

Razvoj prevlake za privremenu zaštitu od korozije čeličnih površina u uvjetima visoke korozivnosti okoliša

Švelić, Petra

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:461434>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-06-27**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Petra Švelić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
DIPLOMSKI STUDIJ

Petra Švelić

**RAZVOJ PREVLAKE ZA PRIVREMENU ZAŠTITU OD KOROZIJE ČELIČNIH
POVRŠINA U UVJETIMA VISOKE KOROZIVNOSTI OKOLIŠA**

DIPLOMSKI RAD

Voditeljica rada: Sanja Martinez, prof. dr. sc.

Članovi ispitnog povjerenstva:

Sanja Martinez, prof. dr. sc.

Ljerka Kratofil Krehula, doc. dr. sc.

Helena Otmačić Ćurković, izv. prof. dr. sc.

Zagreb, rujan 2017.

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Sanji Martinez na pomoći i danim smjericama koje su uvelike doprinijele u izradi ovog diplomskog rada. Hvala Vam na iznimnoj pristupačnosti i trudu kojeg ulažete u radu sa studentima. Suradnja s Vama tijekom proteklih godina pridonijela je ne samo mojem obrazovanju, već i osobnom razvoju.

Želim se zahvaliti i svojoj obitelji koji su uvijek bili uz mene i podržavali sve moje želje.

SAŽETAK RADA

U ovom radu analizirane su tri vrste premaza u razvoju elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Analizirane vrste premaza bile su akrilni, uretanski i premaz na bazi vode. Svi premazi su sadržavali inhibitore. Uzorci premaza su bili nanoseni u tankom sloju na tanke čelične ploče. Prije karakterizacije metodom EIS, neki od uzoraka bili su uronjeni u ćeliji, dok su drugi bili izloženi u slanoj komori. Svrha eksperimenata bila je donijeti zaključke o promjeni kvalitete premaza ovisno o vremenu izloženosti u visoko korozivnim okolinama.

Po jedan uzorak od svake tri vrste premaza podvrgnut je analizi uz pomoć velike ćelije kako bi se vidjele posljedice uronjenosti u 3%-tnu otopinu NaCl-a i promjene u impedancijskom odzivu i izgledu premaza u ovisnosti o vremenu izloženosti. Drugi uzorak od svakog premaza bio je izložen u slanoj komori u magli 5 %-tne otopine NaCl-a te se također promatrala vremenska ovisnost stanja premaza uz provjere približno svakih sedam dana.

Analizom dobivenih EIS spektara utvrđeno je da s vremenom dolazi do pada zaštitnih svojstava premaza. To se može zaključiti na temelju pada vrijednosti dobivenih impedancija te porasta faznog kuta. Nema značajnih razlika u kvaliteti tri analizirane vrste premaza, ali moglo bi se reći da se kao najbolji pokazao premaz na bazi vode, zatim uretanski te akrilni premaz. Postoji mogućnost kompenziranja propadanja premaza djelovanjem inhibitora. Djelotvornost inhibitora je za većinu mjerenja bila iznad 98 %. Primjećuje se da je djelotvornost inhibitora najviša kod akrilnog premaza.

Ključne riječi: premaz, inhibitori, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, slana komora

SUMMARY

In this paper three different types of coatings in development were analysed using electrochemical impedance spectroscopy. Analysed types of coatings were acrylic, urethane and water based coating. All of them contained inhibitors. Samples of coatings were applied in thin layer on thin steel plates. Before characterization using EIS method, some of the samples were immersed in cell, while the others were exposed in the salt chamber. The objective of experiments was to come up with conclusions regarding the performance of coatings depending on the time of exposure in highly corrosive environments.

One sample of each three types of coatings was subjected to analysis using a cell aiming to see the consequences of immersion in 3 % NaCl solution, changes in impedance response and the look of coating depending of the exposure time. Second sample of each type was exposed in the salt chamber in fog of 5 % NaCl solution, time dependency of coating state was also analysed every seven days approximately.

Analysis of obtained EIS spectres showed that protective properties of coatings decrease with time. That was concluded according to decrease of the values of impedances and increase of phase angles. There are no significant differences in quality of three analysed coatings, but we could say that water based coating showed as the best, then urethane and at the end acrylic coating. There is a possibility of compensation the coating degradation with inhibitor influence. Effectiveness of inhibitor was above the value of 98 % for most of the measurements. It was noted that inhibitor effectiveness was the biggest on acrylic coating.

Key words: coating, inhibitor, electrochemical impedance spectroscopy, salt chamber

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	TEORIJSKI DIO	2
2.1.	Korozija	2
2.1.1.	Razvoj znanosti o koroziji	2
2.1.2.	Teorijska podloga korozije	3
2.1.3.	Korozija čelika	5
2.2.	Karakteristike i utjecaj okoliša na stupanj korozije metala	6
2.2.1.	Industrijska područja	7
2.2.2.	Urbana područja	7
2.2.3.	Priobalna područja	8
2.2.4.	Tropska područja	8
2.2.5.	Ruralna područja	8
2.2.6.	Korozija metala u tlu	8
2.2.7.	Korozija cjevovoda	9
2.3.	Korozijski menadžment	10
2.4.	Zaštita od korozije	10
2.4.1.	Elektrokemijska zaštita	11
2.4.2.	Zaštita obradom korozijske sredine	11
2.5.	Zaštita metala od korozije prevlakama	12
2.5.1.	Proces nastajanja suhog premaza	13
2.5.2.	Podjela premaza prema vrsti premaznog veziva	14
2.5.3.	Procjena trajanja premaza	16
2.6.	Inhibitori korozije	17
2.6.1.	Anodni inhibitori	17
2.6.2.	Katodni inhibitori	18
2.6.3.	Mješoviti (anodno-katodni) inhibitori	18
2.6.4.	Hlapivi inhibitori korozije (engl. volatile corrosion inhibitor, VCI)	18
2.7.	Degradacija premaza	19
2.8.	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)	20
2.8.1.	Vrste prikaza EIS mjernih podataka	21
2.8.2.	Procjena kvalitete premaza na osnovu EIS mjerenja	24
3.	EKSPERIMENTALNI DIO	25
3.1.	Analiza uzoraka premaza uronjenih u 3%-tnu otopinu NaCl-a	25
3.2.	Analiza uzoraka premaza izloženih u slanoj komori u magli 5 %-tne otopine NaCl-a	26
4.	REZULTATI I RASPRAVA	28

4.1.	Rezultati analize uzoraka premaza uronjenih u 3 %-tnu otopinu NaCl-a	28
4.1.1.	Vizualni pregled uzoraka uronjenih u velikoj ćeliji	33
4.2.	Rezultati analize uzoraka premaza izloženih u slanoj komori u struji 5 %-tne otopine NaCl 35	
4.2.1.	Vizualni pregled uzoraka izloženih u slanoj komori	39
4.3.	Ocjena kvalitete premaza obzirom na vrijednost $\log Z $ na 0,1 Hz	42
4.4.	EIS analiza površine čelika	43
4.5.	Izračun djelotvornosti inhibitora	45
5.	ZAKLJUČAK	46
6.	LITERATURA	47
7.	ŽIVOTOPIS	50

1. UVOD

U današnje vrijeme, dobro je poznato koliko je onečišćenje okoliša zabrinjavajuće. Sa povećanim zagađenjem ne dolazi samo do problema po zdravlje čovjeka, već i do otežanog održavanja materijala u pogodnom stanju. Uz uobičajeno vrlo korozivna priobalna područja, sve više područja okarakterizirano je nepogodnim za stanje metalnih površina. Raznolikost metalnih površina, njihovih namjena i uvjeta u kojima će se nalaziti tijekom primjene uvjetuje raznolikost premaza kojima će se oni štiti. Industrija premaza je zato u neprekidnom porastu, ali sada cilj nije samo proizvesti premaz koji će pružiti vrhunsku zaštitu protiv korozije, nego i osigurati njegovu neškodljivost po okoliš. Mogućnosti varijacija u sastavu premaza ima puno, a sve češća je i njihova kombinacija sa inhibitorima.

Razlika u trajanju premaza može biti izrazito velika ovisno o njihovom početnom stanju i okolini u kojoj se nalaze tijekom primjene. Prilikom izbora premaza potrebno je napraviti procjenu i izabrati optimalnu opciju koja će osigurati isplativost i sigurnost. Ponekad je potrebno zaštititi metal samo na kratko vrijeme, u slučajevima poput transporta metala do mjesta konačne obrade ili tijekom skladištenja. Tada se primjenjuje privremena zaštita najčešće kombiniranjem premaza i inhibitora.

U analizi premaza nanesenog na metal često se koristi elektrokemijska impedancijska spektroskopija. Spomenuta metoda pruža dobar uvid u stanje premaza, omogućuje kvantitativno i nedestruktivno određivanje električnih i barijernih svojstava premaza i korozijskih procesa ispod sloja premaza. Uz primjenu prikladnog modela, može pružiti korisne informacije o ulasku vlage u premaz, pogoršanju svojstava premaza, razvoju defekata u premazu, raslojavanju premaza i korozijskim mehanizmima ispod sloja premaza.

Imajući na umu sve mogućnosti koje pruža elektrokemijska impedancijska spektroskopija, u ovom radu upravo je ta metoda korištena za procjenu kvalitete tri različite vrste premaza u svrhu daljnjeg razvoja premaza. Utvrđeno je u kojem stanju se premazi nalaze i jesu li sposobni za zaštitu od korozije u uvjetima visoke korozivnosti okoliša.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Korozija

2.1.1. Razvoj znanosti o koroziji

Moglo bi se reći da je pojam korozije star poput planeta Zemlje, samo poznat pod raznim imenima. Rimski filozof, Plinije, (AD 23-79) pisao je o degradaciji željeza u svojem djelu „Ferrum Corrupitar“. Korozija je najviše poznata kao hrđa, neželjeni fenomen koji uništava izgled objekata i skraćuje im vijek trajanja. Još od drevnih vremena utjecala je na kvalitetu svakodnevnog života ljudi, ali i na tehnološki napredak društva [1].

Dokaz velike stručnosti već drevnih indijskih kovača željeza u ekstrakciji i obrađivanju željeza je željezni stup u Delhiju (slika 1.). Privukao je pozornost arheologa i stručnjaka za koroziju jer odolijeva koroziji već 1600 godina.



Slika 1. Željezni stup u Delhiju [2]

Znanost o koroziji je imala dva perioda brzog razvoja. Prvi period, u prvoj polovici 19. stoljeća, bio je rezultat intenzivnog i neprekidnog znanstvenog interesa i aktivnosti prouzrokovanog otkrićem galvanske baterije i kontroverzijama oko prirode i izvora galvanske struje. Drugi period, u prvoj polovici 20. stoljeća, bio je uzrokovan porastom spoznaje o ogromnim ekonomskim troškovima povezanim s korozijom u brzo razvijajućem industrijskom razdoblju. U kasnijem periodu, brojne teorije i činjenice prije utvrđene, bile su ponovno otkrivene ili detaljnije razrađene [3].

Korozija je danas jedno od najzanimljivijih područja elektrokemije [1]. Široki spektar problema koji uzrokuje korozija nalazi se u industriji zbog čestih kombinacija materijala, okoliša i uvjeta u kojima se objekti nalaze. Korozija možda ne pokazuje svoje štetno djelovanje odmah, ali postupno utječe na snagu, mehanička svojstva i izgled te može dovesti do ozbiljnih problema. Može se manifestirati samo kao estetski problem, ali isto tako može predstavljati veliku opasnost. Ozbiljni korozijski problemi, poput oštećenja cijevi za kondenzaciju u izmjenjivačima topline, degradacije elektronskih komponenti u avionima te korozijskog zamora propelera, mogu dovesti do katastrofalnih kvarova. Kada se nešto takvo dogodi, troškovi u obliku opreme, vremena, ali i života, su veoma visoki [4].

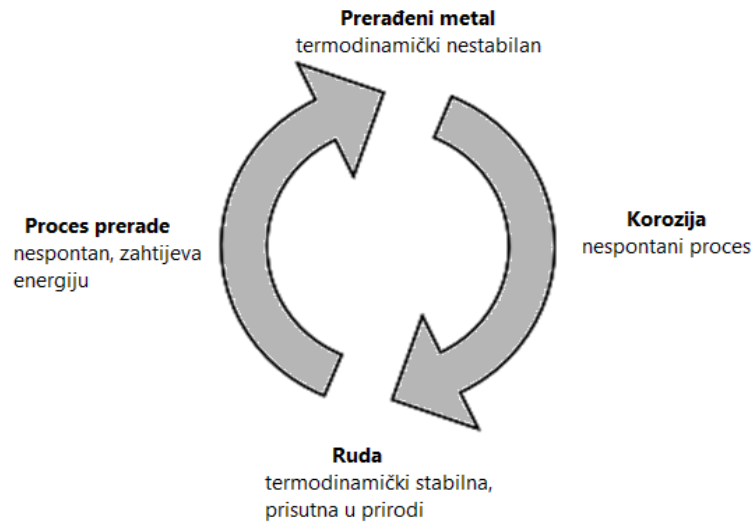
2.1.2. Teorijska podloga korozije

Korozija se može definirati kao spontani proces pogoršanja svojstava ili uništenja metalnih konstrukcija uslijed kemijskih, biokemijskih ili elektrokemijskih interakcija s okolinom [1]. Za razumijevanje korozije određenog objekta potrebno je poznavati karakteristike kako materijala, tako i njegove okoline. Do korozije materijala dolazi u različitim uvjetima, oni mogu biti izloženi atmosferskim uvjetima, prisutnosti određenih kapljevina ili visoke temperature, a svi ti uvjeti djeluju različito na materijal. Drugi aspekt korozije je materijal koji može biti metalni ili nemetalni. Do korozije dolazi na skoro svim materijalima koji su nastali u prirodi ili ih je čovjek stvorio, to uključuje i metale i nemetale poput plastike, keramike i betona [5].

Korozija na metalima se javlja jer je većina metala sama po sebi nestabilna [6]. Većina tehnički važnih metala u prirodi se nalazi u obliku ruda, često metalnih oksida. Za razumijevanje korozije metala važno je znati kako se obrađivalo ruda do dobivanja čistog metala te dodatno obrađivalo i provodilo toplinske tretmane na metalu kako bi on postao spreman za uporabu. Pomoću termodinamike možemo objasniti određeni korozijski proces i donijeti pretpostavku je li korozija očekivani problem na danom metalu u određenom okolišu. Tok energije u korozijskom procesu je u obliku električne energije, a brzina korozije može se predvidjeti korištenjem znanja o kinetici [5].

Iz ruda, metali se ekstrahiraju najčešće korištenjem procesa kemijske ili elektrolitske redukcije. Ti procesi nisu spontani i zbog toga zahtijevaju velike količine energije. Kada je metal u elementarnom stanju, spontano se pokušava vratiti u svoje početno stanje procesom

korozije. Spomenuti procesi su shematski prikazani na slici 2. [6]. Međutim, neki metali koji se iskapaju iz zemlje kao slobodni metali i ne zahtijevaju toplinske procese obrade, imaju jako nisku korozivnu galvansku energiju. Takvi metali nazivaju se plemenitima, oni su manje skloni korodiranju [5].



Slika 2. *Petlja prerade metala i korozivskih procesa* [6]

Za najčešće upotrebljavane tehničke materijale, korozija je elektrokemijski proces po svojoj prirodi. Vodeni okoliš je elektrolit u korozivskom procesu, kojim elektron putuje od anode do katode (od metala sa visokim potencijalom do metala sa niskim potencijalom). Korozivski proces uključuje uklanjanje elektrona (oksidaciju) metala. Trošenje elektrona je često indicirano prisustvom kisika ili redukcijom vode iz elektrolita [5]. U užem smislu riječi, korozija je elektrokemijska degradacija koja se javlja na međupovršini metal/otopina gdje metal oksidira (anodna reakcija), a vrste iz otopine kao što je kisik se reduciraju (katodna reakcija) [6].

Kako bi došlo do početka odvijanja korozivskog procesa, odnosno stvaranja korozivske ćelije, potrebna su četiri elementa:

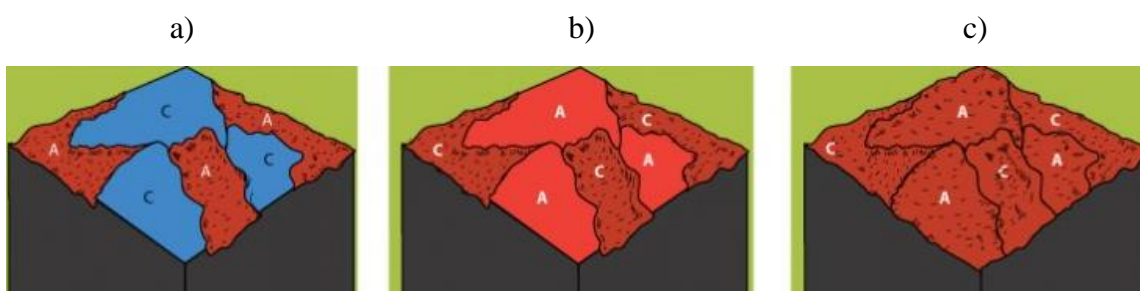
1. Anoda (lokacija s koje se otpuštaju elektroni i gdje dolazi do oštećenja metala)
2. Katoda (lokacija na kojoj se elektroni prikupljaju)
3. Vodljivi put
4. Elektrolit u koji su uronjeni anoda i katoda (može biti bilo kakva vlažna površina, vodljiva kapljevina ili zemlja)

Ako uklonimo neki od tih elemenata iz korozijske ćelije, korozijska reakcija će se zaustaviti. Spomenuti elektrokemijski aspekt korozije daje priliku za primjećivanje i ublažavanje korozije materijala. Moguće je pratiti razliku potencijala i struje povezane sa postojećim korozijskim procesom [5].

2.1.3. Korozija čelika

Čelik je najvažniji tehnički materijal u proizvodnji i primjeni. To je metastabilno kristalizirana legura željeza i ugljika ($\leq 2\%$ C), uz prisutne pratioce (Si, Mn), nečistoće (P, S i ostali) i uz eventualni dodatak jednog ili više legiranih elemenata. Čelici se nakon lijevanja taljevine u kalupe oblikuju postupcima deformiranja u željeni oblik poluproizvoda. Postupci deformiranja koji se mogu koristiti su razni, npr. valjanje, prešanje, kovanje i drugi [7].

