koncentracija (mas. %)						
		Cu	Sn	Pb	Ca	Fe	S	Cl
Aq1	crna	19,9±1,6	<0,5	1,6±0,3	0,7±0,1	<0,3	<0,4	1,5±0,3
Aq2	plavo-zelena	15,9±1,4	6,1±1,0	2,2±0,4	0,8±0,1	<0,3	<0,4	0,7±0,1
Aq3	plavo-zelena	17,2±1,5	6,6±1,1	1,6±0,3	0,8±0,1	<0,3	<0,4	0,8±0,1
Aq4	bijela	13,8±1,3	<0,5	<1,4	0,8±0,1	<0,3	<0,4	0,7±0,1
Aq5	plava	13,6±1,2	7,6±1,3	4,2±0,6	0,8±0,1	<0,3	1,4±0,7	0,7±0,1
Aq6	crna	20,0±1,6	<0,5	1,9±0,3	0,7±0,1	<0,3	<0,4	2,1±0,2
Aq7	plavo-zelena	18,5±1,6	<0,5	2,6±0,4	0,7±0,1	<0,3	<0,4	1,3±0,1
Aq8	plavo-zelena	18,5±1,6	0,6±0,2	2,2±0,4	0,7±0,1	<0,3	<0,4	1,1±0,1
Aq9	bijela	8,6±0,9	<0,5	<1,4	0,9±0,1	<0,3	<0,4	0,6±0,1
Aq10	bijela	3,0±0,3	<0,5	<1,4	1,9±0,4	<0,3	7,2±1,3	0,7±0,1

2. RASPRAVA

Proučavan je mehanizam nastanka i evolucija patine nastale na bakru i bakrenim legurama obzirom na vrstu atmosferskog okruženja. Materijali izloženi različitim atmosferskim okruženjima podliježu različitim zakonitostima kinetike korozivnog procesa. Razlikuje se urbano, ruralno, industrijsko i morsko okruženje koje posjeduje različite temperature, relativnu vlažnost, koncentraciju zagađivača i druge uvjete okoliša.

U prisutnosti vlage, zraka, kisika, agresivnih plinova i drugih sastojaka atmosferskog onečišćenja na bakru i bakrenim legurama nastaju produkti korozije tj. patina koja pruža visoku otpornost. Bakrena patina ima različiti sastav te može biti stečena tj. prirodno nastala ili nanešena patina tj. umjetno nastala.

Sastav patine ovisi o atmosferskom okruženju, a pretežno se sastoji od brohantita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$). U prisutnosti sulfatnih komponenti patina može sadržavati četiri minerala kuprit (Cu_2S), brohantit ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$), antlerit ($\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$) i posnjakit ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$). U prisutnosti kloridnih iona patina može sadržavati atakamit ili paratakamit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), dok u prisutnosti ugljikovih iona malahit $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$. Prisutnost nitratnih iona rezultira prisutnost gerhardita ($\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$). Ozon potiče stvaranje sulfata i oksalata uz ekstremne vrijednosti ozona koji se dosežu u urbanom okruženju. Površinski slojevi često sadrže primjese gipsa i silicijevog pijeska, te dijelove formata, acetata i oksalata formiranim u atmosferama onečišćenim antropogenim i biološkim učincima.

Tijekom vremena bakar i bakrene legure izložene atmosferi mijenjaju boju što je povezano s produktima koji se formiraju na površini. Čisti bakar transformira se iz ružičaste boje u tamno smeđu te na kraju do zelene boje. Promjena boje na površini bakra i bakrenih legura rezultira velikom primjenom u arhitekturi i kiparstvu.

Ispitivanja patine provode se u cilju razumijevanja kemijskih, strukturnih i morfoloških svojstava patine. Podatke o mikrostrukturi, volumnom i površinskom sastavu, početku korozije, karakteristikama patine i evoluciji te otpuštanju metala dobivaju se primjenom raznih analitičkih tehnika kao što su EBSD, AFM/SKPFM, SEM/EDS, GDOES, AES/SAM, XPS, EIS, CV, IR, FTIR, XRD, XRF, itd.

