

Aluminijska i niklena nanokompozitna epoksidna prevlaka

Soldo, Jelena

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:896536>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-10**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Jelena Soldo

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Vesna Alar, dipl. ing.

Student:

Jelena Soldo

Zagreb, 2023.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svojoj profesorici prof. dr.sc. Vesni Alar na ukazanom povjerenju i pomoći pri pisanju rada.

Zahvaljujem se Marini Samardžiji, mag. ing. cheming. na susretljivosti, velikoj pomoći, uloženom trudu i korisnim savjetima tijekom pisanja ovog rada.

Zahvaljujem se obitelji i prijateljima koji su mi bili velika podrška tijekom studija.

Jelena Soldo



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
Proizvodno inženjerstvo, inženjerstvo materijala, industrijsko inženjerstvo i menadžment,
mehatronika i robotika, autonomni sustavi i računalna inteligencija

DIPLOMSKI ZADATAK

Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 - 04 / 23 - 6 / 1	
Ur.broj: 15 - 23 -	

Student: **Jelena Soldo**

JMBAG: 0035218316

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Aluminijska i niklena nanokompozitna epoksidna prevlaka**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Aluminium and nickel nanocomposition epoxy coating**

Opis zadatka:

U današnje vrijeme postoji potreba za razvojem nove generacije prevlaka za zaštitu unutarnje površine cijevi od korozije te utjecaja mikroorganizama. Nanočestice aluminija i nikla kao punila u epoksidnom premazu poboljšavaju mehanička, antikorozivna i antimikrobna svojstva što znači da pružaju bolju otpornost na vanjske mehaničke utjecaje te učinkovito sprječavaju koroziju i rast bakterija.

U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je ispitati fizikalna i kemijska svojstva nanokompozitne Al i Ni epoksidne prevlake. Primjenom elektrokemijskih tehnika odrediti zaštitna svojstva prevlake izlaganjem 3,5% otopini NaCl-a. Antimikrobnim testom ispitati djelovanje nanokompozitne epoksidne prevlake prema bakterijama *Pseudomonas aeruginosa* i *Bacillus subtilis*.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

28. rujna 2023.

Datum predaje rada:

30. studenoga 2023.

Predviđeni datumi obrane:

4. – 8. prosinca 2023.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Vesna Alar

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Ivica Garašić

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS OZNAKA	V
POPIS KRATICA	VI
SAŽETAK.....	VII
SUMMARY	VIII
1. UVOD.....	1
2. LIJEVANO ŽELJEZO	2
2.1. Klasifikacija lijevanog željeza	3
2.2. Svojstva lijevanog željeza	4
2.2.1. Sivi lijev	4
2.2.2. Nodularni lijev.....	5
2.2.3. Temper lijev	6
2.2.4. Kompaktno grafitno željezo	6
2.2.5. Bijeli lijev	6
2.3. Primjena lijevanog željeza	7
3. KOROZIJA.....	9
3.1. Korozija cjevovoda	10
3.1.1. Elektrokemijska korozija lijevanog željeza.....	12
3.1.1.1. Selektivna korozija.....	14
3.2. Mikrobiološki poticana korozija	15
3.2.1. Vrste bakterija	16
3.2.1.1. Sulfat-reducirajuće bakterije	16
3.2.2. Stvaranje biofilma	17
3.2.3. Kontrola i prevencija mikrobiološki poticane korozije.....	19
4. ZAŠTITA CJEVOVODA OD KOROZIJE.....	22
4.1. Organske prevlake.....	22
4.1.1. Epoksidni sustav zaštite	23
4.1.1.1. Epoksidne smole	24
4.1.1.2. Učvršćivači.....	24
5. MODIFIKACIJA EPOKSIDNIH PREVLAKA.....	25
5.1. Modifikacija epoksidnih premaza sa nanokompozitnim česticama	25
5.1.1. Svojstva i uporaba nanočestica nikla	26
5.1.2. Svojstva i uporaba nanočestica aluminijska	28
6. EKSPERIMENTANI DIO	30
6.1. Zadatak i cilj eksperimentalnog dijela rada.....	30

6.2. Postupak pripreme epoksidne prevlake sa nanočesticama aluminija i nikla.....	30
6.3. Postupak nanošenja prevlake	32
6.4. Postupak mjerenja debljine epoksidnog premaza	34
6.5. Mjerenje tvrdoće	35
6.6. Mjerenje prionjivosti	36
6.7. Mjerenje promijene boje	37
6.8. Elektrokemijska mjerenja.....	37
6.8.1 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	37
6.8.2. Pretražna elektrokemijska mikroskopija	46
6.9. Postupak antibakterijskog djelovanja nanokompozitne prevlake	48
6.10. Analiza eksperimentalnog dijela	50
7. ZAKLJUČAK	52
LITERATURA.....	53
PRILOZI.....	55