Korozijski proces do kojeg dolazi na golom čeliku je vrlo kompliciran. Faktori poput razlika u sastavu/strukturi čelika, prisustvu nečistoća, nejednakom unutarnjem tlaku, i/ili izlaganju nejednolikom okolišu utječu na korozijski proces [8].



Slika 3. Odvajanje anodne i katodne polu reakcije [8]

Na slici 3. a) prikazan je karakterističan „mozaik“ anodnih i katodnih mjesta električki spojenih preko čelika. Vlaga u zraku omogućuje električni put između anodnih i katodnih mjesta. Zbog razlika u potencijalu, električna struja počinje teći, a anodna područja se troše otapanjem metala. Nastali željezni ioni s okolišem stvaraju željezove okside i hidrokside, poznate kao hrđa (slika 3. b)). Kako anodna mjesta korodiraju, tako nastaje novi materijal različitog sastava i strukture. To rezultira u promjeni električnog potencijala i mijenja se lokacija anodnih i katodnih mjesta. Nakon određenog vremena, prethodno nekorodirana područja počinju korodirati te dolazi do stvaranja jednolike korodirane površine. Taj proces se nastavlja dok cijela površina čelika ne degradira (slika 3. c)) [8].

Korozijski produkti čelika su čestice oksida i imaju prepoznatljivu smeđe-crvenu boju. Samo mala količina tih čestica dovoljna je da nepremazani čelika izgleda korodirano. Čelik je prirodno sklon koroziji kada je izložen atmosferi, ali korozijski proces se ubrzava kada su na površini aktivne elektrokemijske korozijske ćelije [8].

2.2. Karakteristike i utjecaj okoliša na stupanj korozije metala

Dok čovjek ne može dugo bez zraka, točnije prema Guinnesssevoj knjizi rekorda zasad najviše 24 minute i 3 sekunde, metalnim površinama bi takvo stanje izuzetno godilo. Iako zrak sadrži samo 21 % kisika to je dovoljno da prouzrokuje degradaciju metala. Posljedice na metalu uzrokovane oksidacijom mogu biti različite zavisno o tome je li metal izložen kiselinama ili solima u vlažnoj atmosferi, ili suhim uvjetima, ali visokoj temperaturi ili različitim agresivnim uvjetima (npr. kisiku, vrućoj koroziji, sumporu, kloridima). Koji god bili uvjeti kojima je materijal izložen, on će degradirati određenim mehanizmima.

Razumijevanje mehanizama koji kontroliraju različite vrste korozije je neophodno kako bi se unaprijedilo otpornost materijala na koroziju i povećalo njihov vijek trajanja. Termodinamika upućuje na to da je korozija energijski favorizirani proces tako da je materijali ne mogu izbjeći. Odvijanje tih kemijskih reakcija jako ovisi o brzinama korozije. Tako da i termodinamika i kinetika trebaju biti proučavane prilikom analize korozijskog procesa. Potrebna je njihova stroga kontrola kako bi se što više moguće zaštitilo materijal. To je razlog zašto se najoptimalnija zaštita bazira na smanjenju brzina korozije [9].

Okolina materijala ima veoma bitnu ulogu u koroziji. Ozbiljnost korozije varira znatno zavisno o području gdje se materijal nalazi. Na primjer, brzina korozije čelika neće biti ista ako se on nalazi u blizini mora ili u tipičnoj pustinjskoj okolini. Brzina jednolike korozije čelika u različitim područjima prikazana je u tablici 1. Općenito, razlike u jačini korozije na različitim geografskim lokacijama mogu se pripisati razlikama u vlažnosti, temperaturi i spojevima u zraku. Morsko okruženje se smatra najkorozivnijim od svih prirodnih okruženja [4].

Tablica 1. Brzina jednolike korozije čelika u različitim područjima [10]

Područje	Brzina korozije ($\mu\text{m}/\text{godina}$)
ruralno	4 - 60
urbano	30 - 70
industrijsko	40 - 160
priobalno	60 - 170

2.2.1. Industrijska područja

Industrijska područja su povezana sa teškim industrijskim proizvodnim postrojenjima i mogu sadržavati povišene koncentracije sumpornog dioksida, klorida, fosfata i nitrita. Sumporni dioksid nastao od gorenja ugljena ili ostalih fosilnih goriva reagira sa vlagom te dolazi do stvaranja sumporaste kiseline. Nastala kiselina zatim oksidira katalitičkim procesom na česticama prašine do sumporne kiseline koja se taloži u mikroskopskim kapljicama na izloženim površinama. Posljedica toga je da zagađivači u industrijskom području, uz rosu ili maglu, dovode do nastanka izrazito korozivnog mokrog kiselog filma na izloženim površinama [1].

2.2.2. Urbana područja

Za urbana područja karakteristična je mala industrijska aktivnost. Zagađivači su sumporovi i dušični oksidi, koji nastaju od motornih vozila i emisija kućnih grijanja. Tipična gradska atmosfera ima veliko zagađenje od produkata kućnog gorenja i transporta, što uzrokuje poglavito porast koncentracije sumpornog dioksida, sumporne kiseline i prljavštine sa laganim porastom koncentracije ugljikovog dioksida i klorida. Smjer prevladavajućeg vjetrova i zakloni od vjetrova mogu imati jako veliki efekt na prisutnost korozije objekata [1].

2.2.3. Priobalna područja

Vlaga je visoko korozivna za mnoge metale uključujući čelik, aluminij i cink. Postoji mnogo vrsta vode (prirodna svježa voda, pitka voda i morska voda) i svaka ima različite mehanizme koji određuju brzinu korozije. Parametri koji utječu na koroziju metala u vodi su pH vrijednost, sadržaj kisika, temperatura vode, uzburkanost, prisutnost inhibitora i drugi [10]. Priobalna područja su u pravilu veoma korozivna, a stupanj korozivnosti uvelike ovisi o smjeru vjetra, brzini vjetra i udaljenosti objekta od obale. Dobro raspršene čestice klorida, nataložene na površine, karakteriziraju ovakav oblik atmosfere. Takav oblik atmosfere može se očekivati iznad mora ili u ruralnim područjima blizu mora. Zrak je opterećen finim česticama morske soli koju nosi vjetar do taloženja na izložene površine. Količina kontaminacije soli brzo se smanjuje povećanjem udaljenosti od mora i jako ovisi o strujama vjetra. Priobalna atmosfera uključuje i prostor iznad mora gdje dolazi do prskanja objekata [1].

2.2.4. Tropska područja

Tropska područja se nalaze u državama gdje su izrazito visoke temperature. Uz visoke temperature, prisutna je i visoka relativna vlažnost, intenzivna sunčeva svjetlost i dugi periodi kondenzacije tijekom noći [1].

2.2.5. Ruralna područja

Ruralna područja su općenito najmanje korozivna i većinom se tamo ne nalaze kemijski zagađivači. Glavni uzroci korozije su vlaga, kisik i u manjoj mjeri ugljikov dioksid. Prava ruralna područja slobodna su od zagađenja [1].

2.2.6. Korozija metala u tlu

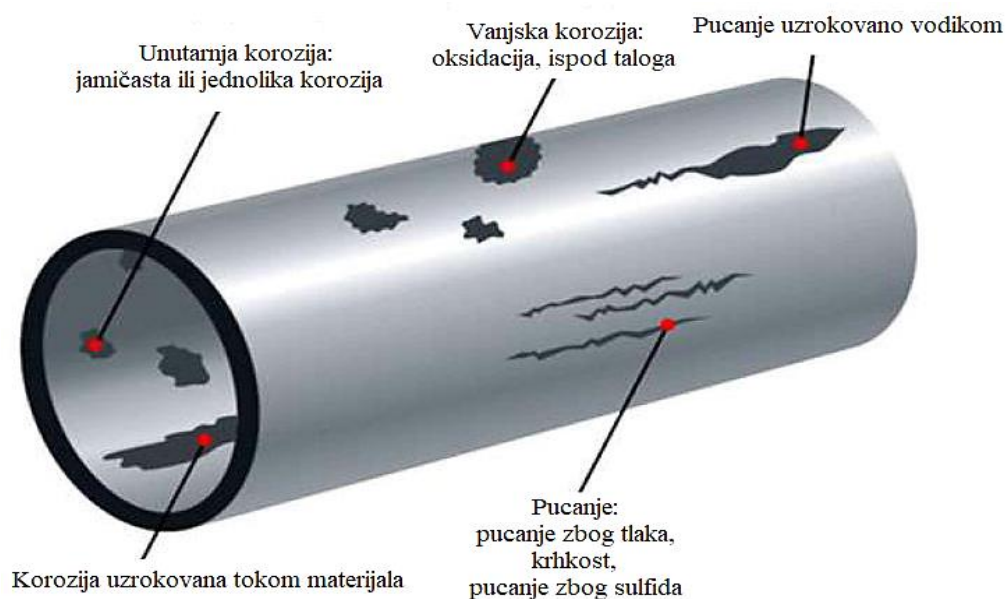
Čelik u tlu je podložan nizu korozivnih sila podosta drugačijima od onih do kojih dolazi kad je izložen atmosferskim uvjetima. Samo u Sjevernoj Americi postoji više od 200 različitih vrsta tla što uzrokuje razlike u brzini korozije i otežava njezino predviđanje. Čelik zahtijeva kisik, vlagu i prisutnost otopljenih soli kako bi korodirao. Ako neki od tih elemenata nedostaje,

korozijska reakcija će se prekinuti ili događati jako sporo. Čelik korodira veoma brzo u kiselim okolišu, a sporo povećanjem lužnatosti. Brzina korozije čelika može varirati od $< 0,2 \mu\text{m/god}$ u poželjnim uvjetima do $20 \mu\text{m/god}$ ili više u jako agresivnim tlima. Glavni čimbenici koji određuju stupanj korozivnosti tla su količina vlage, pH vrijednost i kloridi. Na njih utječu aeracija, temperatura, otpor te veličina čestica [10].

2.2.7. Korozija cjevovoda

Zavisno o prirodi materijala koji se prenosi cjevovodom, uvjetima izlaganja, radnim uvjetima (24/7 ili povremeni rad) i održavanju, korozija cjevovoda može varirati tako da cjevovod izdrži jednu godinu ili čak više od 50 godina. U Sjevernoj Americi cijena korozije cjevovoda iznosi približno 9 milijardi dolara godišnje s time da 10 % tog iznosa odgovara cijeni kvarova, 38 % osnovnim zahtjevima te 52 % operacijama i održavanju.

Jedan od izazova korozije cjevovoda je taj da obično počinje unutar cjevovoda, što otežava njezino primjećivanje. Mogući uzroci korozije cjevovoda prikazani su na slici 4. Unutar industrije koja koristi cjevovode uobičajeno je čekanje da se dogodi kvar pa se tek nakon toga radi na otklanjanju problema. To je tako jer je cijena izvršavanja djelotvorne inspekcije vrlo visoka. Ovakav način postupanja donosi uštedu samo kratkoročno, dok kasnije ima visoku cijenu po okoliš i buduće glavne zahtjeve [10].



Slika 4. Uzroci korozije cjevovoda [11]

2.3. Korozijski menadžment

Korozijski menadžment je proces koji se sastoji od niza koraka koji pretvaraju input (korozijske rizike) u output (ekonomski isplativo smanjenje korozijskih rizika). U principu, korozijski menadžment bi trebao biti jednostavan proces; dostupne tehnologije su dobro utvrđene i većina organizacija razumije potrebu za poduzimanje koraka za smanjenje korozije koje su prigodne za njihov sektor. Međutim, brojni su katastrofalni događaji koji su posljedica korozije, čiji su temeljni uzroci često slaba kontrola, što je okarakterizirano kao ljudska pogreška [12].

U praksi, pogreške se događaju u izboru opcija korozijske kontrole, u primjeni tehnologija za ublažavanje korozije i aktivnostima kojima se treba osigurati da je sistem nadziran i da se određene akcije poduzimaju kada je to potrebno. U mnogo slučajeva, dolazi do pogrešaka jer se ne znaju osnovna znanja, pogotovo u organizacijama koje ne mogu opravdati usluge specijalista za koroziju/materijale, što uzrokuje da se korozijskom kontrolom/aktivnostima nadzora bavi osoblje koje nije specijalizirano u tome području i kojem nedostaje potrebnog znanja i iskustva. Uspješna primjena prakse za ublažavanje korozije od faze projektiranja preko konstrukcije, puštanja u rad, rada i održavanja zahtijeva doprinos projektanta, graditelja, osoblja za održavanje, specijalista, savjetnika, itd.

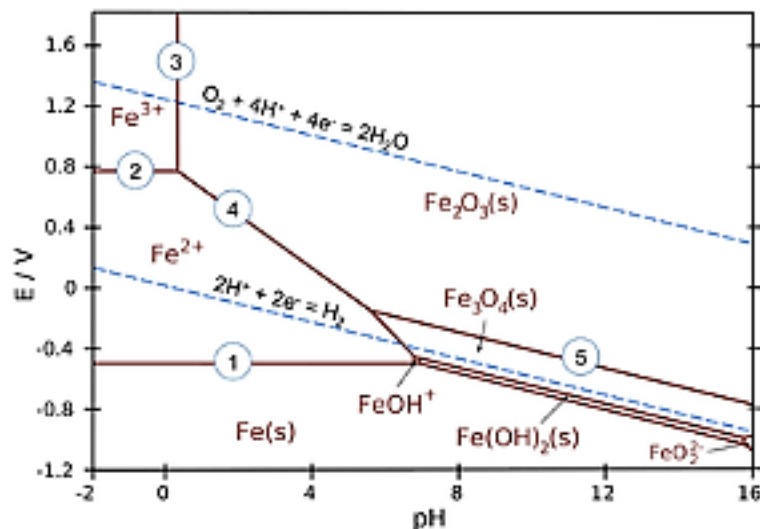
Uspješni korozijski menadžment ovisi o iskustvu i prosudbi članova grupe za koroziju koji daju smjernice za dizajn, gradnju, oni moraju biti spremni i na učenje novih vještina menadžmenta kako bi bili djelotvorniji. Dolazi do incidenata, kvarova i slabog učinka opreme ako se oslanja samo na rutinu slijeđenja koraka istaknutih u procedurama, vodičima i standardima. Pojedinci moraju biti svjesni svojih sposobnosti i ograničenja te prepoznati kada je potrebno pozvati u pomoć iskusnije članove osoblja ili treću stranu [12].

2.4. Zaštita od korozije

Različite metode mogu se koristiti za zaštitu metala od korozijskih procesa. Pravovremenom i odgovarajućom zaštitom materijala, početak korozije može se dogoditi i u konačnici moguće je smanjiti brzinu odvijanja korozijske reakcije. Najčešći načini zaštite materijala od korozije su elektrokemijska zaštita, zaštita obradom korozijske sredine i zaštita prevlakama [13].

2.4.1. Elektrokemijska zaštita

Ovisno o načinu polarizacije, elektrokemijska zaštita može biti katodna i anodna. Katodna zaštita se temelji na usporavanju korozije katodnom polarizacijom metala, to jest pomakom elektrokemijskog potencijala metala u negativnom smjeru. Za razliku od katodne, anodnom polarizacijom metali se pasiviraju pomakom potencijala u pozitivnijem smjeru. Glavne polazne podatke za primjenu elektrokemijske metode zaštite od korozije daju Pourbaixovi dijagrami koji pokazuju ovisnost potencijala metala o pH vrijednostima vodenih otopina. Pourbaixov dijagram za željezo je prikazan na slici 5. Iz takvih dijagrama mogu se procijeniti područja korozije, imuniteta i pasivnosti. Danas se elektrokemijska zaštita upotrebljava kao zaštita metalnih konstrukcija koje nisu lako pristupačne za održavanje zaštite premazima kao što su npr. brodovi, cjevovodi, kabeli, lučka postrojenja, rezervoari, izmjenjivači topline i kondenzatori [13].



Slika 5. Pourbaixov dijagram za željezo [14]

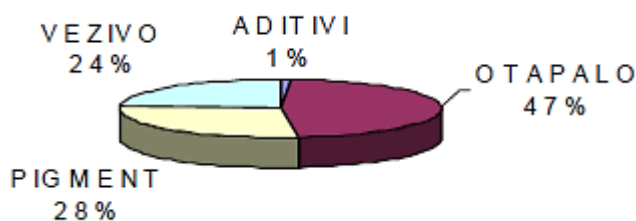
2.4.2. Zaštita obradom korozijske sredine

Zaštita konstrukcijskih materijala obradom korozijske sredine provodi se mijenjanjem vanjskih faktora koji utječu na koroziju. Pod obradom korozijske sredine smatramo potpunu zamjenu medija, promjenu koncentracije odnosno udjela pojedinih tvari u mediju koje izazivaju koroziju ili dodavanje inhibitora korozije i promjenu fizikalnih veličina medija kao što su brzina strujanja, temperatura medija te mehanička naprezanja konstrukcije [15].

2.5. Zaštita metala od korozije prevlakama

Zaštita metala prevlakama je danas najrašireniji oblik zaštite metala od korozije. Prevlačenje metala predstavlja dugotrajnu zaštitu bilo da se radi o atmosferskim utjecajima, ili o utjecajima najagresivnijih kemijskih spojeva. Glavna funkcija prevlaka je da izolira osnovni materijal koji je korozivan, od medija koji ga okružuje i koji dovodi do korozije, zbog njegovog kemijskog djelovanja s osnovnim materijalom. Prevlaka zato mora biti postojana na svim dijelovima materijala koji se štiti. Pojava bilo kakve nesavršenosti ili ne prekrivanja podloge dovodi do razvoja korozije na tom mjestu [13].

Prevlake su tekući ili praškasti proizvodi koji nanoseni u vrlo tankim slojevima na podlogu prelaze u tvrd, dobro prijanjajući film koji služi u zaštitne i/ili dekorativne svrhe. To su najčešće disperzije pigmentata, punila, aditiva i otapala u vezivnoj matici [16]. Približni sastav premaza prikazan je na slici 6.



Slika 6. Prikaz približnog sastava premaza [17]

Premazi čine barijeru koja štiti supstrat od njegove okoline. Zbog oštrih okolišnih uvjeta kojima su premazi često izloženi, njihova niska propusnost vode i agresivnih vrsta je kritični parametar u zaštiti od korozije. Propusnost premaza određuje brzinu prijenosa vode, kisika i ostalih molekula do površine čelika gdje sudjeluju u procesu korozije. Stoga je procjena propusnosti posebno važna u praktičnim primjenama premaza i razvoju novih premaza [18].