3. ZAKLJUČCI

Temeljem pregleda literature može se zaključiti:

- Patina predstavlja sloj korozivnih produkata formiranih na površini bakra i bakrenih legura te pruža zaštitu od daljnje korozije.
- Mehanizam nastanka i evolucija patine je spontani proces koji se odvija na površini bakra i bakrenih legura te je uvjetovan atmosferskim okruženjem.
- Patina se može sastojati od kuprita (Cu_2S), brohantita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$), antlerita ($\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$), posnjakita ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), atakamita ili paratakamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), malahita $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, gerhardita ($\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$), sulfata i oksalata uz ekstremne vrijednosti ozona, gipsa, silicijevog pijeska, te dijelova formata, acetata i oksalata što definira sastav atmosferskog okruženja.
- Različiti sastav patine uzrokuje promjenu boje bakra i bakrenih legura na površini tijekom vremena te upravo zbog toga bakar i bakrene legure imaju veliku primjenu u arhitekturi i kiparstvu.
- Ispitivanja kemijskih, strukturnih i morfoloških svojstava patine mogu se provoditi primjenom raznih analitičkih tehnika kao što su EBSD, AFM/SKPFM, SEM/EDS, GDOES, AES/SAM, XPS, EIS, CV, IR, FTIR, XRD, XRF, itd.

4. LITERATURA

1. *S. Syed*, Atmospheric corrosion of materials, *EJER* **11** (2006) 1-24.
2. *E. Stupnišek-Lisac*, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2007.
3. *A. Begić Hadžipašić*, Fizikalna kemija, predavanja, skripta, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2016.
4. URL: <https://corrosion-doctors.org/AtmCorros/mechani1.htm> (1.5.2024)
5. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Bakar> (1.5.2024)
6. *A. Moncmanová*, Environmental Deterioration of Materials, Slovak Technical University, Slovačka, 2007.
7. Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection, ASM International, The Materials Information Society, Volume 13A, 2003.
8. *C. Leygraf, I. Odnevall Wallinder, J. Tidblad, T. Graedel*, Atmospheric Corrosion, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc. Published, 2016.
9. URL: <https://fischerplumbing.com/green-corrosion-on-copper-pipe/> (1.5.2024)
10. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Verdigris> (1.5.2024.)
11. URL: <https://crescentcitycopper.com/why-does-copper-turn-green/> (1.5.2024.)
12. *K. P. Fitzgerald, J. Nairn, A. Atrens*, The chemistry of copper patination, *Corrosion Science*. **40** (1998) 2029–2050.
13. URL: <https://www.coppersmithcreations.co.uk/understanding-copper-patina-corrosion/> (1.5.2024)
14. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Patina> (4.5.2024)
15. URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Patina#/media/Datoteka:Bronze-Sculpture_of_cranes,_Croatia.jpg (5.5.2024)
16. *J. F. Dante, R. G. Kelly*, The evolution of the adsorbed solution layer during atmospheric corrosion and its effects on the corrosion rate of copper, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 1890-1897.
17. *M. Forslund, C. Leygraf*, A Quartz Crystal Microbalance Probe Developed for Outdoor *In Situ* Atmospheric Corrosivity Monitoring, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 839.

18. URL:https://www.pmf.unizg.hr/download/repository/07_Mjere_vlazonosti_zraka.pdf (4.5.2024.)
19. URL: <https://hr.waxingbearing.com/news/the-main-factor-affecting-metal-corrosion-63738778.html> (4.5.2024.)
20. *S. Zakipour, J. Tidblad, C. Leygraf*, Atmospheric Corrosion Effects of SO₂ and O₃ on Laboratory-Exposed Copper, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 757-760.
21. *T. Aastrup, M. Wadsak, C. Leygraf, M. Schreiner*, In Situ Studies of the Initial Atmospheric Corrosion of Copper Influence of Humidity, Sulfur Dioxide, Ozone, and Nitrogen Dioxide, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 2543.
22. URL: <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1261909/FULLTEXT01.pdf> (4.5.2024.)
23. URL: <http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/MATEKAR%203-1%20i%203-2%20Difrakcijske%20i%20mikroskopske%20metode.pdf> (4.5.2024.)
24. *A. Winkelmann, G. Nolze*, Analysis of Kikuchi band contrast reversal in electron backscatter diffraction patterns of silicon, *Ultramicroscopy*, **110** (2010) 190-194.
25. *T. Chang, I. Odnevall Wallinder, Y. Jin, C. Leygraf*, The golden alloy Cu-5Zn-5Al-1Sn: A multi-analytical surface characterization, *Corros. Sci.*, **131** (2018) 94-103.
26. URL: <http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/MATEKAR%203-3%20Povrsinske%20metode.pdf> (4.5.2024.)
27. *T. Chang, I. Odnevall Wallinder, D. De la Fuente, B. Chico, M. Morcillo, J. M. Welter, C. Leygraf*, Analysis of Historic Copper Patinas. Influence of Inclusions on Patina Uniformity, *Materials*, **10** (2017) 298.
28. URL: <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/> (9.5.2024)
29. URL: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/field-emission-scanning-electron-microscopy> (9.5.2024.)
30. *H. Cho, J. Lee, S. Lee, W. Hwang*, Durable superhydrophilic/phobic surfaces based on green patina with corrosion resistance, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17** (2015) 6786.
31. *M. R. Webb, V. Hoffmann, G.M. Hieftje*, Surface elemental mapping using glow discharge-optical emission spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B*, **61** (2006) 1279-1284.