POPIS SLIKA

Slika 1. Struktura sivog lijeva [9].....	4
Slika 2. Mikrostruktura nodularnog lijeva [11].....	5
Slika 3. Radilica, nodularni lijev [12].	7
Slika 4. Glava filtera od austemperiranog lijevanog željeza [12].	8
Slika 5. Korodirane cijevi [15].....	10
Slika 6. Osnovni proces korozije [18].....	13
Slika 7. Pojednostavljeni Pourbaixov dijagram za vodu [19].	14
Slika 8. Primjeri učinaka korozije/biokorozije u cjevovodima [22].	15
Slika 9. Primjer gdje bakterije SRB napadaju kanale aluminijske rashladne ploče [21].	17
Slika 10. Faze stvaranja biofilma [23].	19
Slika 11. Ruda nikla [34].....	26
Slika 12. Čisti aluminij [37].	28
Slika 13. Uzorak sivog lijeva.	30
Slika 14. Prikaz aparature korištene za pripremu epoksidne prevlake s nanočesticama nikla..	31
Slika 15. Epoksidni premaz sa česticama nikla i učvršćivač.	32
Slika 16. Postupak nanošenja premaza pomoću aplikatora.....	32
Slika 17. Uređaj za mjerenje debljine epoksidnog premaza-Elcometer 456.....	34
Slika 18. Elektrokemijski sustav sa WE-radnom , RE-referentom i CE-pomoćnom elektrodom [39].	38
Slika 19. Ekvivalentni električni krug [1].	39
Slika 20. Prikaz korištene elektrokemijske ćelije.....	39
Slika 21. Prikaz (a) Nyquistovog i (b) Bodeovog dijagram za čistu epoksidnu prevlaku, te za epoksidnu prevlaku koja sadrži 0,5%, 0,75% i 1% nanočestica aluminija nakon 24 sati izloženosti u 3,5% otopini NaCl-a.	40
Slika 22. Prikaz (a) Nyquistovog i (b) Bodeovog dijagram za čistu epoksidnu prevlaku, te za epoksidnu prevlaku koja sadrži 0,5%, 0,75% i 1% nanočestica aluminija nakon 7 dana izloženosti u 3,5% otopini NaCl-a.	41
Slika 23. Prikaz (a) Nyquistovog i (b) Bodeovog dijagram za čistu epoksidnu prevlaku, te za epoksidnu prevlaku koja sadrži 1,2 i 3% nanočestica nikla nakon 24 sati izloženosti u 3,5% otopini NaCl-a.	42
Slika 24. Prikaz (a) Nyquistovog i (b) Bodeovog dijagram za čistu epoksidnu prevlaku, te za epoksidnu prevlaku koja sadrži 1,2 i 3% nanočestica nikla nakon 7 dana izloženosti u 3,5% otopini NaCl-a.	44
Slika 25. Prikaz elektrokemijske ćelije za ispitivanje topografije uzorka pomoću ic-ac SECM metode.	46
Slika 26. Prikaz distribucije impedancijskih vrijednosti za uzorke (a) čista epoksidna prevlaka, (b) epoksidna prevlaka s 1% Al NČ i (c) epoksidna prevlaka s 2% Ni NČ dobiveni mjerenjem u vodovodnoj vodi pomoći ic-ac SECM metode.....	47
Slika 27. Antibakterijsko djelovanje epoksidnog premaza i 1% Al i 1% Ni epoksidnog nanokompozita na (a) <i>P. aeruginosa</i> i (b) <i>B. subtilis</i> tijekom 24 h [31].	49

POPIS TABLICA

Tablica 1. Uzorci niklove nanokompozitne prevlake na podlozi sivog lijeva.	33
Tablica 2. Uzorci aluminijevih nanokompozitnih prevlaka na podlozi sivog lijeva.....	33
Tablica 3. Vrijednosti o debljini premaza za uzorke s nanočesticama nikla.....	34
Tablica 4. Vrijednosti o debljini premaza za uzorke s nanočesticama aluminiija.	35
Tablica 5. Iznosi tvrdoće za uzorke s nanočesticama aluminiija	35
Tablica 6. Iznosi tvrdoće za uzorke s nanočesticama nikla.....	35
Tablica 7. Prionjivost za uzorke s nanočesticama aluminiija.....	36
Tablica 8. Prionjivost za uzorke s nanočesticama nikla.....	36
Tablica 9. RAL boje za uzorke s nanočesticama aluminiija	37
Tablica 10. RAL boje za uzorke s nanočesticama nikla.	37
Tablica 11. Prikaz rezultata impedancijskih vrijednosti za nanokompozitne uzorke dobivene preko ekvivalentnog električnog kruga.	45
Tablica 12. Prosječne vrijednosti bakterijske redukcije epoksi premaza, 1% Al NP i 1% Ni NP u nanokompozitu protiv P. aeruginosa i B. subtilis nakon 24 h.....	48

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
A	m^2	ukupna površina
A_a	m^2	površina anodnog područja
A_c	m^2	površina katodnog područja
$E(t)$	V	potencijal
R_s	Ω	otpor elektrolita
R_{coat}	Ω	otpor premazivanja
CPE_{coat}	F	kapacitet premazivanja
R_{ct}	Ω	otpor prijenosa naboja
CPE_{dl}	F	kapacitet između metala i otopine elektrolita

POPIS KRATICA

Kratika	Opis
SRB	<i>Sulfat-reducirajuće bakterije</i>
EIS	<i>Elektrokemijska impedancijska spektroskopija</i>
ČEP	<i>Čisti epoksidni premaz</i>
Al NČ	<i>Nanočestice aluminija</i>
Ni NČ	<i>Nanočestice nikla</i>
SECM	<i>Pretražna elektrokemijska mikroskopija</i>

SAŽETAK

U teorijskom dijelu rada ukratko su opisana svojstva i primjena lijevanog željeza. Nakon toga opisana je korozija te elektrokemijska korozija koja napada ukopane cjevovode. Također, mikrobiološki poticana korozija je još jedna vrsta korozije koja se često javlja na konstrukcijama koje su ukopane u zemlju. Za zaštitu konstrukcija od različitih korozivnih djelovanja koriste se zaštitne prevlake koje mogu biti pripravljene na bazi anorganskih i organskih komponenti. Najčešće korišteni zaštitni sustav su epoksidne prevlake koje se sastoje od epoksidne smole i učvršćivača (otvrdnjivača). Dodatkom raznih vrsta nanočestica u organske premaze pospješuju se njihova antikorozijska svojstva.