Osnovna podjela površinskih premaznih materijala je na boje i lakove [17]. Boje su organska zaštitna sredstva koja sadrže veziva i pigment uz eventualni dodatak otapala. One daju relativno meke i ne naročito glatke zaštitne slojeve. Lakovi su pigmentirane ili nepigmentirane otopine veziva u organskim otapalima koje daju relativno tvrde i glatke zaštitne slojeve. Pigmentirani lakovi nazivaju se lak – bojama [13].

Postoji puno vrsta premaza, a oni se najčešće dijele na organske i anorganske. Međutim, oni se mogu kombinirati kako bi se stvorio multifunkcionalni sistem premaza. Organski premazi sadrže ugljik i običavali su se proizvoditi od biljnih ili životinjskih ulja. U današnje vrijeme većina se proizvodi od prerađenih i modificiranih naftnih produkata. Organski premazi uključuju boje, smole, lakove. Anorganski premazi uključuju porculanske emajle, staklene obloge i metalne premaze. Metalni premazi se proizvode uporabom velikog broja tehnika poput vrućeg uranjanja, galvaniziranja, termičkog spreja i drugih.

Poželjne karakteristike premaza su otpornost na vodu i kemikalije, jednostavno nanošenje, dobra prionjivost na supstrat, kohezivna snaga, fleksibilnost, otpornost na udarce, abraziju i temperaturu te dielektrična snaga [19].

2.5.1. Proces nastajanja suhog premaza

Nakon nanošenja premaznog sredstva na podlogu spojevi koji čine vezivo moraju poprimiti svoj konačni oblik procesom sušenja. Tada je moguće odvijanje sljedećih procesa:

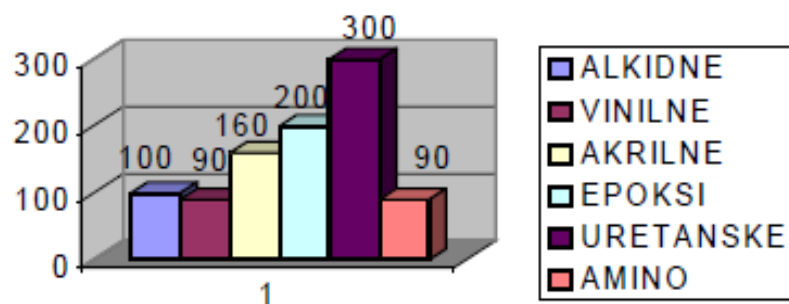
1. hlapljenje otapala iz otopina visokomolekulnih tvari
2. hlapljenje vode ili organskih otapala i disperzija
3. hlađenje taline
4. otvrdnjavanje prevlake kemijskom reakcijom

Lakovi i boje koji se suše jednim od prvih tri načina nazivaju se fizikalno sušivim. Tijekom njihova sušenja ne zbivaju se kemijske reakcije te je neophodno da veziva već sadrže visokomolekulne tvari koje nakon hlapljenja tvore prevlaku željenih kvaliteta.

Kemijski sušivi lakovi i boje su oni koji otvrdnjavaju nakon kemijskog procesa veziva, budući da sadrže nisko molekulske spojeve veziva. Kod ovog tipa premaza potrebne su manje količine otapala, a ponekad otapalo nije uopće potrebno. Stvaranje prevlake takvog premaza posljedica je kemijske reakcije među molekulama veziva kojom iz spojeva manje molekulske mase nastaju umrežene visokomolekulne tvari [17].

2.5.2. Podjela premaza prema vrsti premaznog veziva

Zaštitnim premazima se obično daje naziv prema vrsti smole, poput akrilne, alkidne, epoksidne ili poliuretanske. Dodatno, može se dodati i naziv očvršćujućeg sredstva, npr. epoksid amin, gdje je amin očvršćujuće sredstvo. Neki premazi mogu sadržavati i više vrsta smola, npr. epoksi akrilni premaz [19]. Grafički prikaz usporedbe cijene koštanja premaznog veziva je na slici 7.



Slika 7. Grafički prikaz usporedbe cijene koštanja premaznog veziva [17]

Akrilni premazi

Akrilni površinski premazi se koriste kao premazi na građevinama, premazi na proizvodima za proizvodnju opreme i kao premazi za specifične potrebe [20]. Reakcijom akrilne ili metakrilne kiseline s diolom ili amidom nastaju derivati akrilne i metakrilne (α -metilakrilne) kiseline koji se dalje polimeriziraju pri čemu nastaju akrilne smole [17].

Akrilne prevlake mogu biti termoplastične ili termoreaktivne. Osim toga, mogu se primjenjivati u organskim formulacijama koje se mogu obraditi otapalima, vodenim, praškastim ili zračenjem. Karakteristike premaza ove vrste su inertnost i izvrsno zadržavanje boje tijekom izlaganja vanjskim uvjetima. Akrilni premazi jedan su od onajbrže rastućih sektora u industriji premaza [20].

Uretanski premazi

Uretanski premaz nastaje miješanjem pigmenata sa poliuretanima, koji djeluju kao vezivo koje drži molekule pigmenata zajedno. Poliuretan se sastoji od lanaca organskih jedinica povezanih uretanskim vezama. Stvara se kada monomer koji sadrži barem dvije izocijanatne grupe reagira sa drugim monomerom koji sadrži alkoholnu skupinu. Jeftina poliuretanska boja može sadržavati samo oko 10 % poliuretana, dok visoko kvalitetna poliuretanska boja ima visoki postotak skupog poliuretanskog sastojka. Razvijeni su i polusjajni poliuretanski premazi, međutim sve uretanske boje imaju određeni stupanj sjaja jer ista svojstva koja čine taj premaz otpornim, reflektiraju svjetlo. Površine premazane uretanskim premazom su visoko otporne na UV zrake, čineći taj premaz dobrim izborom za vanjske primjene. Isto tako, veliku primjenu nalaze u automobilskoj industriji zbog velike trajnosti.

Uretanskoj boji može trebati dugo vremena da se posuši, čak do tri tjedna na niskim temperaturama. Površina mora biti zaštićena dok se premaz ne osuši potpuno. Ako je boja pravilno nanosena, jednom kada se površina posuši, jedino površine premazane praškastim česticama imaju veću trajnost [21].

Premazi na bazi vode

Premazi na bazi vode čine oko 80 % boja koje se koriste u domaćinstvima. Nema sumnje da je to tako najviše iz razloga što ti premazi imaju manje mirisa. Kada se radi u zatvorenim ili slabo ventiliranim prostorima, isparavanje otapala može biti neugodno za radnike te čak prouzročiti negativne posljedice po njihovo zdravlje. Iz tog se razloga, u puno projekata poput onih koji uključuju spremnike goriva, odlučuje za premaze na bazi vode. Oni također stvaraju manju koncentraciju zapaljivih materijala u zatvorenom prostoru.

Još jedan razlog za upotrebu premaza na bazi vode je njihova neagresivnost po okoliš. Mnoga otapala isparavaju u hlapljive organske spojeve (eng. volatile organic compounds, VOCs). Međutim, premazi na bazi vode nisu nužno bez otapala. Mnogi sadrže otapala prisutna u nižim koncentracijama koji pomažu izlazak vode iz premaza tijekom sušenja [22]. Sadržaj otapala kod različitih tipova premaza prikazan je u tablici 2.

Tablica 2. Sadržaj otapala kod različitih tipova premaza [23]

Kategorija premaza	Sadržaj otapala (%)
Vodeni premazi	<20
Praškasti premazi	0
Premazi sa visokim udjelom suhe tvari	<30
Premazi sa niskim sadržajem otapala	<10
Konvencionalni premazi sa otapalima	40-70

Voda prisutna kao otapalo također predstavlja i nekoliko problema. Glavni problem se javlja zbog relativno visoke točke smrzavanja, niske energije površine i male brzine isparavanja u usporedbi s organskim otapalima. Prisutna voda inicira hrđanje metalnih podloga, a vodo-topljivi sustavi su podložni i napadu mikroorganizama. Premda vodo-topljivi premazi nisu otrovni moraju se pažljivo kombinirati smole/veziva i ostali dodaci (aditivi) kao što su biocidi, dodatna otapala, neutralizirajuće lužine itd. da se izbjegne toksičnost konačnog premaza. Istraživanja su pokazala da neadekvatnim odabirom aditiva nastaju vodo-topljivi premazi koji mogu biti štetniji nego premazi na bazi otapala [17].

2.5.3. Procjena trajanja premaza

Radni vijek premaznog sustava je pretpostavljeno vrijeme koje premazni sustav mora, uz pravilno održavanje, izdržati bez većih promjena u svojstvima premaza. U tablici 3. prikazane su tri osnovne kategorije trajnosti premaznog sustava određene normom ISO 12944 [24].

Tablica 3. Trajanje premaznog sustava određeno normom ISO 12944 [24]

	trajanje/god
nisko	2 do 5
srednje	5 do 15
visoko	više od 15

2.6. Inhibitori korozije

U konstrukcijama često se nalaze dijelovi koji su teško pristupačni ili čak potpuno nepristupačni za kvalitetnu i dugotrajnu zaštitu od korozije. Jedno od mogućih tehničkih rješenja predstavlja primjena inhibitora korozije. Inhibitori korozije su tvari organskog ili anorganskog porijekla koje u vrlo malim koncentracijama onemogućuju korozijske procese. Koriste se za usporavanje korozije metala uronjenih u elektrolitima i vlažnim plinovima, a ponekad i uronjenih u organskim kapljevina. Pravilan izbor inhibitora je značajan te pri tom odabiru treba voditi računa o metalu koji se štiti i uvjetima u kojima se on nalazi. Većinom djeluju selektivno, tj. samo u određenim sustavima metal/elektrolit, a na stupanj inhibicije bitno utječe njihova koncentracija, pH-vrijednost otopine i temperatura.

U znanstvenoj i tehničkoj literaturi o koroziji metala nalaze se opisi brojnih kemijskih spojeva koji imaju inhibitorska svojstva od kojih se vrlo mali broj stvarno upotrebljava u praktičnim sustavima. Razlog tome je činjenica da u praksi poželjna svojstva nekog inhibitora nisu samo zaštita metala nego oni moraju zadovoljiti i druge zahtjeve poput cijene, raspoloživosti, toksičnosti i drugih čimbenika [13].

Inhibitore prema sastavu možemo podijeliti na organske i anorganske, a prema načinu djelovanja na anodne, katodne i mješovite (kombinacija anodno-katodna), prema tome da li koče ionizaciju metala (anodnu reakciju) ili depolarizaciju (redukciju oksidansa, katodnu reakciju) ili oba spontana procesa [15].

2.6.1. Anodni inhibitori

Anodni inhibitori sprečavaju ionizaciju metala odnosno na anodnim mjestima stvaraju filmove oksida ili slabo topljivih soli i tako čine barijeru koja izolira temeljni metal. Kod anodnih inhibitora je potrebno voditi računa o njihovoj koncentraciji jer pri određenoj nižoj koncentraciji uzrokuju npr. jamičastu koroziju pa se stoga nazivaju i „opasni“ inhibitori [13]. Najvažniji su anodni inhibitori pasivatori, tj. topljive (obično natrijeve ili kalijeve) soli oksidativnih aniona (kromata, nitrata, molibdata, wolframata, i vanadata) koji u otopinama s pH vrijednosti 5-9 prevode Fe, Ni, CO i njihove legure u pasivno stanje. Osim pasivatora, u anodne inhibitore se ubrajaju i tzv. taložni inhibitori koji s ionima metala, nastalima na lokalnim anodama, daju slojeve netopljivih korozijskih produkata.

2.6.2. Katodni inhibitori

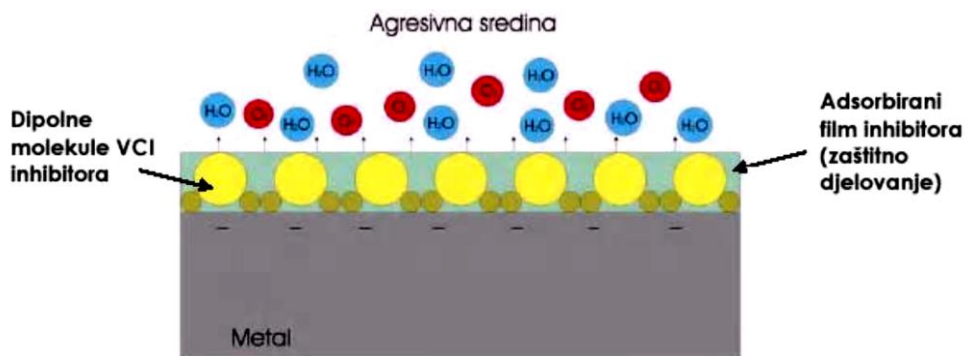
Katodni inhibitori izravno koče katodnu reakciju (redukciju vodika ili kisika) ili djeluju kao taložni inhibitori. Pri štednom dekapiranju i kiselinskom čišćenju toplinskih postrojenja i uređaja rabe se često inhibitori koji povećavaju prenapon redukcije H^+ i izlučivanja vodika (npr. spojevi As, Sb, Sn i Bi te organski spojevi s dvovalentnim S). Neki od tih inhibitora povećavaju opasnost od vodikove krhkosti čelika jer upotrebljavaju pretvorbu $2 H$ u H_2 [15].

2.6.3. Mješoviti (anodno-katodni) inhibitori

Mješoviti inhibitori imaju dvostruko djelovanje, istodobno inhibiraju i anodno i katodno (uspostavljaju anodno katodnu reakciju). To su najčešće organski spojevi koji se adsorbiraju na metalnu površinu, tvoreći spojeve u obliku zaštitnih filmova, pa se često nazivaju i adsorpcijski inhibitori [25]. Inhibitorski djeluju stanovite vrste organskih spojeva kao npr. amini, amidi, sumporni spojevi i fosforni spojevi. Najveći stupnjevi inhibicije postižu se sumpornim i fosfornim spojevima, ali su oni otrovniji od ostalih, pa ih treba koristiti sa povećanim oprezom. Kao inhibitori služe i prirodne makromolekule koloidnog karaktera (škrob, dekstrin, želatina, tanin i sl.) [15].

2.6.4. Hlapivi inhibitori korozije (engl. volatile corrosion inhibitor, VCI)

Hlapivi inhibitori korozije (inhibitori u parnoj fazi) su organske tvari u čvrstom stanju koje imaju dovoljno visoki tlak para, da sublimacijom čine nekorozivnim okolni zrak ili neki drugi plin. Taj se tlak kreće od 0,01 do 100 Pa, što omogućuje adsorpciju inhibitora u vlažnom kondenzatu ili adsorbatu na metalu tako da zrak unutar omota ne treba sušiti. Mehanizam djelovanja hlapivih inhibitora prikazan je na slici 8. Najčešće se koriste za zaštitu od atmosferske korozije, ali služe i za zaštitu od korozije u različitim kondenzatima jer isparavaju zajedno s vrelim kapljevina (s vodom i organskim otopinama). Hlapivi su inhibitori amini i njihove soli s inhibitorskim anionima i to nitratima, benzoatima, karboksilatima ili karbonatima [15].



Slika 8. Mehanizam djelovanja hlapivih inhibitora [26]

2.7. Degradacija premaza

Glavni razlozi za degradaciju sustava metal/premaz su stvaranje mjehurića i raslojavanje, a oboje vode do gubitaka prijanjanja između premaza i metalne podloge. Krajnji rezultati tih procesa je dolazak metala u izravan kontakt sa agresivnim okolišem i početak korozivskih reakcija na metalu kojeg se nastoji zaštititi [27].

Općenito, degradacija organskog premaza uključuje dvije fizikalne pojave [28]:

- 1) prodor vode i iona u premaz - kako vrijeme prolazi, njihova količina raste,
- 2) sudjelovanje vode i iona u korozivskim reakcijama na metal/premaz međupovršini.

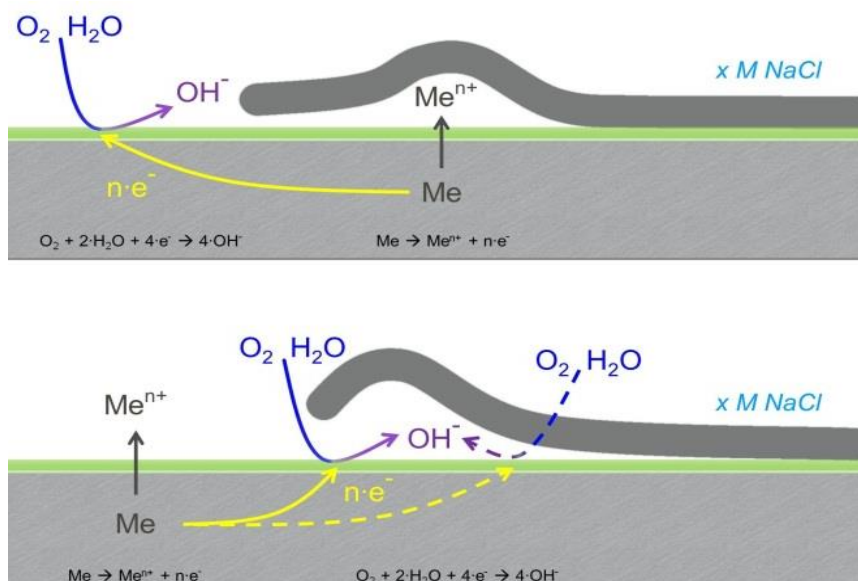
Očekuje se da će veliki broj premaza biti izložen kloridima tijekom svoje upotrebe pa se otopine NaCl-a često koriste kao mediji za testiranje kvalitete premaza [29]. Na slici 9. prikazane su reakcije koje se odvijaju tijekom degradacije premaza. Dolazi do odvijanja katodnih i anodnih reakcija karakterističnih za korozivski proces.