32. *T. Chang, G. Herting, S. Goidanich, J. M. Sánchez Amaya, M. A. Arenas, N. Le Bozec, Y. Jinb, C. Leygraf, I. Odnevall Wallinder*, The role of Sn on the long-term atmospheric corrosion of binary Cu-Sn bronze alloys in architecture, *Corros. Sci.*, **149** (2019) 54-67.
33. URL: https://serc.carleton.edu/msu_nanotech/methods/aes.html (5.5.2024.)
34. *K. Oura, V. Lifshits, A. Saranin, A. Zotov, M. Katayama*, Surface science: an introduction, 1st ED., Springer Science & Business Media, New York, 2003.
35. *A. M. Salvi, F. Langerame, A. Macchia, M. P. Sammartino, M. L. Tabasso*, XPS characterization of (copper-based) coloured stains formed on limestone surfaces of outdoor Roman monuments, *Chem. Cent. J.*, **6** (2012) 1-13.
36. *A. Ch. Lazanas, M. I. Prodromidis*, Electrochemical Impedance Spectroscopy, *ACS Meas. Sci. Au*, **3** (2023) 162-193.
37. *W. S. Tait*, An Interoduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists, Pair O Docks Publications, Wisconsin, USA, 1994.
38. *R. del P.B. Hernández, I.V. Aoki, B. Tribollet, H. G. de Melo*, Electrochemical impedance spectroscopy investigation of the electrochemical behaviour of copper coated with artificial patina layers and submitted to wet and dry cycles, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 2801–2814.
39. URL: https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/KTvjezbe-vjezba1.pdf (5.5.2024.)
40. *C. Chiavari, K. Rahmouni, H. Takenouti, S. Joiret, P. Vermaut, L. Robbiola*, Composition and electrochemical properties of natural patinas of outdoor bronze monuments, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 7760–7769.
41. URL: <http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/MATEKAR%203-4%20Spektroskopske%20metode.pdf> (5.5.2024.)
42. *G. Di Carlo, C. Giuliani, C. Riccucci, M. Pascucci, E. Messinaa, G. Fierro, M. Lavorgnac, G. M. Ingoa*, Artificial patina formation onto copper-based alloys: Chloride and sulphate induced corrosion processes, *Appl. Surf. Sci.*, **421** (2017) 120–127.

43. C. Engelbrekt, P. Malcho, J. Andersen, L. Zhang, K. Ståhl, B. Li, J. Hu, J. Zhang, Selective synthesis of clinoatacamite $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ and tenorite CuO nanoparticles by pH control, *J. Nanopart. Res.* **16** (2014) 2562.
44. J. Kasperek, B. Lefez, E. Beucher, Corroded surface roughness of copper analyzed by fourier transform infrared mapping microscopy and optical profilometric study, *Appl. Spectrosc.*, **58** (2004) 179–183.
45. A. R. Mendoza, F. Corvo, A. Gomez, J. Gomez, Influence of the corrosion products of copper on its atmospheric corrosion kinetics in tropical climate, *Corros. Sci.* **46** (2004) 1189–1200.
46. URL: <http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/MATEKAR%203-1%20i%203-2%20Difrakcijske%20i%20mikroskopske%20metode.pdf> (5.5.2024.)
47. F. Adams, X-RAY Absorption and diffraction, *Encyclopedia of Analytical Science*, 2nd ED, 2005.
48. M. Watanabe, T. Handa, T. Ichino, N. Kuwaki, J. Sakai, Characterization of Patinas that Formed on Copper Exposed in Different Environments for One Month, *J-STAGE*, **58** (2009) 143-157.
49. A. Buccolieri, G. Buccolieri, A. Castellano, M. Marabelli, X-ray fluorescence for the study of the patinas on an outdoor bronze monument, *IJCS*, **7** (2016) 1009-1022.