U eksperimentalnom dijelu rada provedena su fizikalna i kemijska ispitivanja nanokompozitnih Al i Ni epoksidnih prevlaka. Elektrokemijskim tehnikama izlaganjem uzoraka u 3,5% otopini NaCl-a određena su zaštitna svojstva prevlaka. Biološkim ispitivanjem ispitano je djelovanje nanokompozitne prevlake prema bakterijama *Pseudomonas aeruginosa* i *Bacillus subtilis*. Na samom kraju analizirani su eksperimentalni podaci te je donesen zaključak.

Ključne riječi: lijevano željezo, korozija, epoksidne prevlake

SUMMARY

The properties and application of cast iron are briefly described in the theoretical part of the paper. After that, corrosion and electrochemical corrosion attacking buried pipelines are described. Also, microbiologically induced corrosion is another type of corrosion that often occurs on structures that are buried in the ground. To protect structures from various corrosive effects, protective coatings are used, which can be prepared on the basis of inorganic and organic components. The most commonly used protective system are epoxy coatings consisting of epoxy resin and a hardener. The addition of various types of nanoparticles to organic coatings improves their anti-corrosion properties.

In the experimental part of the work, physical and chemical tests of nanocomposite Al and Ni epoxy coatings were performed. The protective properties of the coatings were determined by electrochemical techniques by exposing the samples to a 3.5% NaCl solution. A biological test tested the effect of the nanocomposite coating against the bacteria *Pseudomonas aeruginosa* and *Bacillus subtilis*. At the very end, the experimental data were analysed and a conclusion was drawn.

Key words: cast iron, corrosion, epoxy coating

1. UVOD

Lijevano željezo je materijal koji je otporan na različite i umjereno visoke tlakove te je zbog toga pogodan za korištenje u sustavima odvodnih cijevi. Ovaj materijal kada je izložen agresivnom mediju podložan je elektrokemijskoj koroziji i posebnom obliku kao što je grafitna korozija. Jedan od načina rješavanja problema korozije je primjena višeslojnog sustava premaza [1].

Epoksidni premazi imaju dobra svojstva zaštitne barijere, visoku adheziju na metalnu podlogu, lako se nanose i nisu skupi. S obzirom da tijekom procesa eksploatacije dolazi do stvaranja mjehurića, mikropora i mikropukotina u epoksidnom premazu potrebno ga je modificirati. S razvojem nanotehnologije, istraživači su počeli koristiti nanočestice za modificiranje epoksidnih smola [1].

Nanočestice imaju veliku specifičnu površinu, te pokazuju učinka tuneliranja, epoksidni premazi koji sadrže nanočestice pokazali su velika poboljšanja. Mala veličina nanočestica omogućuje blokiranje mikropora i povećava antikorozivna svojstva. Za razliku od tradicionalnih materijala mikro veličine, nanomaterijali mogu bolje poboljšati otpornost na koroziju vodenih premaza pri nižim težinskim postotcima [1].

Morfologija, raspored i volumni udjeli nanomaterijala imaju važan učinak na svojstva vodenih nanokompozitnih prevlaka, također kvaliteta disperzije nanomaterijala u polimernim smolama važna je za svojstva nanokompozitnih prevlaka na bazi vode [1].

2. LIJEVANO ŽELJEZO

Lijevano željezo je legura željeza i ugljika koja sadrži druge elemente kao što su silicij, mangan, sumpor i fosfor, koji poboljšavaju strukturu i svojstva dobivene legure [2].

S obzirom da lijevano željezo ima velik sadržaj ugljika skrućuje se eutektikom. Također, struktura lijevanog željeza ima fazu bogatu ugljikom za razliku od čelika. Faza bogata ugljikom može biti grafit ili željezni karbid (cementit, Fe_3C), ovisno o sastavu, brzini hlađenja i obradi taline. Lijevano željezo može se skrućivati prema termodinamičkom metastabilnom sustavu željezo – željezo karbid ili prema stabilnom sustavu željezo grafit. S obzirom na binarni sustav željezo – željezo karbid ili željezo grafit, lijevano željezo se može definirati kao legura željeza i ugljika s više od 2% ugljika. Budući da siliciji i drugi legirajući elementi mijenjaju topljivost ugljika u austenitu i eutektiku, slijedi da je lijevano željezo legura na bazi željeza i ugljika koja se skrućuje s eutektikom. Legure koje imaju manje od 2% ugljika mogu pokazivati eutektičku strukturu, ali i dalje pripadaju skupini lijevanog željeza [3].

Potencijal nukleacije taline, njezin kemijski sastav i brzina hlađenja su čimbenici koji utječu na formiranje stabilnog ili metastabilnog eutektika. Potencijal grafitizacije željeza određen je pomoću potencijala nukleacije taline i kemijskog sastava. Visok potencijal grafitizacije daje željezo s grafitom kao fazom bogatom ugljikom, dok niski potencijal grafitizacije daje željezo sa željeznim karbidom. Dvije osnovne vrste eutektika su stabilni austenit grafit i metastabilni austenit željezo karbid, razlikuju se u svojim mehaničkim svojstvima kao što su čvrstoća, tvrdoća, žilavost i duktilnost. Stoga kako bi se postigla željena mehanička svojstva lijevanog željeza potrebno je upravljati vrstom, količinom i morfologijom eutektika [3].