Katodna reakcija



Anodna reakcija





Slika 9. Prikaz reakcija koje se odvijaju ispod premaza [30]

2.8. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

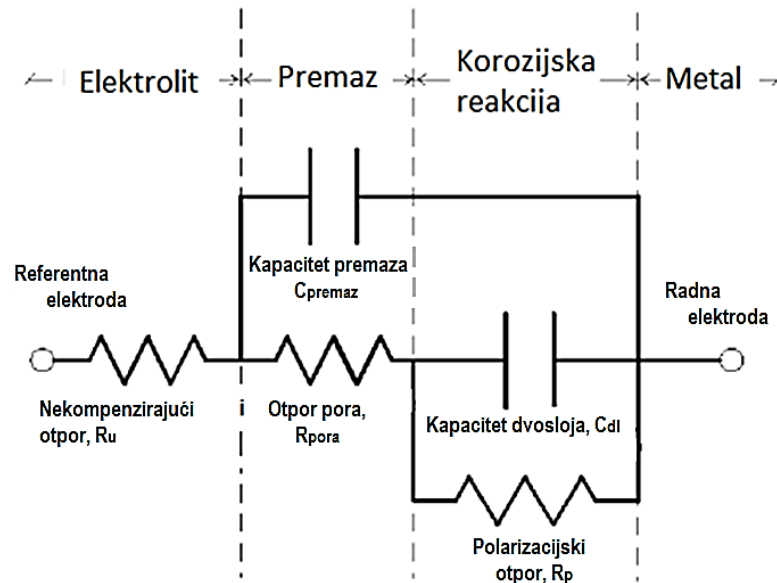
Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je tehnika za brzo, kvantitativno i nedestruktivno određivanje električnih i barijernih svojstava premaza i korozijskih procesa ispod filma [31]. Moćan je alat za analizu pogoršanja svojstava premaza i korozije metalnih materijala zaštićenih polimernim premazom. Uz primjenu prikladnog modela, može pružiti bitne informacije o ulasku vlage u premaz, pogoršanju svojstava premaza, razvoju defekata u premazu, raslojavanju premaza i korozijskim mehanizmima ispod sloja premaza [18].

EIS analizom premazanog metala, simultano se mjere dva fenomena [32]:

- propusnost organskog premaza prilikom izlaganja elektrolitu
- povećanje brzine korozije uzrokovano propusnošću zaštitnog premaza

Tehnika se osniva se na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije. Budući da metoda ne uključuje linearnu promjenu potencijala, moguća su mjerenja u otopinama male vodljivosti u kojima su primjenom tehnika istosmjerne struje moguće ozbiljne pogreške pri kontroli potencijala [33].

Kako premaz upija vodu sve dužim izlaganjem elektrolitu, mijenjat će se i kapacitet premaza koji je moguće izmjeriti EIS metodom. Dodatno, moguće je mjeriti promjene u poroznosti premaza jer metoda može odrediti brzinu korozije, a ona se povećava povećanjem dodirne površine elektrolita i metalne površine. Kako bi kvantificirali kemijska i fizikalna svojstva premaza, potrebno je osmisliti pogodan ekvivalentni krug [32]. Većina znanstvenika se slaže da se model prikazan na slici 10. može koristiti za procjenu kvalitete premaza.



Slika 10. *Ekvivalentni strujni krug za oštećeni organski premaz [32]*

2.8.1. Vrste prikaza EIS mjernih podataka

Nakon završetka eksperimenta, sirovi podaci na svakoj mjerenoj frekvenciji sastoje se od sljedećih komponenti [34]:

- realne komponente potencijala (E')
- imaginarne komponente potencijala (E'')
- realne komponente struje (I')
- imaginarne komponente struje (I'')

Iz ovih podataka može se izračunati fazni kut, θ , i ukupna impedancija, Z , za svaku primijenjenu frekvenciju, kao i mnoge druge impedancijske ovisnosti. Za grafičko prikazivanje dobivenih podataka mogu se koristiti različiti oblici. Svaki oblik prikaza ima specifičnih prednosti za otkrivanje određenih karakteristika danog elektrokemijskog sustava. Općeniti prikazi su na slici

11. Ponašanje stvarnog elektrokemijskog sustava može se otkriti samo sagledavanjem svih raspoloživih grafičkih oblika prikaza.

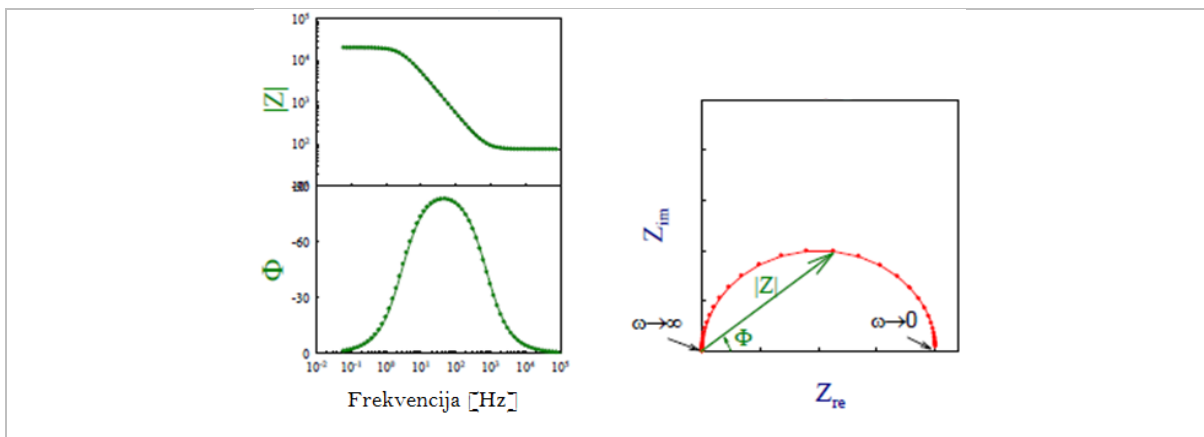
Nyquistov prikaz

Nyquistov prikaz predstavlja ovisnost imaginarne komponente, Z'' , naspram realne komponente, Z' , za svaku izmjerenu frekvenciju. Na najvišim frekvencijama impedancija Randlesovog kruga (model električnog kruga koji predstavlja mnoge jednostavne elektrokemijske sustave) je skoro isključivo uvjetovana omskim otporom $R\Omega$. Frekvencija doseže svoju najvišu granicu na lijevoj strani polukruga gdje on siječe x-os. Na niskim frekvencijama, Randlesov krug također se može aproksimirati čistim otporom, ali koji sada ima vrijednost ($R\Omega +$ polarizacijski otpor). Frekvencija dostiže svoju najnižu vrijednost na desnom kraju polukruga.

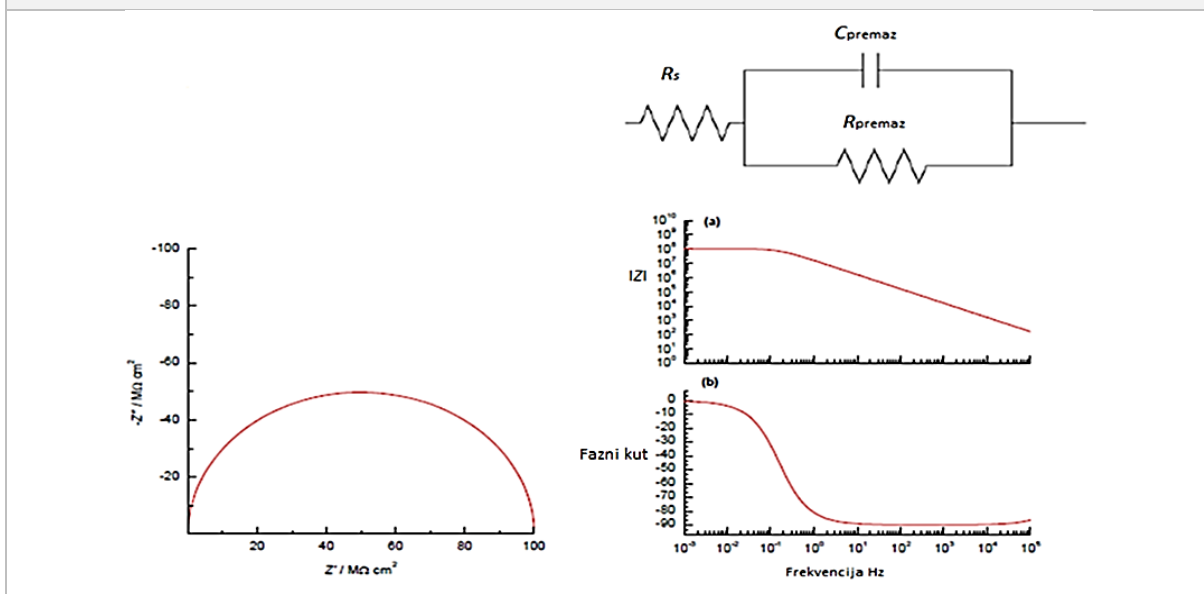
Bodeov prikaz

Bodeov grafički prikaz ima određenih prednosti u odnosu na Nyquistov. Budući da se frekvencija pojavljuje na jednoj od osi, lako je zaključiti kako impedancija ovisi o frekvenciji. Da bi se mogli obuhvatiti široki rasponi frekvencija i impedancija, obje osi su u logaritamskom mjerilu. To osobito ima prednosti kad impedancija jako ovisi o frekvenciji, kao npr. kod kondenzatora. Iz ovog prikaza također se lako mogu izračunati vrijednosti R_p i $R\Omega$. Na najvišim frekvencijama omski otpor je dominantna komponenta impedancije i $\log R\Omega$ se može očitati iz visoko-frekvencijskog platoa. Pri najnižim frekvencijama impedancijom dominira polarizacijski otpor, koji se tada očitava iz nisko-frekvencijskog platoa kao $\log (R\Omega + R_p)$. Na srednjim frekvencijama krivulja bi trebala biti pravac s nagibom, -1. Ekstrapolacijom ovog pravca na $\log IZI$ os, na vrijednosti $\omega = 1$, može se dobiti i vrijednost kapaciteta dvosloja [34].

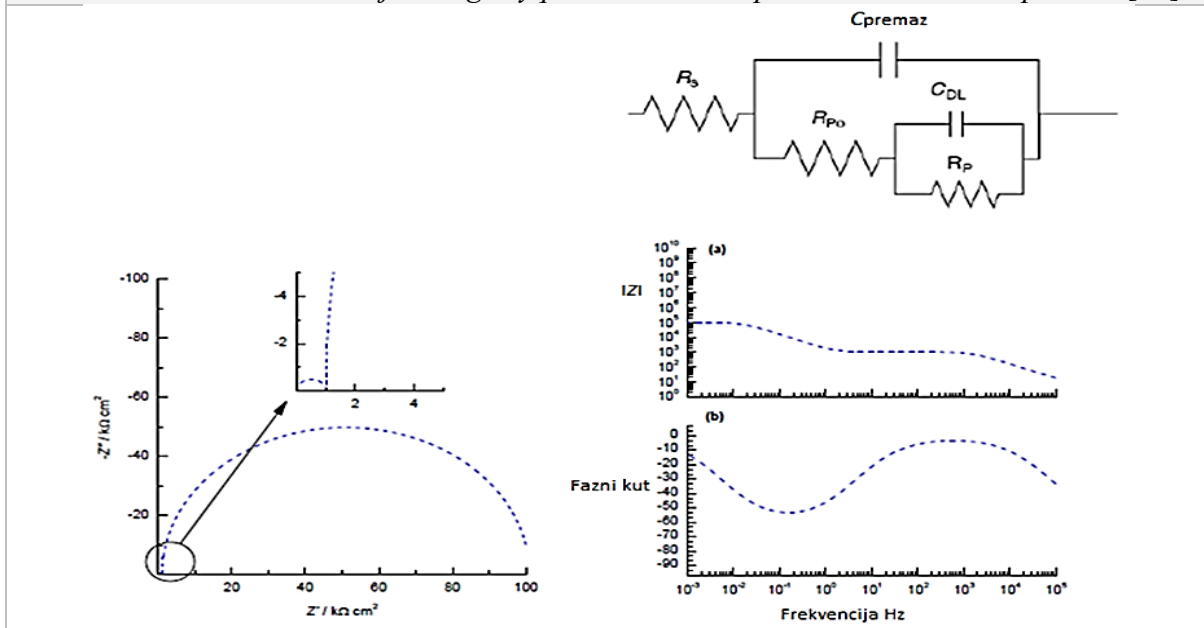
Pogoršanjem svojstava premaza dolazi do promjene u izgledu impedancijskih prikaza. Ekvivalentni strujni krug, Nyquistov i Bodeov prikaz za neoštećeni premaz prikazani su na slici 12., a za oštećeni premaz na slici 13.



Slika 11. Općeniti prikaz Bodeovog (lijevo) i Nyquistovog (desno) dijagrama [35]



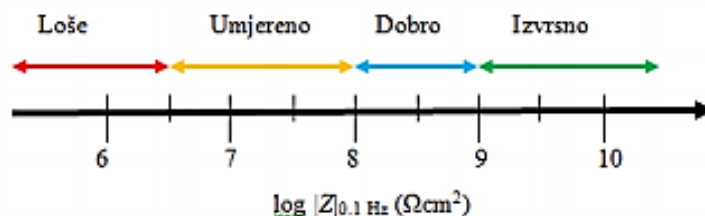
Slika 12. Ekvivalentni strujni krug, Nyquistov i Bodeov prikaz za neoštećeni premaz [35]



Slika 13. Ekvivalentni strujni krug, Nyquistov i Bodeov prikaz za oštećeni premaz [35]

2.8.2. Procjena kvalitete premaza na osnovu EIS mjerenja

Kvaliteta zaštitnih premaza se procjenjuje očitavanjem logaritamske vrijednosti modula impedancije, $\log |Z|$, pri frekvenciji 0,1 Hz. Tako određena vrijednost otpora koristi se za ocjenu djelotvornosti ispitivanog premaza koja se očituje na skali prikazanoj na slici 14. Vrijednosti $\log |Z|$ pri frekvenciji 0,1 Hz ispod 6,5 upućuju na loša zaštitna svojstva premaza, a vrijednosti između 6,5 i 8 da premaz pruža umjerenu zaštitu. Premaz ima dobra zaštitna svojstva ako su vrijednosti $\log |Z|$ pri frekvenciji 0,1 Hz između 8 i 9, a najbolju zaštitu pruža premaz s očitanim vrijednostima većima od 9 [36].



Slika 14. Skala za ocjenu djelotvornosti zaštitnih premaza [36]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu analizirane su tri vrste premaza (akrilni, uretanski i premaz na bazi vode) tehnikom elektrokemijske impedancijske spektroskopije. U teorijskom dijelu rada, u poglavlju 2.5.2. općenito su objašnjene analizirane vrste premaza. Mjerenja su provedena na aparaturi koja je sastavljena od računala koje je povezano s potencijostatom PalmSens³ na koji je preko odgovarajućih kablova za pojedinačne elektrode spojen elektrokemijski članak. Mjerenja su provedena više puta za vrijeme izlaganja otopini i u slanoj komori, kako bi se dobila ovisnost zaštitnih svojstava premaza o vremenu. U tablici 4. prikazane su oznake analiziranih premaza, debljina nanesenog sloja izmjerena uređajem Elcometer 345 te način na koji su analizirani.

Tablica 4. Oznake analiziranih premaza i izmjerena debljina nanesenog sloja

Premaz broj	Vrsta premaza	Prosječna debljina sloja premaza/ μm	Provedena analiza
1	akrilni premaz	$25,3 \pm 3,3$	3 % otopina, velika ćelija
2		$25,1 \pm 2,4$	5 % otopina, slana komora
3	uretanski premaz	$68,0 \pm 11,8$	3 % otopina, velika ćelija
4		$82,2 \pm 6,3$	5 % otopina, slana komora
5	premaz na bazi vode	$24,8 \pm 3,0$	3 % otopina, velika ćelija
6		$24,3 \pm 3,6$	5 % otopina, slana komora

3.1. Analiza uzoraka premaza uronjenih u 3%-tnu otopinu NaCl-a

Po jedan uzorak od sva tri premaza analiziran je elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom uz uporabu velike elektrokemijske ćelije prema normi HRN EN ISO 16773-2. Na slici 15. prikazani su analizirani uzorci, u daljnjem tekstu označavani brojevima 1, 3 i 5.



Slika 15. Uzorci korišteni za analizu uz pomoć velike ćelije

U spomenutoj elektrokemijskoj ćeliji koristio se troelektrodni sustav sastavljen od radne, referentne i protuelektrode. Staklena ćelija valjkastog oblika šuplje baze, pričvršćena je stalkom okomito na ispitivani uzorak premaza i na dnu zabrtvljena Stopaq trakom koja služi za sprječavanje istjecanja elektrolita iz ćelije. Kao elektrolit koristila se 3 %-tna otopina natrijevog klorida. Ispitivana radna elektroda bila je premazani uzorak na čeličnoj pločici kružne površine, ploštine 23,74 cm². Kao referentna elektroda korištena je zasićena kalomel elektroda (ZKE) s potencijalom pozitivnijem za 0,242 V u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu, dok je MMO mrežica u obliku spirale poslužila kao protuelektroda za zatvaranje strujnog kruga. Na slici 16. prikazana je korištena aparatura.

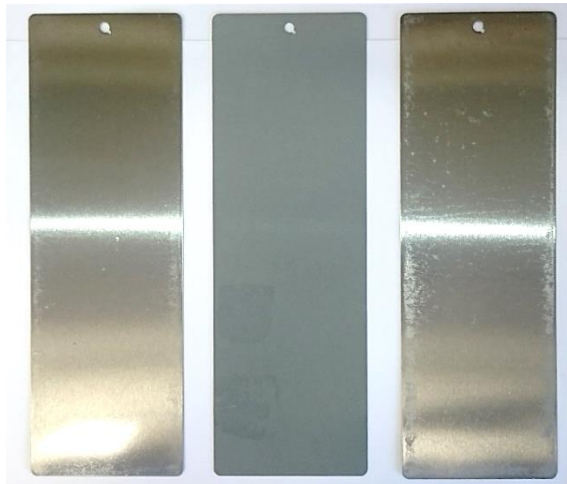
Nametnuti sinusoidalni pobudni signal između radne i referentne elektrode imao je amplitudu potencijala jednaku 0,05 V. Zadano mjerno područje struje bilo je od 1 nA do 100 μA. Mjereni raspon frekvencija u kojem su snimani impedancijski spektri bio je od 50 000 do 0,01 Hz. Eksperimentalni podaci obrađeni su u programu SigmaPlot.