2.1. Klasifikacija lijevanog željeza

Postoji pet vrsta komercijalnog lijevanog željeza a to su:

- sivi lijev
- nodularni lijev
- temperirani lijev
- kompaktno grafitno željezo (vermikularno grafitno željezo)
- bijeli lijev [4].

U svim lijevanim željezima mikrostruktura se sastoji od grafitne faze u matrici koja može biti feritna, perlitna, bainitna, temperirana martenzitna ili njihova kombinacija, izuzev bijelog lijeva koji nema takvu mikrostrukturu [4].

Četiri vrste grafitnog lijevanog željeza klasificirano je prema morfologiji grafitne baze:

- sivi lijev ima grafit u obliku lamela
- nodularni lijev ima grafit nodularnog ili sferičnog oblika
- kompaktno grafitno željezo je posrednik između dva prethodna
- temper lijev ima kuglasti grafit u obliku kokice koji se formira tijekom kaljenja bijelog lijeva [4].

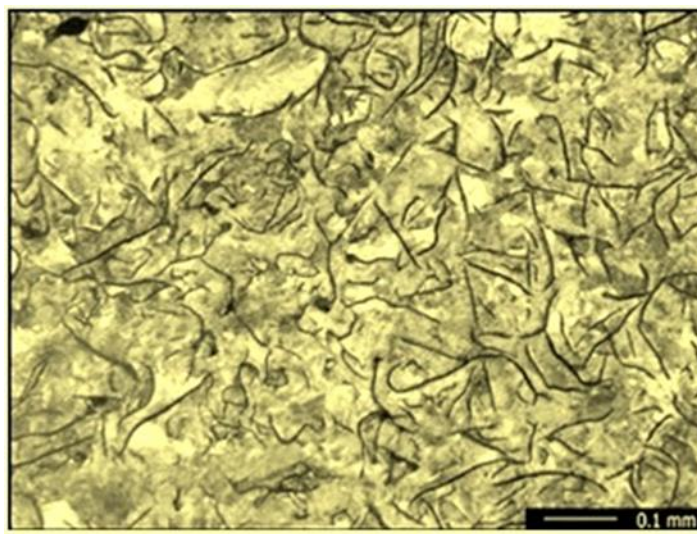
2.2. Svojstva lijevanog željeza

2.2.1. Sivi lijev

Sivi lijev kao jedna od najkorištenijih vrsta lijevanog željeza ima dvojnju mikrostrukturu koja se sastoji od grafitnih listića i željezne osnove koja je feritna, perlitna ili feritno-perlitna [5]. Većina vrsta sivog lijeva ima sljedeći sastav kemijskih komponenti: ugljik(C) 2,8 – 3,9%, silicij (Si) 1,1 -2,6 %, mangan (Mn) 0,5 – 1,2% , fosfor $\leq 0,03$ %, sumpor $\leq 0,015$ % [6]. Ime sivi lijev dolazi od sive boje prijeloma koju uzrokuje prisutnost grafita. Za vrijeme procesa proizvodnje sivog lijeva, pukotine se rastvaraju i otkrivaju grafit sive boje ispod površine [7].

Čvrstoća sivog lijeva nije kao kod čelika i ne može apsorbirati istu količinu udara kao čelik[8]. Tlačna čvrstoća mu je slična kao kod nisko i srednje ugljičnog čelika. S obzirom na to svojstvo sivi lijev postaje jedan od traženijih metala gdje je tlačna čvrstoća bitna. Nadalje, zbog grafita u svojoj mikrostrukturi daje dobru obradivost i dobru otpornost na trošenje [7].

Također, sivi lijev ima dobru toplinsku vodljivost i specifični toplinski kapacitet. Grafit u strukturi sivog lijeva (slika 1) pruža odličnu sposobnost prigušivanja jer grafit upija energiju i pretvara je u toplinu [8].



Slika 1. Struktura sivog lijeva [9].

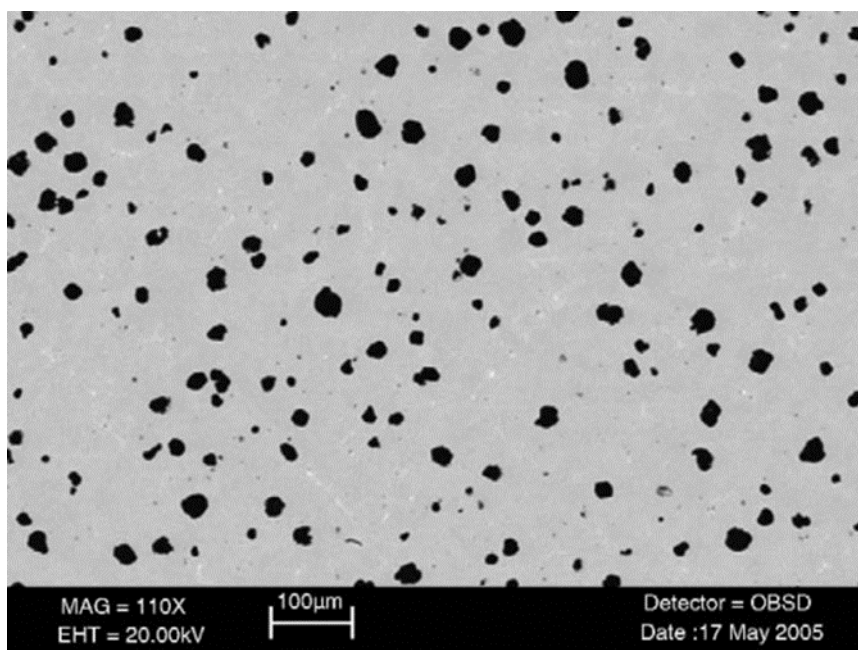
S obzirom na stalnu izloženost lijevanog željeza raznim uvjetima moguća je pojava različitih oblika korozije.

Kod lijevanog željeza dolazi do pojave uobičajenih oblika korozije kao i kod drugih metala i legura. Neki od pojavnih oblika korozije su opća korozija, galvanska korozija, pukotinska korozija, rupičasta korozija, selektivna korozija, i slično [10].

2.2.2. Nodularni lijev

Nodularni lijev (sferoidno grafitni lijev) još poznat pod nazivom duktilni lijev sličan je sivom lijevu po sastavu, ali se tijekom lijevanja duktilnog lijeva dolazi do nukleacije grafita kao sfernih čestica, a ne kao pahuljica. Takav oblik se postiže dodavanjem male količine magnezija ili cerija u rastaljeno željezo tijekom tekuće obrade željeza. Nodularni lijev dobiva od istih sirovina kao i sivi lijev samo što nodularni zahtijeva puno veću čistoću. Lijevano željezo sa sferoidnim grafitom je jače i ima veće rastezanje od sivog lijeva [4].

Dok sivi lijev ima 0,6% istežanje s vlačnom čvrstoćom od 415 MPa, feritni nodularni lijev usporedive čvrstoće ima istežanje od približno 20%. Martenzitno nodularno željezo s vlačnom čvrstoćom od 830 MPa ima istežanje od najmanje 2%, a austemperirano nodularno željezo ima istežanje veće od 5% pri još većim vlačnim čvrstoćama [3]. Na slici 2 prikazana je mikrostruktura nodularnog lijeva.



Slika 2. Mikrostruktura nodularnog lijeva [11].

Kao i sivi lijev nodularni lijev može se taliti u kupolama, elektrolučnim pećima ili indukcijskim pećima. Kao tekućina nodularni lijev ima visoku fluidnost, izvrsnu sposobnost lijevanja, ali javlja se visoka površinska napetost [4].

Legiranjem nodularnog lijeva niklom, molibdenom ili bakrom poboljšavaju se njegova čvrstoća i prokaljivost. Dodavanje većih količina silicija, kroma, nikla ili bakra poboljšava se otpornost na koroziju, oksidaciju ili abraziju [4].

2.2.3. Temper lijev

Temper lijev ima oblik grafitu koji nastaje toplinskom obradom bijelog lijeva koji ne sadrži grafit, ali ima visok postotak cementita. Zagrijavanjem bijelog lijeva dulje vrijeme na temperaturi od 960°C cementit se raspada na austenit i grafit. Laganim hlađenjem od 960°C austenit prelazi u ferit ili perlit, ovisno o brzini hlađenja i brzini difuzije ugljika. Zbog svoje kombinacije nodularnog grafitu i metalne matrice s niskim udjelom ugljika, temper lijev ima dobru duktilnost i žilavost [4].

Temper lijev koristi se za odljevke tankog presjeka, za dijelove koji će biti probušeni ili hladno oblikovani, za dijelove koji zahtijevaju maksimalnu obradivost, te za neke dijelove koji zahtijevaju otpornost na habanje i moraju zadržati dobru otpornost na udarce pri niskim temperaturama [3].

2.2.4. Kompaktno grafitno željezo

Kompaktno grafitno željezo poznato je i kao lijevano željezo s vermikularnim grafitom. Kod kompaktnog grafitnog željeza, grafit je međusobno povezan unutar eutektičkih ćelija kao što je grafit u obliku ljuskica u sivom željezu. Grafit u kompaktno grafitnom željezu je grublji i zaobljeniji za razliku od grafitu u sivom lijevu. Ova vrsta željeza može se dobiti pažljivom kontrolom količine magnezija dodanog kao inokulanta u procesu sličnom postupku koji se koristi za izradu nodularnog željeza [4].

I struktura kao i svojstva smatraju se srednjim vrijednostima između sivog i nodularnog željeza. S obzirom na kombinaciju viših mehaničkih svojstava od sivog lijeva, te s većom toplinskom vodljivošću od nodularnog lijeva čini ga poželjnijim od sivog ili nodularnog lijeva u primjenama kao što su rotor disk kočnica, glave dizel motora i blokovi motora [3].

2.2.5. Bijeli lijev

Bijeli lijev nastaje kada ugljik u otopini rastaljenog željeza ostaje spojen sa željezom u obliku masivnih karbida. Bijeli lijev ima bijelu površinu loma jer u svojoj mikrostrukturi nema grafitu, već je ugljik prisutan u obliku karbida. Ima visoku tlačnu čvrstoću i dobru čvrstoću i tvrdoću na povišenim temperaturama. Velika količina karbida daje izvrsnu otpornost na trošenje i abraziju [4].

2.3. Primjena lijevanog željeza

Lijevano željezo ima mnoge primjene u automobilske i strojarke industriji zbog svojih ekonomskih prednosti. Legiranjem i toplinskom obradom svojstva lijevanog željeza mogu se poboljšati i prilagoditi za određene primjene. Tako se legiranjem s molibdenom i niklom poboljšavaju njihova otpornost na toplinu i koroziju [12].