Slika 16. *Aparatura korištena za ispitivanje svojstava premaza u velikoj ćeliji*

3.2. Analiza uzoraka premaza izloženih u slanoj komori u magli 5 %-tne otopine NaCl-a

Po jedan uzorak od sva tri premaza bio je izložen u slanoj komori te mu je mjeren odziv elektrokemijske impedancije približno svakih sedam dana izlaganja. Analizirani uzorci prikazani su na slici 17., u daljnjem tekstu označavani su brojevima 2, 4 i 6. Uzorci su analizirani pomoću dvije komercijalne elektrostimulacijske elektrode spojene na računalo i potenciostat. Ploština elektroda iznosila je 16 cm².



Slika 17. *Uzorci ispitivani u slanoj komori*

Ispitivanje u slanoj komori se provodi u skladu s normama HRN EN ISO 9227 ili ASTM B117 u kontroliranim korozivnim uvjetima (>95% RH i slanoj magli), pri čemu se dobiva informacija o korozivnoj otpornosti uzoraka metala i metala sa zaštitnom prevlakom. Komora simulira vrlo agresivne ubrzane korozivne uvjete te se u nekim slučajevima može procijeniti očekivana trajnost materijala u realnim uvjetima. Ocjena uzoraka bez prevlaka i uzoraka s anorganskim i metalnim prevlakama provodi se prema normi HRN EN ISO 10298, a ocjena uzoraka s organskim prevlakama, prema nizu normi HRN EN ISO 4628, dijelovi 1-10 [37]. Kao elektrolit koristila se 5 %-tna otopina natrijevog klorida. Slana komora u kojoj se provodilo ispitivanje prikazana je na slici 18.

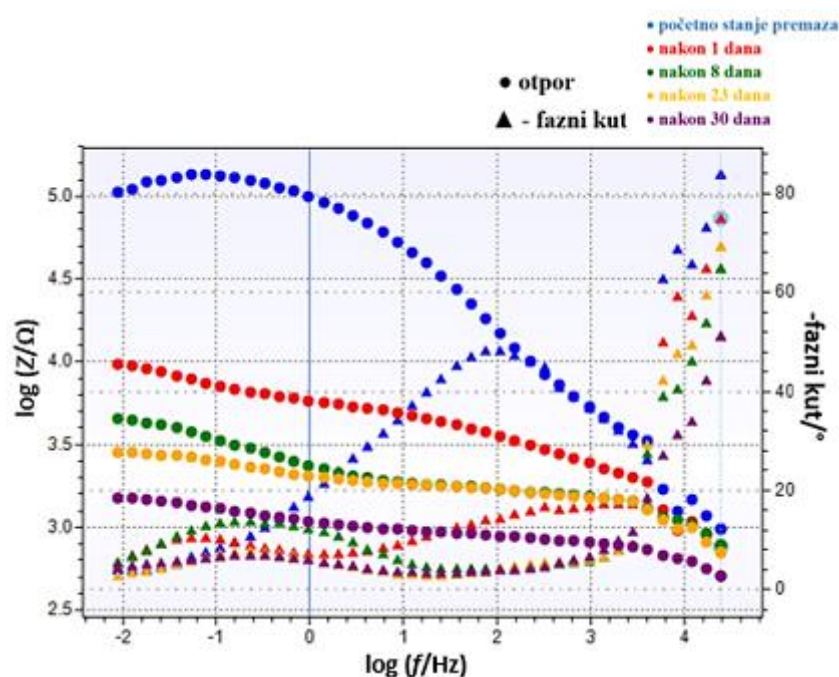


Slika 18. *Slana komora*

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati analize uzoraka premaza uronjenih u 3 %-tnu otopinu NaCl-a

U ovisnosti o vremenu dobiveni su EIS spektri različitih karakteristika uzoraka 1, 3 i 5 koji su bili uronjeni u 3%-tnu otopinu natrijevog klorida. Na slikama 19.-24. prikazani su rezultati dobiveni EIS mjerenjima tih uzoraka.

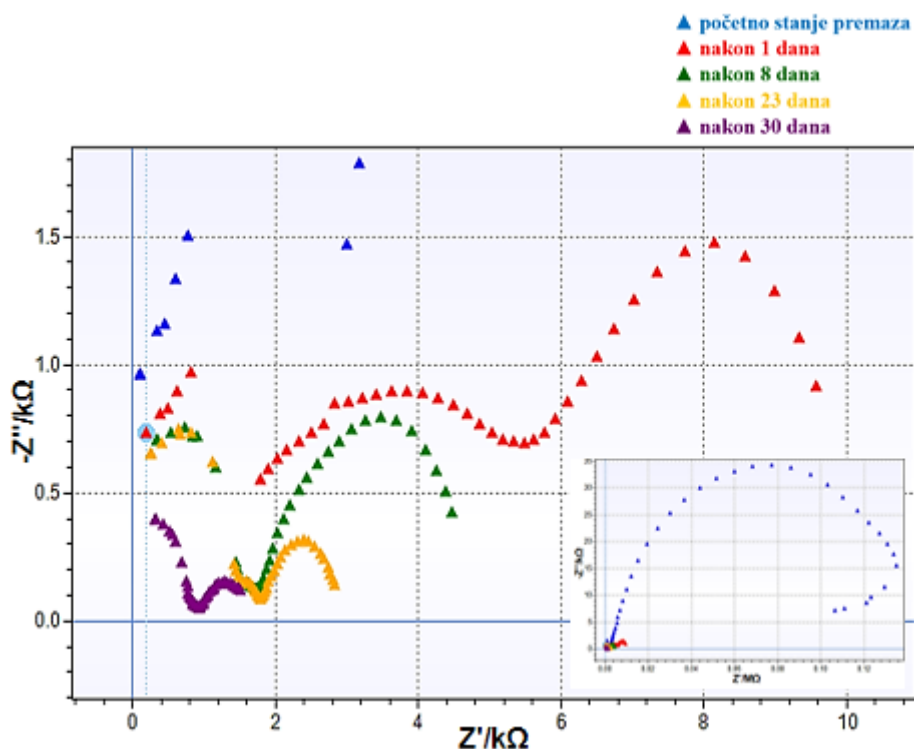


Slika 19. Bodeovi prikazi EIS spektara uzorka 1 u ovisnosti o vremenu

Na slici 19. prikazani su Bodeovi prikazi uzorka 1 u ovisnosti o vremenu. Uzorak 1 je bio akrilni premaz koji sadrži organske inhibitore i pigmente aluminijske. Mjerenje na uzorku 1 koje je provedeno odmah nakon ulijevanja otopine u ćeliju (na grafu označeno kao početno stanje premaza) pokazuje najviše vrijednosti postignute impedancije na svim frekvencijama. Ovisnost impedancije početnog stanja uzorka o frekvenciji oblikom krivulje pokazuje karakteristike neoštećenog premaza, međutim ukupni dojam na početku izlaganja nije sjajan budući da postignuta impedancija premaza nije visoka. Impedancija na najnižoj mjerenoj frekvenciji iznosi $1,07 \cdot 10^5 \Omega$. Mjerenje početnog stanja premaza daje linearnu ovisnost impedancije o frekvenciji sa nagibom -1 u podosta velikom frekvencijskom području. U tom području frekvencija premaza pokazuje kapacitivno ponašanje, dok tamo gdje je nagib približno jednak nuli premaz se ponaša otporno. Kod svih mjerenja osim onog početnog, nema linearne

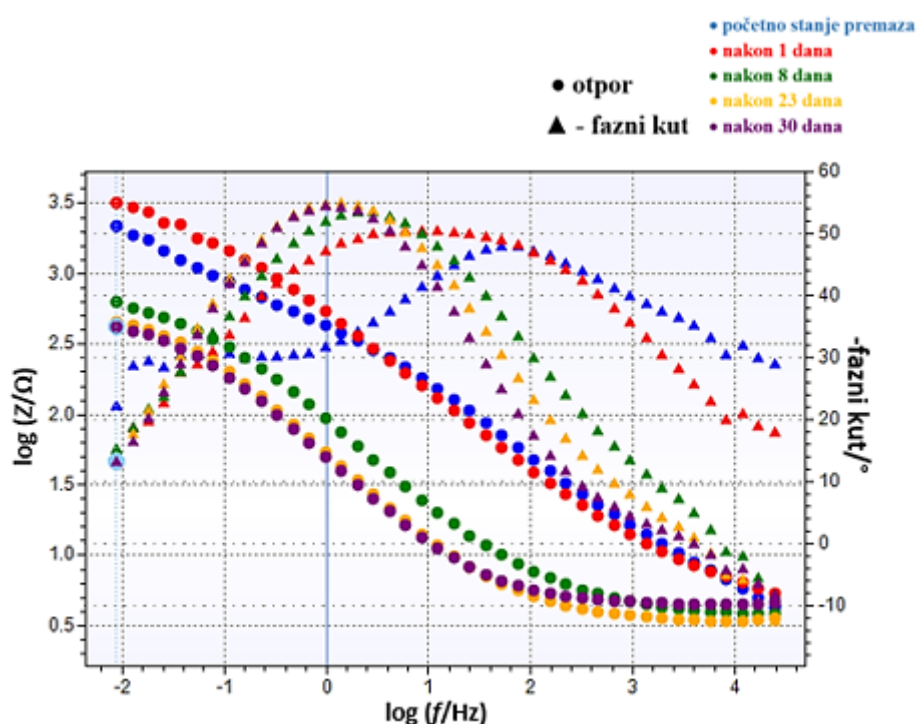
ovisnosti impedancije s nagibom -1. Iz ovisnosti faznog kuta o frekvenciji mogu se procijeniti barijerna svojstva premaza. „Savršeni“ premaz bi na visokim frekvencijama imao fazni kut oko -90° i on ne bi značajno rastao smanjenjem frekvencije. Vrijednost faznog kuta na visokoj frekvenciji je približno -80° , ali smanjenjem frekvencije ona naglo raste što ukazuje na to da barijerna svojstva premaza brzo popuštaju.

Od provedenih mjerenja prikazanih na slici, zaštitna svojstva premaza se smanjuju kako se povećava vrijeme izlaganja uzorka otopini. Prikazi dobiveni EIS mjerenjima uzorka nakon jednog i više dana izloženosti otopini su slični oblikom krivulja i njihovim vrijednostima. Kod tih mjerenja može se primijetiti kako se vrijednosti impedancije jako malo mijenjaju smanjenjem frekvencije, odnosno dolazi do slabog porasta njezine vrijednosti. Vidljivo je da fazni kut naglo raste već na visokim frekvencijama i zatim postiže visoke vrijednosti koje se neznatno mijenjaju tijekom povećanja vremena izlaganja otopini. Ovisnost faznog kuta o frekvenciji prikazuje tipične grafičke ovisnosti oštećenih premaza, prikazanog na slici 13. Fazni kut je poprilično visok, štoviše jako blizu 0° , što znači da premaz ne štiti adekvatno metal. Može se zaključiti da dolazi do impedancijskog odziva površine metala na mjestima oštećenja premaza.



Slika 20. Nyquistovi prikazi EIS spektara uzorka 1 u ovisnosti o vremenu

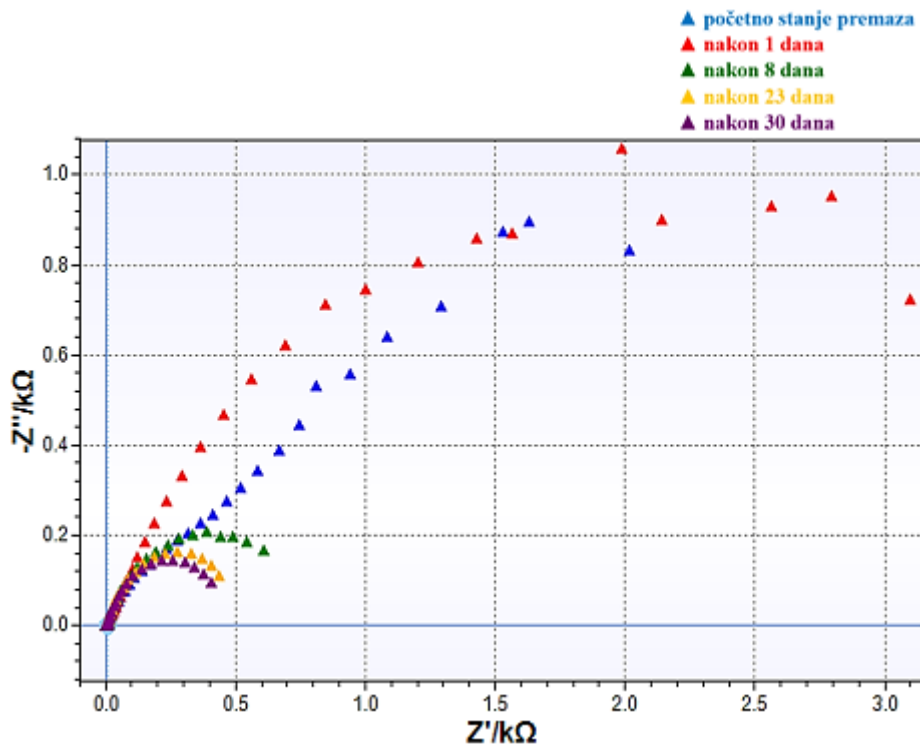
Nyquistovi prikazi EIS spektara uzorka 1 u ovisnosti o vremenu prikazani su na slici 20. Očekivano obzirom na Bodeove prikaze na slici 19., može se primijetiti isti oblik krivulja dobivenih analizom premaza nakon jednog i više dana izlaganja. Spomenute krivulje pokazuju postojanje dvije vremenske konstante, što nam potvrđuje pretpostavku da dolazi do odvijanja reakcija na podlozi. Prvi luk na visokoj frekvenciji pripisuje se otporu prijenosu naboja, dok se drugi na nižoj frekvenciji pripisuje pojavi difuzije elektrolita do površine metala te odzivu podloge ispod premaza, dakle na površini metala koji se nastoji zaštititi. Povećanjem izlaganja premaza otopini, očitane impedancije se primjetno smanjuju, a polukrug na višim frekvencijama postaje istaknutiji nego onaj na nižim frekvencijama. Vidljivo je da Nyquistov prikaz EIS mjerenja neposredno nakon uranjanja uzorka (početno stanje premaza) ima drugačiji oblik krivulje. Prisutan je samo jedan polukrug što je karakteristično za neoštećene premaze. Općenito, što je veći promjer polukruga impedancijskog spektra, brzina korozije je manja.



Slika 21. Bodeovi prikazi EIS spektara uzorka 3 u ovisnosti o vremenu

Na slici 21. Bodeov je prikaz dobiven analizom uzorka 3 u ovisnosti o vremenu. Uzorak 3 je bio uretanski premaz s inhibitorima i visokim postotkom krute tvari. U odnosu na uzorak 1 primjetne su razlike u obliku grafičkih ovisnosti impedancije, ali i faznog kuta o frekvenciji. Impedancija smanjenjem frekvencije raste, međutim ne postiže zadovoljavajuće vrijednosti da bi se moglo reći da dovoljno štiti metal. Porastom vremena izlaganja, vidljiv je pad impedancije,

a rezultat nakon 23 i 30 dana je zaista sličan pa možemo reći da je došlo do stagnacije i pretpostaviti da je elektrolit difundirao do čelika preko oštećenih dijelova u premazu. Ovisnosti faznog kuta o frekvenciji govore o postojanju dvije vremenske konstante. Fazni kut se u ovom slučaju ne zadržava u širokom frekventijskom području na izrazito visokim vrijednostima kao što je to kod uzorka 1.

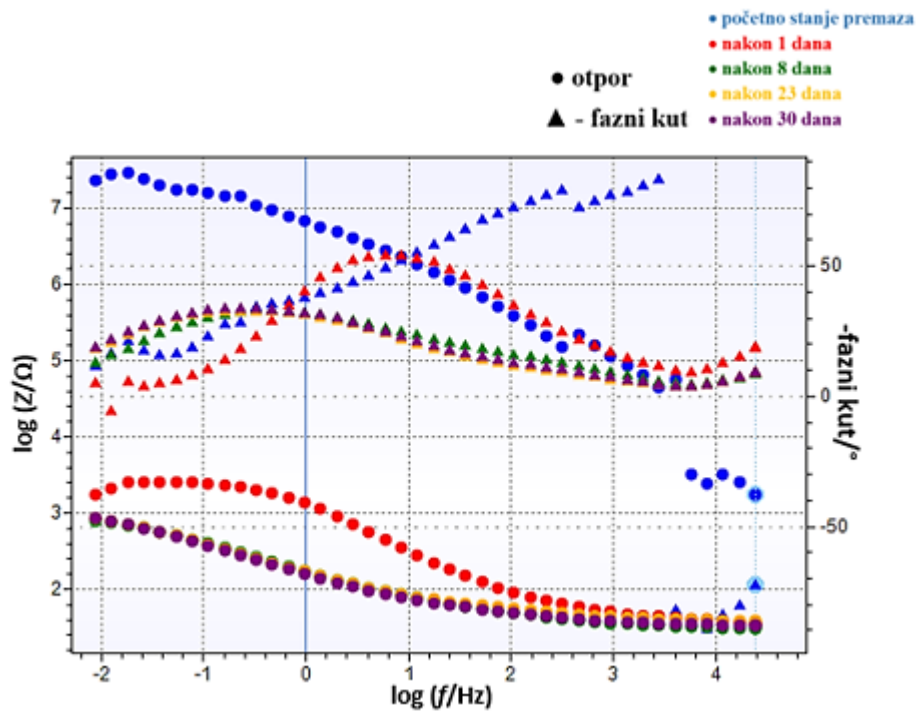


Slika 22. Nyquistovi prikazi EIS spektara uzorka 3 u ovisnosti o vremenu

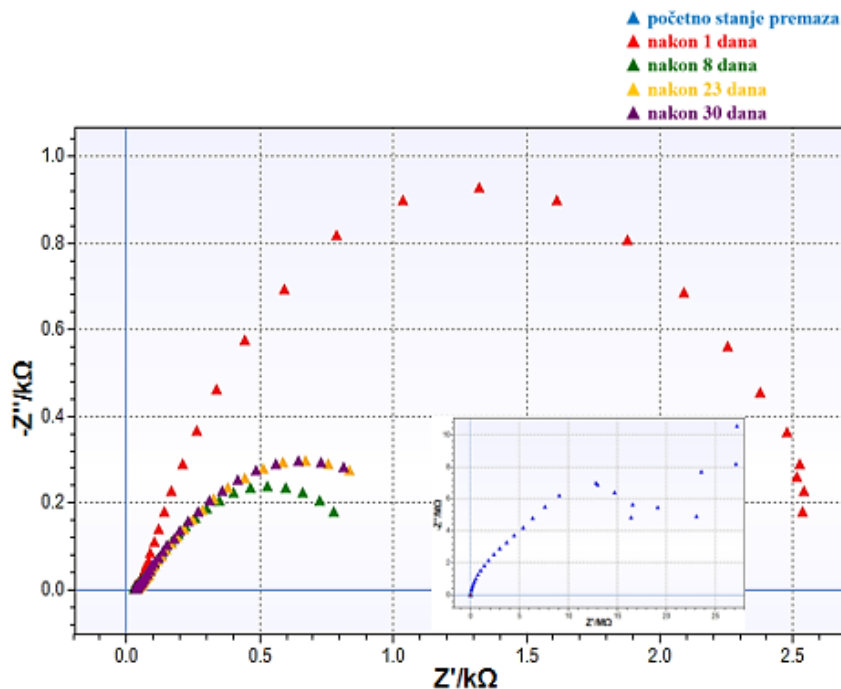
Nyquistovi prikazi dobivenih EIS spektara uzorka 3 u ovisnosti o vremenu prikazani su na slici 22. S vremenom izlaganja dolazi do pada impedancije, polukrug postaje manji. Vidljivo je da mjerenje nakon 30 dana izlaganja očekivano pokazuje najmanje vrijednosti impedancije.