Zbog dobre sposobnosti prigušivanja, izvrsnih kliznih svojstva i toplinske vodljivosti, sivi lijev je prikladan za baze strojeva, prigušne ploče za klavire, blokove motora, zamašnjake, klipne prstenove, kočione diskove i bubnjeve [12].

Nodularni lijev se koristi za teške zupčanike, klipove, valjke za valjaonice, kućišta zupčanika, ventile cijevi zbog dobrih osobina strojne obrade. Perlitno nodularno željezo se koristi za bregaste i koljenaste osovine koji su površinski kaljeni zbog otpornosti na habanje [12]. Na slici 3 prikazana je radilica od nodularnog lijeva.



Slika 3. Radilica, nodularni lijev [12].

Austemperirano nodularno željezo koristi se za dijelove otporne na habanje za teške kamione, poljoprivrednu opremu i opremu za zemljane radove zbog svoje visoke čvrstoće. Također, austemperirano nodularni lijev se koristi za dijelove s dinamičkim naprezanjem kao što su rukavci osovine, pogoni zupčanika, kuke za vuču [12]. Slika 4 prikazuje glavu filtera od austemperiranog lijevanog željeza.



Slika 4. Glava filtera od austemperiranog lijevanog željeza [12].

Bijeli lijev ima visoku tlačnu čvrstoću, a njegove legirane verzije dobro zadržavaju čvrstoću i tvrdoću na povišenim temperaturama. Kada je legiran, bijeli lijev ima izvrsnu otpornost na habanje i abraziju zbog velike mase karbida. Koristi se za mlaznice za sačmarenje, valjke valjaonica, drobilice, raspršivače i kuglične mlinove [12].

Kompaktno grafitno željezo se primjenjuje za glave cilindra za visokookretne dizel motore, kućišta osovina i zupčanika, kućišta od turbo punjača [12].

3. KOROZIJA

Korozija predstavlja propadanje materijala ili metala odnosno oštećenje površine u agresivnom mediju. To je kemijski ili elektrokemijski oksidacijski proces u kojem metal prenosi elektrone u okolinu i prolazi kroz promjenu valencije od nule do pozitivne vrijednosti. Okruženje može biti tekućina, plin. Takva okruženja se nazivaju elektroliti zbog svoje vlastite vodljivosti za prijenos elektrona [13].

Postoji više vrsta korozija, jedna od podjela korozije je na opću i lokaliziranu koroziju. Opća korozija podrazumijeva potpuno korodiranje metala ili legure u okruženju kao što je tekući elektrolit (kemijska otopina, tekući metal), plinoviti elektrolit(zrak) ili hibridni elektrolit (kruti, voda, biološki organizmi) [13].

Neke od vrsta opće korozije su [13]:

- atmosferska korozija,
- galvanska korozija,
- visokotemperaturna korozija,
- korozija tekućeg metala,
- korozija rastaljenih soli,
- biološka korozija,
- korozija lutajuće struje na cjevovodima.

Kod lokalizirane korozije određeni dijelovi izložene površine korodiraju u prikladnom elektrolit. Ovakvu vrstu korozije je teško kontrolirati.

Vrste lokalizirane korozije su [13]:

- pukotinska korozija,
- filiformna korozija,
- oralna korozija,
- jamičasta korozija,
- biološka korozija,
- korozija selektivnim ispiranjem.

3.1. Korozija cjevovoda

Korozija cjevovoda je ista kao i korozija bilo kojeg drugog materijala. To je kemijska ili elektrokemijska reakcija materijala s okolinom koja za posljedicu ima propadanje materijala. Kod cjevovoda postoje unutarnja i vanjska okruženja koja se razlikuju i predstavljaju različite mehanizme korozije [14]. Na slici 5 prikazan je primjer korodiranih cijevi.



Slika 5. Korodirane cijevi [15].

Cjevovodi koji služe za transport nafte, plina, kemikalija, vode, pare, naftne derivate i drugih tvari imaju veliku ulogu u gospodarstvu države. Njihovo normalno funkcioniranje ugroženo je korozijom. Korozija uvelike utječe na cjevovode koji su izrađeni od metala kao što su bakar, aluminij, lijevano željezo, ugljični čelik, nehrđajući čelik i cijevi od legiranog čelika koji se upotrebljavaju za ukopane, podzemne, potopljene cjevovode. Projektiranje i odabir najboljih sustava materijala za cjevovode i njihovi sustavi zaštite od korozije imaju veliku važnost za industriju [16].

Korozija kod cjevovoda nastaje zbog elektrokemijske reakcije u prisutnosti elektrolita. Također, elektrokemijska priroda procesa olakšava otkrivanje i ublažavanje nastalog pogoršanja što se postiže praćenjem napona i struja povezanih s brzinom korozije. Brzina korozije cjevovoda povezana je s unutarnjim i vanjskim čimbenicima. Vanjski čimbenici su radno okruženje cijevi, kemijski sastav tla, kemijski sastav vode ako su cijevi potopljene.

Unutarnji čimbenici koji pridonose koroziji mogu uključivati sadržaj kisika ili reaktivnost tekućina i plinova koji se prenose, upotreba različitih metala unutar sustava cjevovoda, temperatura, protok i tlak fluida i plinova [16].