Na slici 23. Bodeovi su prikazi EIS spektara uzorka 5 u ovisnosti o vremenu. Uzorak 5 je bio premaz na bazi vode s inhibitorima. Mjerenje na uzorku koje je provedeno odmah nakon ulijevanja otopine u ćeliju (početno stanje premaza) pokazuje najviše vrijednosti postignute impedancije na svim frekvencijama. Ovisnost impedancije o frekvenciji nije linearna s nagibom -1. Ovaj uzorak je pokazao najveću početnu vrijednost impedancije, međutim već nakon jednog dana izlaganja otopini NaCl, impedancija naglo pada na otprilike dva puta niže vrijednosti. Vrijednosti faznog kuta kod početnog stanja premaza kreću od $-83,29^\circ$ te rastu linearno do vrijednosti blizu 0° . Nakon 8 i više dana izlaganja nema promjena u odzivu impedancije ni faznog kuta. Pretpostavka je da je elektrolit difundirao do čelika preko oštećenih dijelova u

premažu i vidi se impedancijski odziv podloge. Nyquistovi prikazi dobivenih EIS spektara uzorka 5 u ovisnosti o vremenu prikazani su na slici 24.



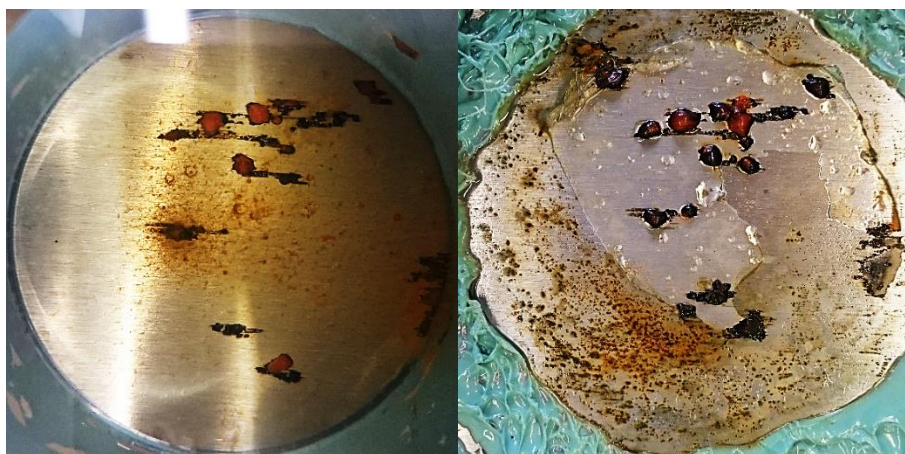
Slika 23. Bodeovi prikazi EIS spektara uzorka 5 u ovisnosti o vremenu



Slika 24. Nyquistovi prikazi EIS spektara uzorka 5 u ovisnosti o vremenu

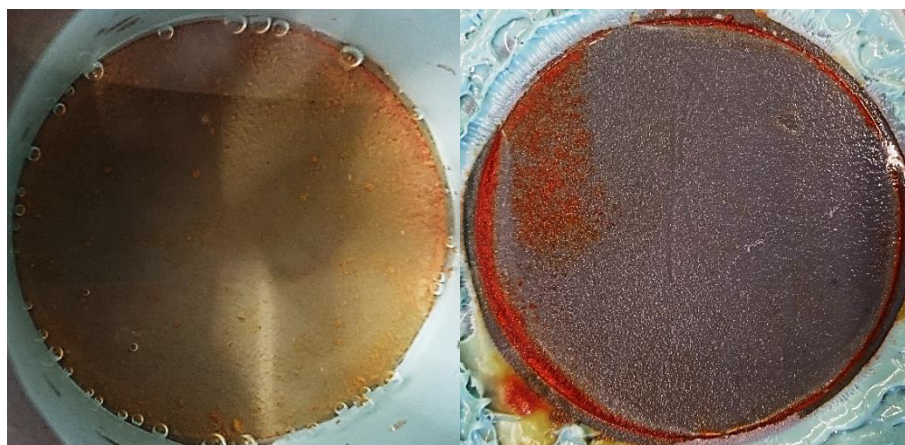
4.1.1. Vizualni pregled uzoraka uronjenih u velikoj ćeliji

Na slici 25. prikazano je stanje akrilnog premaza (uzorak 1) nakon 8 i 30 dana izlaganja u otopini NaCl. Vidljivo je da već nakon 8 dana izlaganja postoji nekoliko mjesta na kojima metal korodira. Daljnjim izlaganjem nastala korodirana područja se šire i nastaju nova, dolazi do pojave mjehurića u premazu te čak do guljenja završnog sloja premaza.



Slika 25. Izgled uzorka 1 nakon 8 dana (lijevo) i nakon 30 dana (desno)

Stanje uretanskog premaza (uzorak 3) nakon 8 i 30 dana izlaganja prikazano je na slici 26. Vidljivo je da nije došlo do takvog oštećenja premaza da bi metal bio u direktnom kontaktu s elektrolitom. Čestice hrđe vidljive na slikama dolaze zbog visokog udjela krute tvari u premazu.

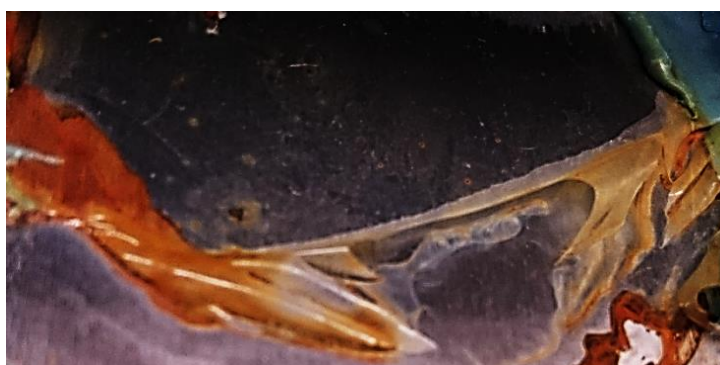


Slika 26. Izgled uzorka 3 nakon 8 dana (lijevo) i nakon 30 dana (desno)



Slika 27. Izgled uzorka 5 nakon 8 dana (lijevo) i nakon 30 dana (desno)

Na slici 27. prikazano je stanje premaza na bazi vode (uzorak 5) nakon 8 i 30 dana izlaganja. Nakon 8 dana izlaganja možemo vidjeti korodirana područja, većina kojih se nalazi uz stjenke velike ćelije. Moguće je da je do korozije na tim mjestima došlo zbog nastanka procjepa između ćelije i metala. Daljnjim izlaganjem nisu se pojavila nova korodirana područja. Međutim, stvorili su se mjehurići u premazu i završni sloj premaza se odvojio, što se može bolje vidjeti na slici 28.

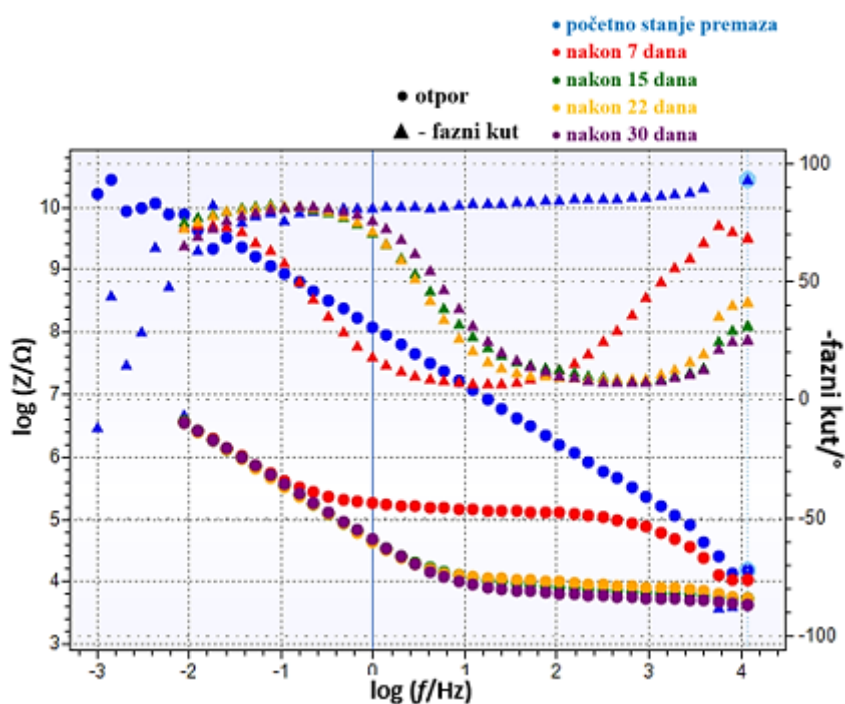


Slika 28. Delaminacija premaza (uzorak 5)

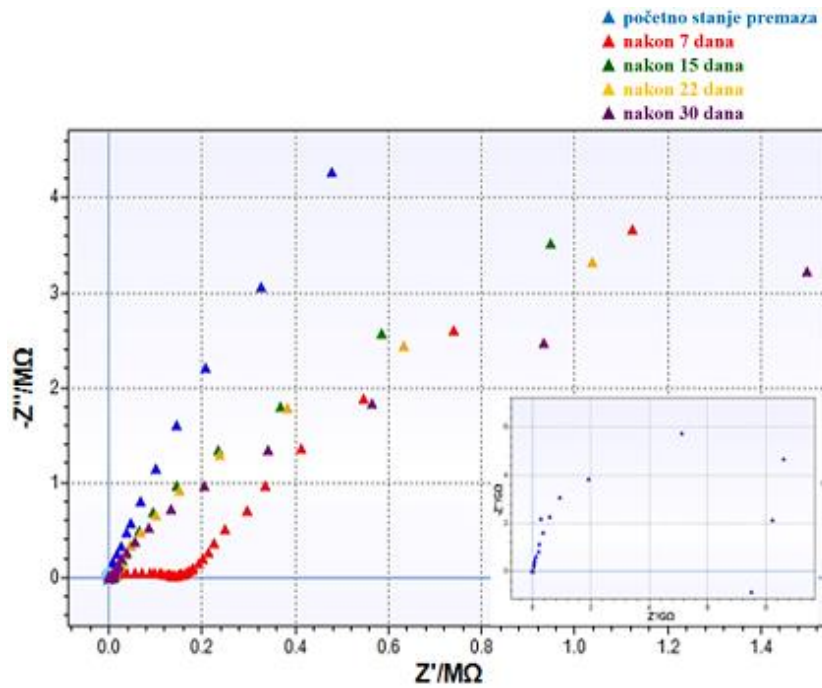
4.2. Rezultati analize uzoraka premaza izloženih u slanoj komori u struji 5 %-tne otopine NaCl

EIS spektri dobiveni analizom uzoraka 2, 4 i 6 koji su bili izloženi u slanoj komori prikazani su na slikama 29.-34.

Na slici 29. prikazani su Bodeovi prikazi EIS spektara uzorka 2 u ovisnosti o vremenu. Uzorak 2 je akrilni premaz s organskim inhibitorima i pigmentima aluminijskim, poput uzorka 1. Mjerenje početnog stanja uzorka 2 pokazuje ukazuje na dobra svojstva premaza. Smanjenjem frekvencije impedancija raste linearno uz nagib -1 u cijelom frekvencijskom području, dakle prisutno je kapacitivno ponašanje što govori da premaz nije oštećen. U nisko-frekventnom području postignuta je visoka vrijednost impedancije, oko $10^{10} \Omega$. Fazni kut ima na visokim frekvencijama vrijednost približno -90° što ukazuje na dobra barijerna svojstva premaza. Smanjenjem vrijednosti frekvencije dolazi do neznatnog porasta faznog kuta sve do frekvencije približno 0,01 Hz kada dolazi do naglog porasta. Početno stanje uzorka 2 ostavlja mnogo bolji dojam u odnosu na rezultat dobiven EIS mjerenjem uzorka 1. Mjerenja stanja uzorka 2 nakon sedam i više dana izlaganja u slanoj komori pokazuju veliku promjenu u izgledu krivulja impedancije i faznog kuta u odnosu na početno stanje. Mjerenje nakon 7 dana izlaganja se razlikuje od kasnijih mjerenja na visokim frekvencijama, dok na niskim frekvencijama sva mjerenja osim početnog postižu iste vrijednosti impedancije.

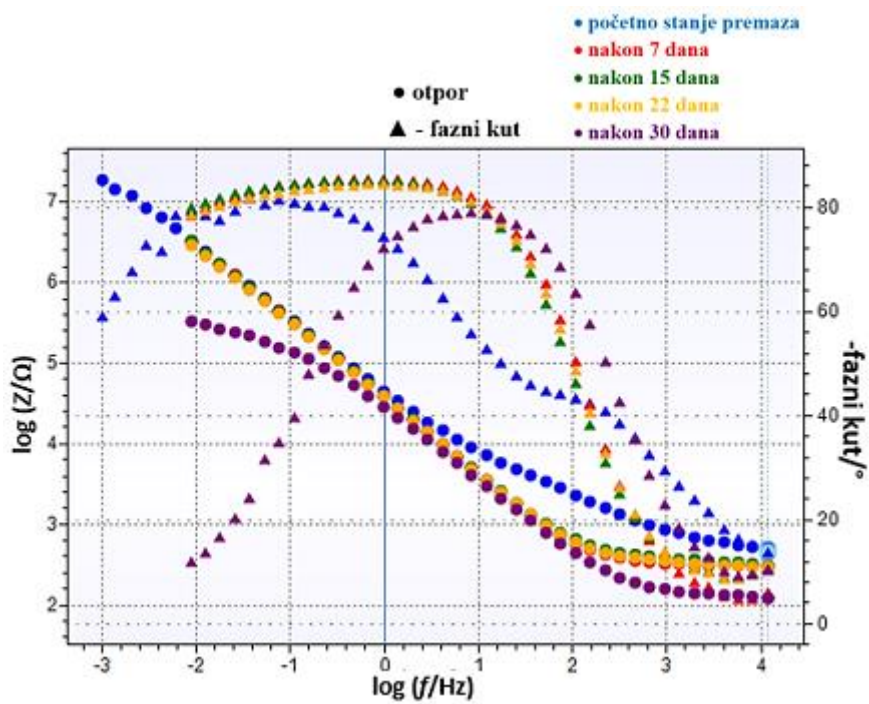


Slika 29. Bodeovi prikazi EIS spektara uzorka 2 u ovisnosti o vremenu



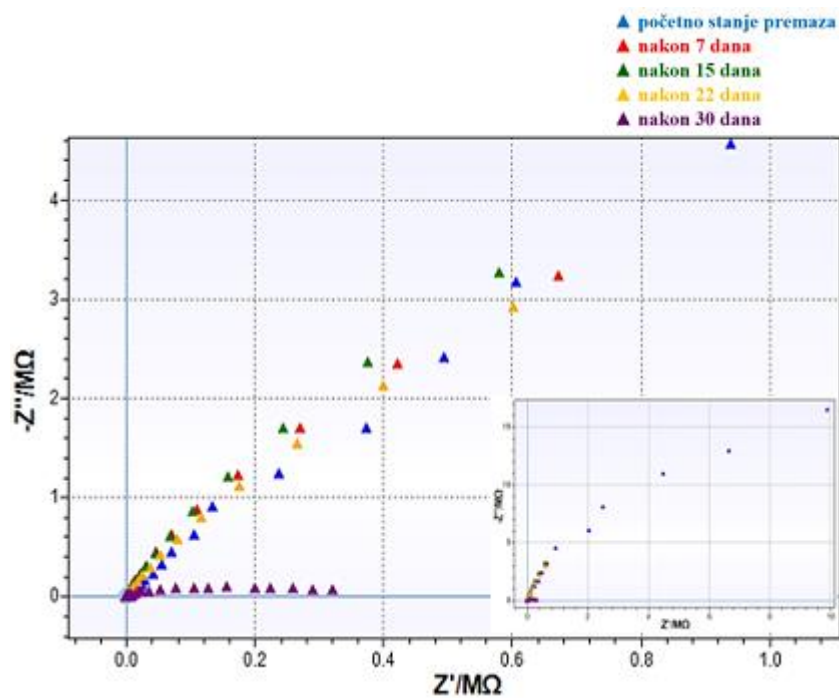
Slika 30. Nyquistovi prikazi EIS spektara uzorka 2 u ovisnosti o vremenu

Nyquistovi prikazi EIS spektara uzorka 2 u ovisnosti o vremenu prikazani su na slici 30. U odnosu na analizu uzorka 1 gdje su dobiveni Nyquistovi prikazi čije krivulje su imale dva polukruga za sva mjerenja osim kod početnog stanja, kod uzorka 2 sve krivulje imaju samo jedan polukrug.



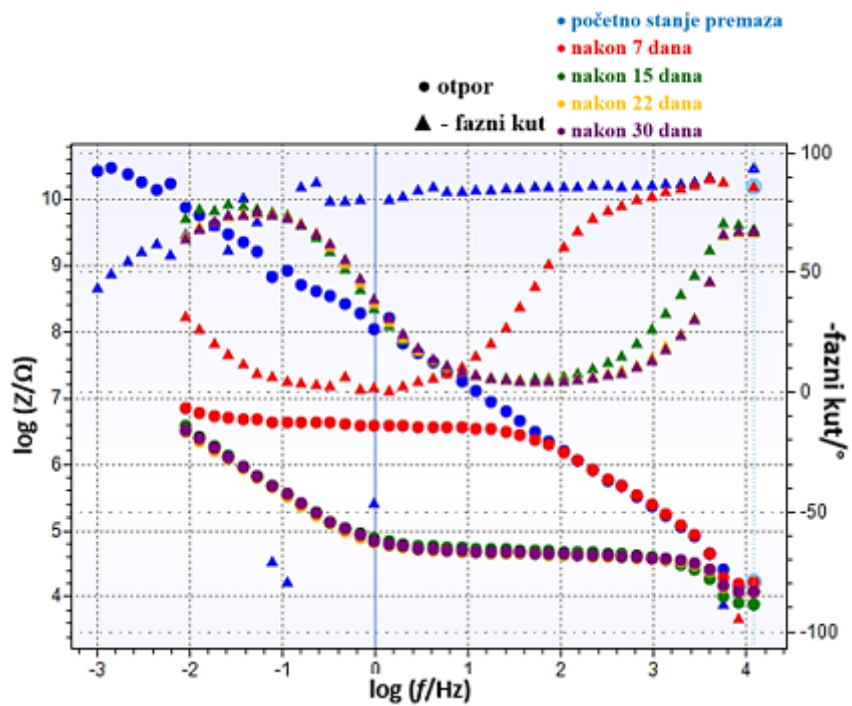
Slika 31. Bodeovi prikazi EIS spektara uzorka 4 u ovisnosti o vremenu

Na slici 31. prikazani su Bodeovi prikazi dobiveni EIS mjerenjima u vremenskim intervalima uzorka 4 koji je bio izložen u slanoj komori. Uzorak 4 je bio iste vrste poput uzorka 3, uretanski premaz s visokim udjelom krute tvari. Ovisnosti impedancija o frekvenciji su slična za sva mjerenja, početno stanje premaza je samo donekle bolje od ostalih. Međutim ovisnost faznog kuta o frekvenciji se mijenja ovisno o vremenu izlaganja slanoj komori. Kod početnog mjerenja i mjerenja nakon 30 dana fazni kut na visokim frekvencijama je visok, zatim pada i nakon određenih frekvencija opet raste. Kod ostalih mjerenja fazni kut se postupno smanjuje te postaje relativno konstantan na vrijednosti od oko -80° . Nyquistovi prikazi EIS spektara uzorka 4 u ovisnosti o vremenu prikazani su na slici 32. Nema velike razlike u spektrima ovisno o vremenu izlaganja u slanoj komori, jedino se početno mjerenje ističe zbog postignutih većih vrijednosti impedancije.

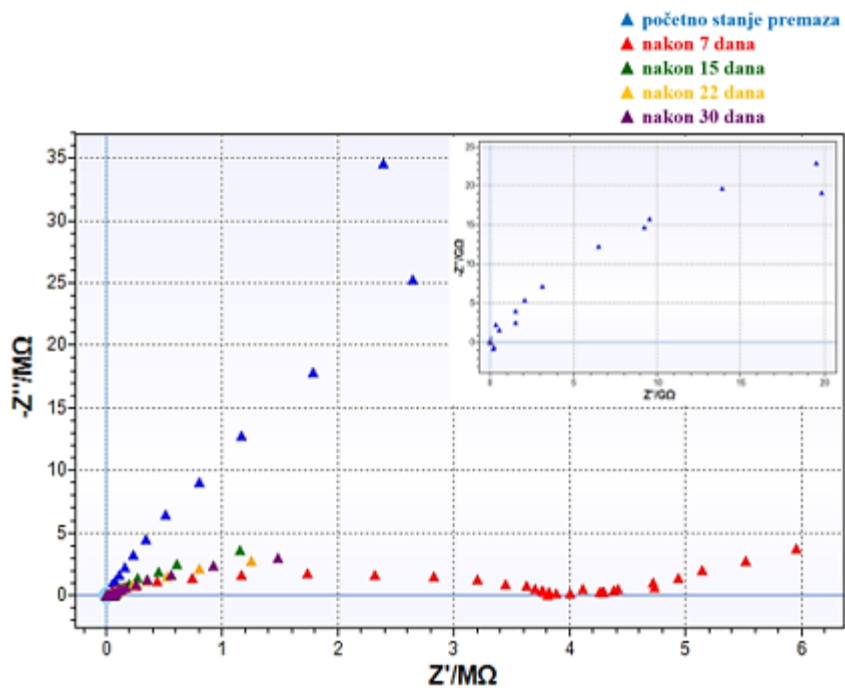


Slika 32. Nyquistovi prikazi EIS spektara uzorka 4 u ovisnosti o vremenu

Na slici 33. Bodeovi su prikazi EIS spektara uzorka 6 u ovisnosti o vremenu. Uzorak 6 je poput uzorka 5, premaz na bazi vode s inhibitorima. Početno stanje premaza pokazuje ponašanje neoštećenog premaza. Postignute vrijednosti impedancije su visoke, a fazni kut je postojan na malo višim vrijednostima od -90° i počinje značajnije rasti tek na niskim frekvencijama što ukazuje na dobra barijerna svojstva premaza. Povećanjem vremena izloženosti u slanoj komori dolazi do pada zaštitnih svojstava premaza. Vidljive su dvije vremenske konstante što znači da se odvijaju reakcije na podlozi. Nyquistovi prikazi EIS spektara uzorka 6 u ovisnosti o vremenu prikazani su na slici 34.



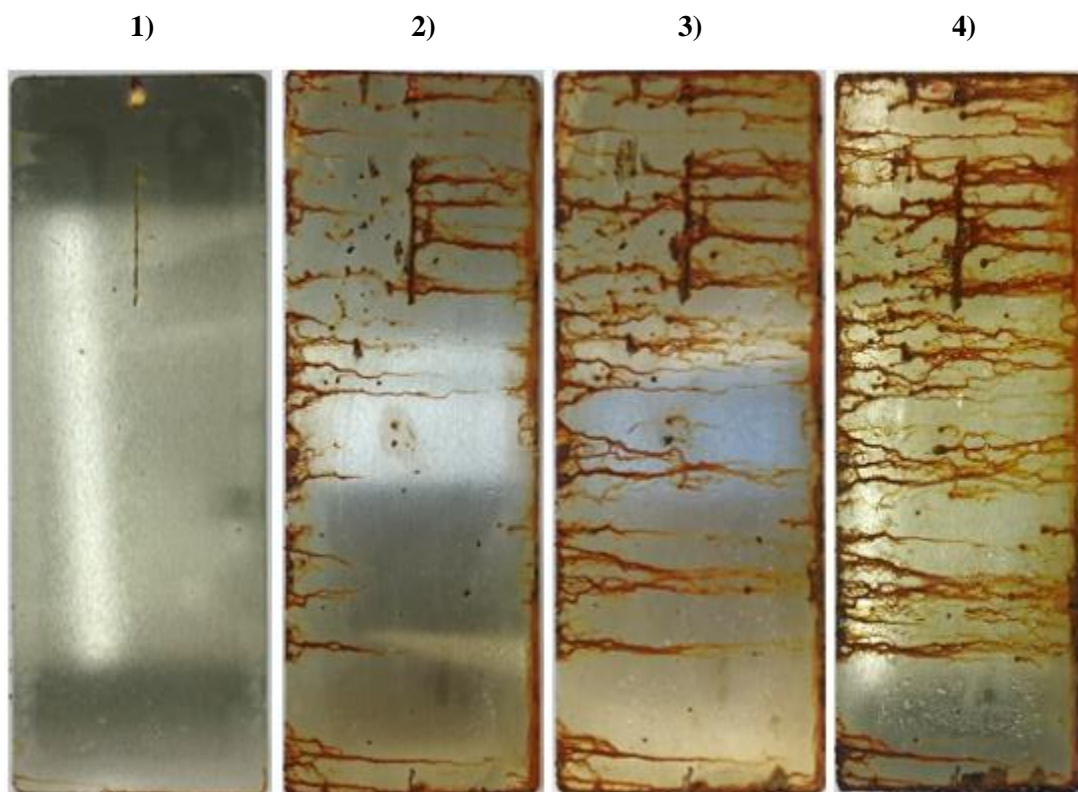
Slika 33. Bodeovi prikazi EIS spektara uzorka 6 u ovisnosti o vremenu



Slika 34. Nyquistovi prikazi EIS spektara uzorka 6 u ovisnosti o vremenu

4.2.1. Vizualni pregled uzoraka izloženih u slanoj komori

Na slici 35. prikazana je promjena izgleda uzorka 2 tijekom povećanja vremena izlaganja u slanoj komori. Potrebno je napomenuti da je došlo do curenja hrđe sa nedovoljno zaštićene stražnje čelične podloge. Nakon 7 dana izlaganja primjećuje se par malih korodiranih područja. Daljnjim izlaganjem ta područja se šire i nastaju nova. Nakon 22 dana izlaganja vidljiva je pojava mjehura u premazu koji kasnije postaju veći. Korozija uzorka nakon 29 dana u slanoj komori bolje je vidljiva na slici 36.

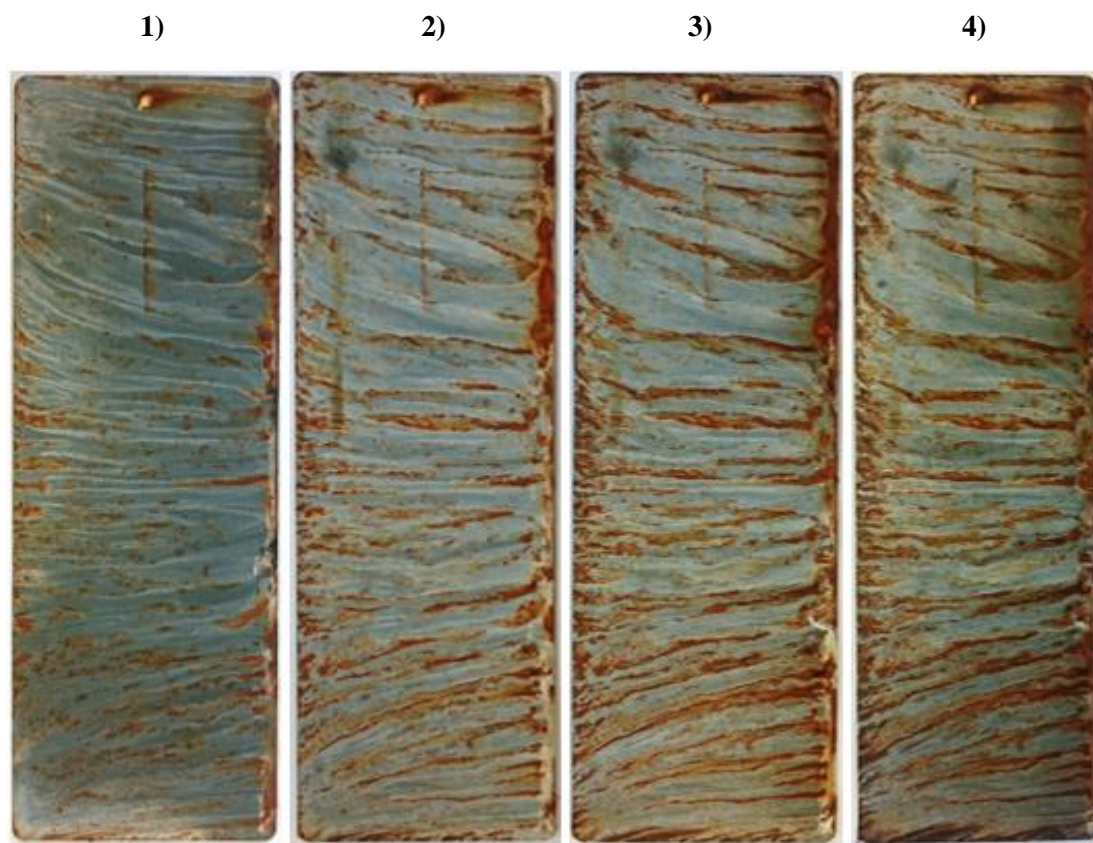


Slika 35. Izgled uzorka 2 nakon: 1) 7 dana; 2) 15 dana; 3) 22 dana; 4) 29 dana izlaganja u slanoj komori

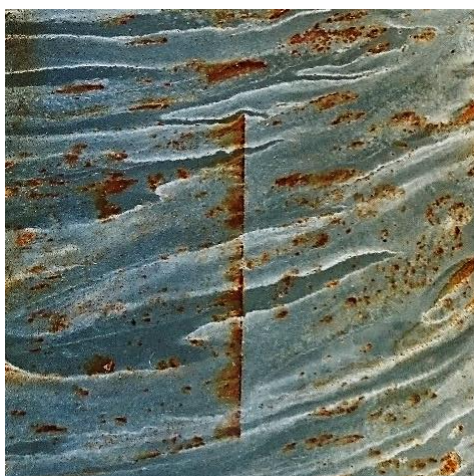


Slika 36. Korozija uzorka 2 nakon 29 dana u slanoj komori

Na slici 37. prikazan je izgled uzorka 4 tijekom izlaganja u slanoj komori ukupno 29 dana. Vidljiva je pojava jednolike korozije već nakon 7 dana izloženosti, prikazano поблиže na slici 38. Daljnjim izlaganjem se korodirana područja šire i nastaju nova.

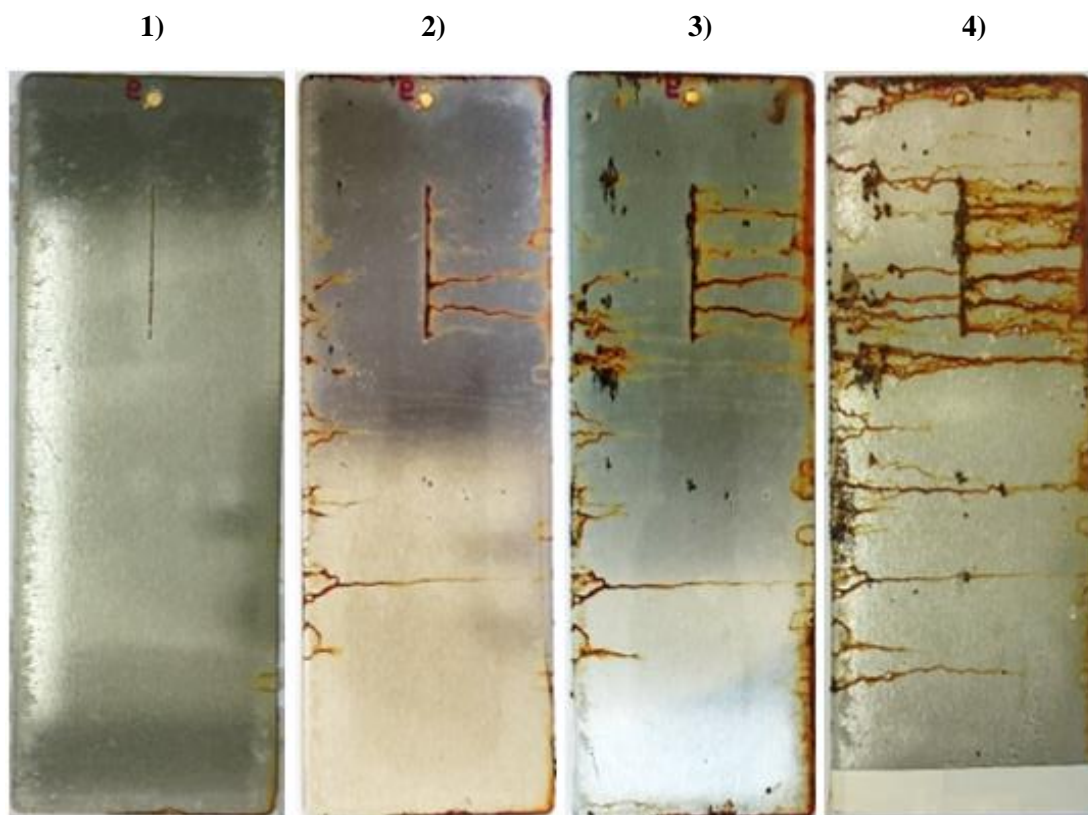


Slika 37. Izgled uzorka 4 nakon: 1) 7 dana; 2) 15 dana; 3) 22 dana; 4) 29 dana izlaganja u slanoj komori



Slika 38. Početak korozije uzorka 4 (slikano nakon 7 dana)

Na slici 39. prikazana je promjena izgleda uzorka 6 zabilježena tijekom izlaganja u slanoj komori. Nakon 15 dana dolazi do pojava malih korodiranih područja koja se daljnjim izlaganjem šire, što je dobro vidljivo na slici 40.



Slika 39. Izgled uzorka 6 nakon: 1) 7 dana; 2) 15 dana; 3) 22 dana; 4) 29 dana izlaganja u slanoj komori



Slika 40. Napredak korozije na uzorku 6

4.3. Ocjena kvalitete premaza obzirom na vrijednost $\log |Z|$ na 0,1 Hz

Iz prikaza ovisnosti logaritma apsolutne vrijednosti impedancije o logaritmu frekvencije, izravno se očitava impedancija pri frekvenciji 0,1 Hz jer je ustanovljeno da je njezina vrijednost pri toj frekvenciji dobar pokazatelj zaštitne djelotvornosti premaza. Dobivene vrijednosti logaritma impedancije na spomenutoj frekvenciji 0,1 Hz prikazane su u tablici 5. za uzorke analizirane u velikoj ćeliji te u tablici 6. za uzorke izložene u slanoj komori. Prema skali za ocjenu djelotvornosti zaštitnih premaza na slici 14. može se donijeti zaključak o kvaliteti premaza. Prema tome jedino bi početna stanja uzoraka 2 i 6 pokazala izvrsna zaštitna svojstva, dok bi sva ostala stanja premaza za sve uzorke bila okarakterizirana kako loša.