Za smanjenje učinka korozije mogu se koristiti različite metode od upotrebe metala i legura otpornih na koroziju ili inhibitora korozije do modificiranja okruženja i dodavanjem galvanskog ili katodnog sustava zaštite od struje. Najčešći i troškovno najprihvatljiviji način usporavanja korozije je primjena zaštitnog premaza [17].

Čimbenici koji utječu na brzinu korozije u sustavu vode i otpadnih voda su sumporovodik i napad sumporne kiseline, temperaturne fluktuacije, razine vlažnosti, stalna izloženost procesnim kemikalijama, kloridi iz okoliša, sulfatni i nitratni ioni. Postoji više vrsta mehanizama korozije koji se pojavljuju u sustavu vode i otpadnih voda [17].

Mikrobna korozija je mehanizam korozije koji se pojavljuje kod sustava vode i otpadnih voda, koji utječe na betonsku i čeličnu konstrukciju, uključuje mikroorganizme s ciklusom sumpora. Bakterije rastu konzumirajući oksidirane spojeve sumpora i izlučuju sumporovodik, nakupljaju se u slojevima mulja i pijeska unutar cijevi, šahtova i drugih struktura. Reakcijom sumporovodika s površinom dolazi do snižavanja ukupne pH razine i na površini i na strukturi ili ga konzumiraju bakterije koje oksidiraju sumpor te proizvode sumpornu kiselinu. Ovaj proces je destruktivan ako konstrukcije nemaju dobru prevlaku ili sustav obloge [17].

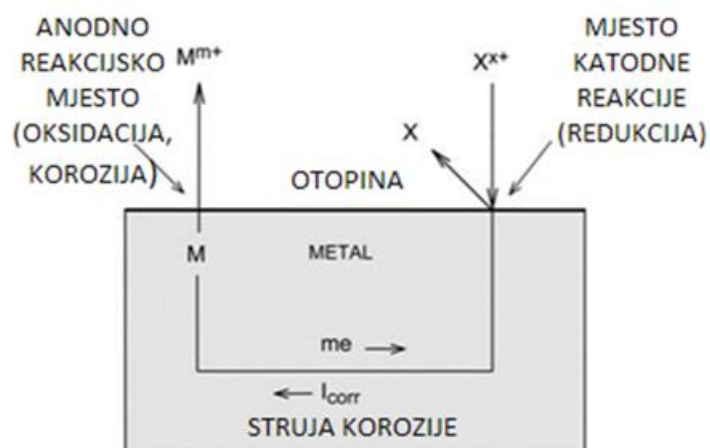
Galvanska korozija je još jedan od mehanizama korozije koji se obično pojavljuje tijekom održavanja ili rekonstrukcije, kada se nova cijev, pribornica, vijci koji se sastoje od različitih metala ugrađuju u izravni kontakt jedan s drugim. Ovakva vrsta korozije dosta je česta. Brzina nastanka galvanske korozije ovisi o brojnim čimbenici kao što su površine anodnih odnosno katodnih metala, aktivnog elektrolita, prisutnosti iona [17].

3.1.1. Elektrokemijska korozija lijevanog željeza

Pod elektrokemijskom korozijom podrazumijeva se otpuštanje iona u okolinu i kretanje elektrona unutar samog materijala. Jednostavna korozija metala u vodenim otopinama je najvažniji slučaj elektrokemijskih mehanizama, gdje atomi na površini metala ulaze u otopinu dok metalni ioni i elektroni migriraju kroz metal do mjesta gdje se održavaju reakcije. Kod složenijih slučajeva, metalni ioni prelaze u otopinu tvoreći složene ione ili se spajaju s drugim vrstama u otopini i talože spojeve kao što su hidroksidi, oksidi ili sulfidi. Metali korodiraju na dovoljno visokim temperaturama u plinovima, posebice kisiku, pri čemu stvara okside. Iako se čini da je mehanizam ovaj put izravan kemijski napad, mehanizam može biti elektrokemijske prirode s ionima i elektronima koji se kreću u oksidu koji djeluje kao elektrolit koji podržava elektrokemijski mehanizam [18].

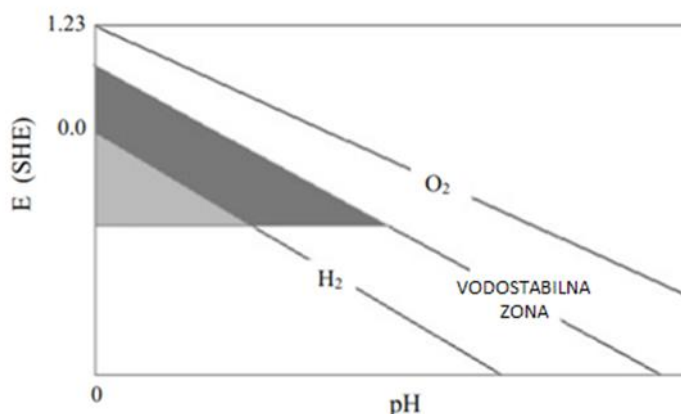
Komponente elektrokemijske korozije su anoda, katoda i vodena otopina ili elektrolit koji sadrži pozitivno i negativno nabijene ione i vodič. Anoda predstavlja područje metalne površine koje korodira i prelazi u otopinu, dok je katoda dio metalne površine koja se ne otapa. Procesi oksidacije i redukcije u elektrokemiji su opisani kao procesi kada metali gube elektrone kao proces oksidacije, dok je proces dobivanja elektrona proces redukcije [19].