Tablica 5. Vrijednosti logaritma impedancije za uzorke izložene u velikoj ćeliji

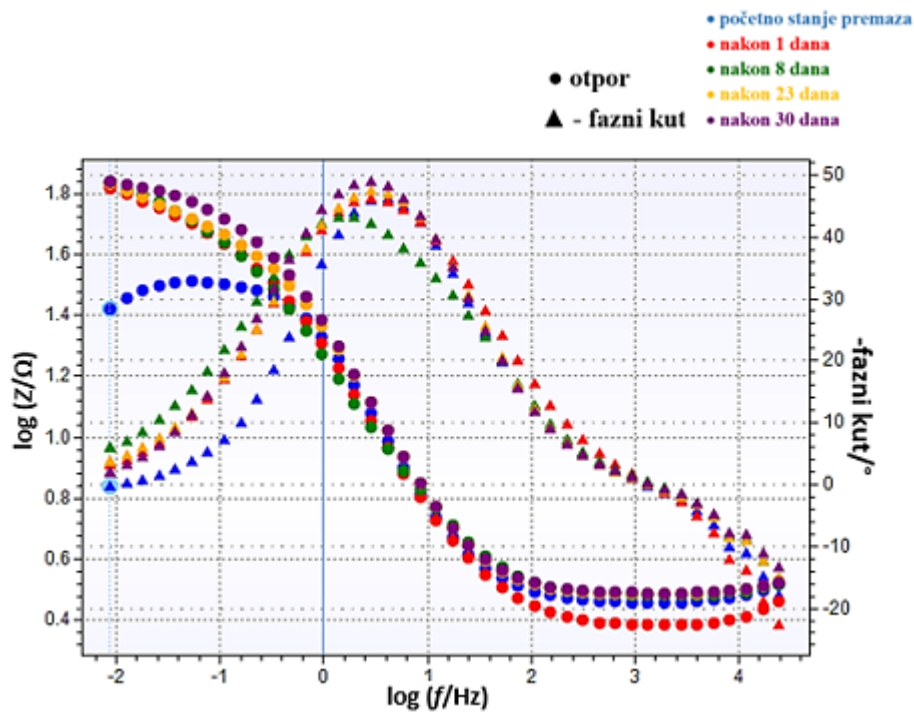
$\log (Z / \Omega \text{ cm}^2) @ 0,1 \text{ Hz}$			
uzorak	1	3	5
početno stanje premaza	6,50	4,33	8,58
nakon 1 dana	5,15	4,56	4,75
nakon 8 dana	4,91	3,87	4,00
nakon 23 dana	4,77	3,70	3,99
nakon 30 dana	4,49	3,66	3,96

Tablica 6. Vrijednosti logaritma impedancije za uzorke izložene u slanoj komori

$\log (Z / \Omega \text{ cm}^2) @ 0,1 \text{ Hz}$			
uzorak	2	4	6
početno stanje premaza	10,15	6,77	10,18
nakon 7 dana	6,86	6,76	7,84
nakon 15 dana	6,78	6,74	6,80
nakon 22 dana	6,77	6,71	6,76
nakon 29 dana	6,81	6,35	6,79

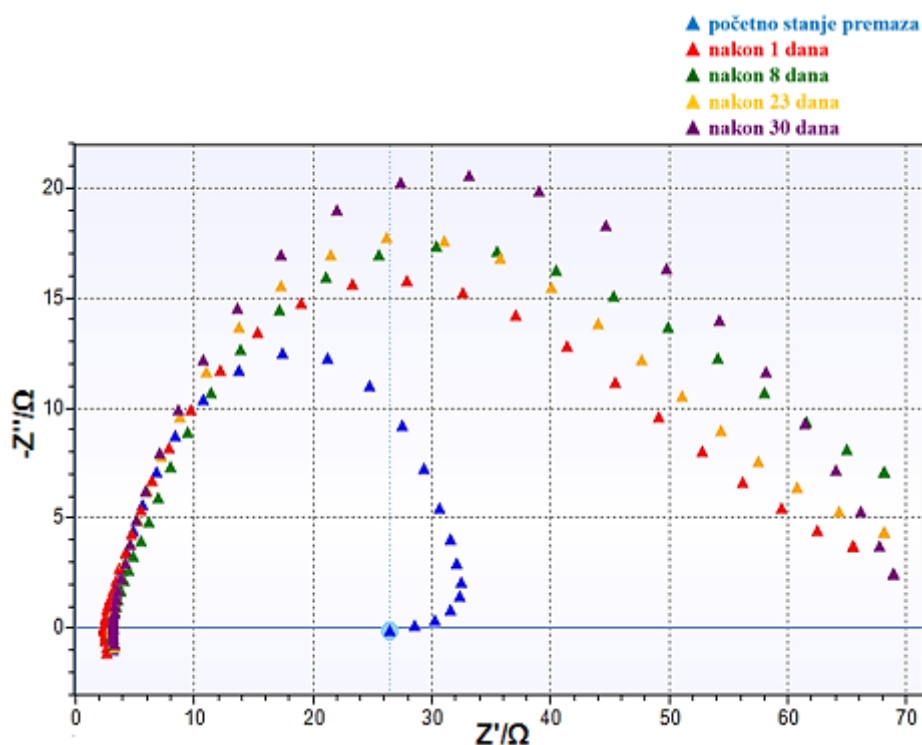
4.4. EIS analiza površine čelika

Površina čelika bez ikakve zaštite analizirana je elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Bodeovi prikazi EIS spektara uzorka čistog čelika su na slici 41., a Nyquistovi prikazi su na slici 42. Iz Bodeovog prikaza vidljiv je suprotan efekt u odnosu na odzive dobivene analizom premaza. Povećanjem vremena uronjenosti čelika u otopini dolazi do porasta impedancije. Zadnja četiri mjerenja pokazuju postizanje približno istih vrijednosti impedancije koje na najnižim izmjerenim frekvencijama iznose približno $10^{1,8} \Omega$.



Slika 41. Bodeovi prikazi EIS spektara uzorka čistog čelika u ovisnosti o vremenu

Iz Nyquistovog prikaza na slici 42. uočljiv je porast vrijednosti impedancija povećanjem vremena u kojem je čelik bio uronjen u otopini NaCl.



Slika 42. Nyquistovi prikazi EIS spektara uzorka čistog čelika u ovisnosti o vremenu

Vrijednosti logaritma impedancije za uzorak čelika uronjenog u velikoj ćeliji u ovisnosti o vremenu dane su u tablici 7.

Tablica 7. Vrijednosti logaritma impedancije za uzorak čelika uronjenog u velikoj ćeliji

	$\log (Z / \Omega \text{ cm}^2) @ 0,1 \text{ Hz}$
početno stanje	2,88
nakon 1 dana	3,02
nakon 8 dana	3,03
nakon 23 dana	3,04
nakon 30 dana	3,10

4.5. Izračun djelotvornosti inhibitora

Uz pomoć vrijednosti logaritma impedancije za uzorke uronjene u velikoj ćeliji i izložene u slanoj komori proračunate su djelotvornosti inhibitora uz pomoć sljedeće formule:

$$\text{djelotvornost inhibitora} = \frac{\frac{1}{10^x} - \frac{1}{10^y}}{\frac{1}{10^x}},$$

gdje je x logaritam impedancije čelika nakon određenog vremena izlaganja korozivnom okolišu, a y logaritam impedancije uzorka premaza. U tablici 8. prikazane su proračunate djelotvornosti inhibitora za uzorke izložene u velikoj ćeliji, a u tablici 9. proračunate djelotvornosti inhibitora za uzorke izložene u slanoj komori.

Tablica 8. Proračunata djelotvornost inhibitora za uzorke izložene u velikoj ćeliji

uzorak	1	3	5
početno stanje premaza	99,98	96,48	100,00
nakon 1 dana	99,25	97,11	98,13
nakon 8 dana	98,68	85,48	89,41
nakon 23 dana	98,13	78,07	88,54
nakon 30 dana	95,91	72,14	86,20

Tablica 9. Proračunata djelotvornost inhibitora za uzorke izložene u slanoj komori

uzorak	2	4	6
početno stanje premaza	100,00	99,99	100,00
nakon 7 dana	99,99	99,98	100,00
nakon 15 dana	99,98	99,98	99,98
nakon 22 dana	99,98	99,98	99,98
nakon 29 dana	99,98	99,94	99,98

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu korištena je elektrokemijska impedancijska spektroskopija za praćenje promjene stanja tri različite vrste premaza do koje dolazi porastom vremena izlaganja korozivnoj okolini. Analizom prema normi HRN EN ISO 16773-2 u velikoj čeliji utvrđeno je da s vremenom dolazi do pada zaštitnih svojstava premaza. To se može zaključiti na temelju pada vrijednosti dobivenih impedancija i porasta faznog kuta. Gledajući skalu za ocjenu djelotvornosti zaštitnih premaza na slici 14., postignute impedancije ukazuju na lošu do umjerenu zaštitu od korozije metala. Česta je pojava stagnacije nakon 23 dana uronjenosti u čeliji što dovodi do pretpostavke da je elektrolit difundirao do čelika preko oštećenih dijelova u premazu. Barijerna svojstva premaza nisu zadovoljavajuća budući da su vrijednosti faznog kuta uglavnom visoke. U većini slučajeva vidljiv je impedancijski odziv reakcije na podlozi. Razlike između uzoraka najviše su vidljive na mjerenjima početnog stanja premaza. Prema njima, najviše se iskazao premaz na bazi vode, zatim uretanski te akrilni premaz kao najslabiji. S vremenom, premazi pokazuju sličniji odziv i nema značajnijih razlika prema procjeni kvalitete koja se može dati metodom EIS. Na isti način analizirana je i površina čistog čelika. Čelik pokazuje drugačije ponašanje u odnosu na premazani čelik. Naime, porastom vremena izlaganja dolazi do blagog porasta impedancije. Vrijednosti dobivene impedancije su očekivano na svim frekvencijama mnogo niže od onih dobivenih kod premazanih metala.

Analizom premaza izloženih u slanoj komori pomoću komercijalnih elektrostimulacijskih elektroda potvrđeni su zaključci dobiveni mjerenjima u velikoj čeliji. Početna mjerenja su kvalitativno slična početnim mjerenjima dobivenim u velikoj čeliji, a s vremenom odzivi premaza počinju poprimati slične vrijednosti. Zaključak je da nema značajnih razlika u kvaliteti tri analizirane vrste premaza. Slike premaza zabilježene tijekom analize podupiru rezultate impedancije. Dovodi se u pitanje mjerodavnost ocjene kvalitete premaza prema skali na slici 14. jer postoji mogućnost kompenziranja propadanja premaza djelovanjem inhibitora. Djelotvornost inhibitora je za većinu mjerenja na vrijednostima oko 100 %. Primjećuje se da je djelotvornost inhibitora najviša kod akrilnog premaza. Uzevši u obzir visoku korozivnost okoline u kojem su vršena ispitivanja i male debljine nanesenih slojeva, moglo bi se zaključiti da bi ovakvi premazi mogli zadovoljiti kao privremena zaštita u slabije korozivnim okolinama.

6. LITERATURA

1. Dostupno na:
http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/37516/7/07_chapter%201.pdf
pristup: 22.5.2017.
2. Dostupno na: <http://lunaticoutpost.com/thread-658236.html> pristup: 22.5.2017.
3. Dostupno na: <http://corrosion-doctors.org/Why-Study/Historical-perspective.htm#9>
pristup: 22.5.2017.
4. Zaki Ahmad, Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, Butterworth-Heinemann, 2006.
5. Ramesh Singh, Corrosion Control for Offshore Structures: Cathodic Protection and High-Efficiency Coating, Gulf Professional Publishing, 2014.
6. Tom Bos, Prediction of coating durability - Early detection using electrochemical methods, W.M. BosWeb, 2008.
7. Dostupno na:
https://www.google.hr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=8&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwiVrOr79uXVAhUDCpoKHdIMCrcQFghNMAc&url=https%3A%2F%2Fwww.fsb.unizg.hr%2Fusb_frontend%2Ffiles%2F1383141176-0-repetitorij1_im.ppt&usg=AFQjCNGex8ogi_80Xz2Zy4mbgnoYc2V1MQ
8. Dostupno na: <https://www.galvanizeit.org/corrosion/corrosion-process/steel-corrosion>
9. S. Chevalier, Mechanisms and Kinetics of Oxidation, Institut Carnot de Bourgogne, University of Bourgogne, France, 2010 Elsevier B.V.
10. Dostupno na: <https://www.galvanizeit.org/corrosion/corrosion-process/corrosion-rate>
11. M. Karami, Review of Corrosion Role in Gas Pipeline and Some Methods for Preventing It, J. Pressure Vessel Technol 134(5), 054501, 2012.
12. J. L. Dawson, Corrosion Management Overview, Elsevier B.V., 2010.
13. Ema Stupnišek-Lisac: "Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala", Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
14. Dostupno na:
[https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Inorganic_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Inorganic_Chemistry_\(Housecroft\)/08%3A_Reduction_and_oxidation/8.5%3A_A_Potential_Diagrams](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Inorganic_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Inorganic_Chemistry_(Housecroft)/08%3A_Reduction_and_oxidation/8.5%3A_A_Potential_Diagrams)
15. Ivan Esih: "Osnove površinske zaštite", Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i

- brodogradnje, Zagreb, 2003.
16. Dostupno na: https://tkojetko.irb.hr/documents/8305_1659.pdf
 17. Zlata Hrnjak-Murđić, Premazi, Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2001.
 18. Ken Holyoake, ARMATEC Environmental Ltd, Jiangnan Yuan, Materials Performance Technologies Ltd, Electrochemical impedance spectroscopy measurements of barrier coatings
 19. Dostupno na: <http://www.capital-painting.com/types-properties-of-coatings/> pristup: 23.8.2017.
 20. Dostupno na: <https://www.ihs.com/products/acrylic-surface-chemical-economics-handbook.html>
 21. Dostupno na: <https://www.hunker.com/13413171/what-is-urethane-paint>] pristup: 23.8.2017.
 22. Dostupno na: <http://www.uscoatings.com/blog/water-based-coating-vs-solvent-based-coating/> pristup: 23.8.2017.
 23. Nikolov S., Industrija premaznih sredstava-ekologija i pravci razvoja, XIX Simpozij o koroziji i zaštiti materijala, Tara, 2004.
 24. Dostupno na: <http://www.international-pc.com/markets/infrastructure/Documents/iso-12944.pdf>
 25. Dostupno na:
http://www.cortecros.hr/Uploads/Publikacije/Strucni%20radovi/korozija_u_brodogradnji.pdf
 26. Tomislav Levanić, Diplomski rad, Zaštita konstrukcija od korozije primjenom premaza, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2009.
 27. C. Moreno, S. Hernández, J.J. Santana, J. González-Guzmán, R.M. Souto, S. González, Characterization of water uptake by organic coatings used for the corrosion protection of steel as determined from capacitance measurements, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 8444 - 8457
 28. Bobbi Jo Merten, Allen Skaja, David Tordonato, Daryl Little, US Bureau of Reclamation, Re-evaluating electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for the field inspector's toolbox: a first approach
 29. Henry Leidheiser, JR., Towards a better understanding of corrosion beneath organic coatings, *Whitney Award Lecture-1983*, Vol. 39, No. 5, svibanj, 1983.

30. Dostupno na: <http://www.intechopen.com/books/new-advances-in-vehicular-technology-and-automotive-engineering/nanocomposite-based-multifunctional-coatings>
31. Mike O'Donoghue, Ron Garrett, Vijay datta, Peter Roberts, Terry Aben, Electrochemical impedance spectroscopy: Testing coatings for rapid immersion service, Materials performance, NACE International, Houston, Texas, 2003.
32. David Loveday, Pete Peterson, and Bob Rodgers, Gamry Instruments, Evaluation of organic coatings with electrochemical impedance spectroscopy - part 2: Application of EIS to Coatings, listopad, 2004.
33. E. Kristan, K. Huljev, Rad za Rektorovu nagradu, Utjecaj mikroorganizama i njihovih metabolita na stabilnost, FKIT, Zagreb, 2013.
34. Ante Jukić, Osnove elektrokemijske impedancijske spektroskopije, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2001.
35. P. Letardi, E. Cano, Electrochemical assessment of protection systems on metal artefacts, Electrochemistry in Historical and Archaeological Conservation Workshop January 11 -15 2010, Leiden, The Netherlands
36. Dino Bubaš, Završni rad, Ocjena djelotvornosti zaštitnih premaza *in situ* elektrokemijskim mjerenjima, FKIT, Zagreb, rujan 2015.
37. Dostupno na: <https://pierre.fkit.hr/korozija/korozija%20laboratorij.php> pristup: 5.9.2017.

7. ŽIVOTOPIS

████████████████████ Srednju školu Sesvete, smjer opća gimnazija, završila sam 2012. godine. Iste godine upisala sam Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije na Sveučilištu u Zagrebu, preddiplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala. Nakon druge godine studija odradila sam praksu u trajanju od mjesec dana u Zagrebačkoj pivovari. Spomenuti studij završila sam 2015. obranom završnog rada pod nazivom „Razvoj elektrokemijske metode za ocjenu kvalitete vrućeg pocinčanja na konstrukcijskim elementima s navojima“. Studiranje sam nastavila na diplomskom studiju Kemija i inženjerstvo materijala. U jesen 2015. sudjelovala sam posterskim priopćenjem na temu završnog rada na Sajmu ideja, organiziranom od strane FKIT-a u suradnji sa HGK-om. U lipnju 2016. dodijeljena mi je Rektorova nagrada za rad na temu „Razvoj elektrokemijskog impedancijskog senzora za *in situ* ocjenu djelotvornosti zaštitnih premaza“, izrađenog pod mentorstvom prof. dr. sc. Sanje Martinez. Taj rad predstavljen je usmenim izlaganjem na Simpoziju studenata kemičara na PMF-u u listopadu 2016. i posterskim priopćenjem na Susretu mladih kemijskih inženjera na FKIT-u u veljači 2016. U lipnju 2016. pohađala sam seminar studentske udruge BEST na temu proizvodnje piva u Brnu, Češka. Sudjelovala sam u izradi rada pod nazivom „Elektrokemijsko ugrađivanje grafena u sloj polipirola za primjenu kod superkondenzatora“ koji je izložen posterskim priopćenjem na 25. skupu kemičara i kemijskih inženjera u Poreču u travnju 2017. Stručnu praksu preko Erasmus+ programa odradila sam na fakultetu Escola d'Enginyeria de Barcelona Est, Universitat Politècnica de Catalunya, u trajanju tri mjeseca, od travnja do lipnja 2017. godine.