Na slici 6 prikazan je osnovni proces korozije. Tijekom samog procesa dolazi do prijenosa metalnih atoma iz krutine u otopinu gdje postoje ioni ($M \rightarrow M^{m+} + me$). S obzirom da dolazi do gubitka elektrona iz atoma metala, metal je izložen oksidaciji. Oksidacija se odvija trošenjem elektrona drugom reakcijom $X^{x+} + xe \rightarrow X$. Na anodno reakcijskom mjestu odvija se oksidacija odnosno dolazi do gubitak metala korozijom. Na mjestu katodne reakcije se skupljaju elektroni. Kada su mjesta gdje se odvijaju anodne i katodne reakcije blizu jedno drugom da se ne mogu razlikovati, te kad su mjesta izložena promjenama tada se govori o ravnomjernoj koroziji. Do lokalizirane korozije dolazi kada se anodna i katodna mjesta ne mijenjanju s vremenom, te se korozija identificira samo po anodnim područjima. Ako se dva procesa odvijaju na mikroskali, tada se anodno i katodno područje smatraju istima i jednakima ukupnoj površini, A, a ako se dva procesa odvijaju na odvojenim područjima anodno područje A_a se razlikuje od katodnog područja A_c [18].



Slika 6. Osnovni proces koroziije [18].

Pomoću Pourbaixovih dijagrama može se termodinamički predvidjeti hoće li doći do određenih reakcija. Ti dijagrami koriste potencijal u voltima u odnosu na pH. Na slici 7 prikazan je pojednostavljeni dijagram. Dvije crte označene s O_2 i H_2 definiraju domene stabilnosti kisika i vodika. Iznad gornje crte voda se oksidira u O_2 , odnosno kisik se razvija iznad gornje crte. Ispod donje crte voda se razgrađuje na H_2 , te se vodik oslobađa ispod linije vodika. Tamna boja na dijagramu predstavlja mjesto gdje se koroziija javlja samo redukcijom kisika, a svijetla boja na dijagramu predstavlja mjesto gdje se može odvijati razvijanje vodika. Pourbaixovi dijagrami dobri su vodiči o tome što bi se trebalo dogoditi, ali ono što se zapravo događa u praksi određuju brzine procesa i reakcija [19].



Slika 7. Pojednostavljeni Pourbaixov dijagram za vodu [19].

3.1.1.1. Selektivna korozija

Kod sivog lijeva učestala je pojava posebne vrste korozije koja se naziva grafitna ili selektivna korozija. Ona se pojavljuje u relativno blagim atmosferama u kojima selektivno ispiranje željeza ostavlja grafitnu mrežu [10].

Selektivno ispiranje podrazumijeva elektrokemijsku reakciju u kojoj se anodno otapa željezo koje za sobom ostavlja grafit koji djeluje kao katoda. Ova vrsta korozije pojavljuje se kada su stope korozije niske. Cijela površina uključujući i grafit se uklanja ako metal brzo korodira te dolazi do ravnomjerne korozije. Ako lijevano željezo zahvati grafitna korozija ono gubi na svojoj čvrstoći i metalnim svojstvima dok mu dimenzije ostaju iste što predstavlja dodatnu opasnost [10].

Grafitna korozija se može manifestirati na nekoliko načina. Jedan od načina je da se na vanjskoj površini cijevi stvara tanki površinski sloj grafitnog ostatka. Ovaj sloj sa svojim pomiješanim netopivim produktima korozije može djelovati kao nepropusna prevlaka, te tako štititi cijev od daljnje korozije smanjujući stopu korozije [20].

Korozija se može još razviti u obliku jama ili niza jama koje se razvijaju u stijenci cijevi te se proces može nastaviti kroz cijelu debljinu stjenke [20].

Proces grafitne korozije je nepredvidiv i složen, te je nezgodno razviti model za predviđanje preostalog vijeka trajanja cijevi od lijevanog željeza koja je bila u zemlji nekoliko desetljeća.

Veliku ulogu pri korodiranju cijevi od lijevanog željeza imaju čimbenici kao što su sadržaj vlage i prisutnost površinskog premaza.

Grafitna korozija može se pojaviti u slanim vodama, razrijeđenim kiselinama, ispod željeznih kvržica, u tlima s visokim sadržajem vlage kao što su zasićene gline, tla koja sadrže kloride iz soli za odležavanje ili morske vode, te u prisutnosti bakterija koje reduciraju sulfate [20].

3.2. Mikrobiološki poticana korozija

Mikrobiološki poticana korozija predstavlja propadanje metala procesima korozije do kojih dolazi izravno ili neizravno zbog metaboličke aktivnosti mikroorganizama u sustavima hladne vode. Rezultat ove vrste korozije je jako udubljenje metala što dovodi do brzih kvarova [21].

Postoje dvije vrste biološke interakcije u koroziji. Prva vrsta je pasivni napad koji se događa kada je biološki materijal kemijski inertan i djeluje kao bilo koje nakupljanje naslaga odnosno pruža zaštićena područja ispod kojih se uspostavljaju elektrokemijske korozivne ćelije. Druga vrsta je aktivni napad gdje metabolička aktivnost mikroorganizma izravno uzrokuje koroziju [21].

Ova vrsta korozije može se promatrati u okruženjima kao što su tlo, slatka voda, morska voda, te industrije kao što je industrija nafte, proizvodnja električne energije i pomorske industrije [19].

Postoje različite vrste bakterija koje uzrokuju koroziju u čeličnim cjevovodima, jedna od poznatijih vrsta bakterija je sulfat-reducirajuća bakterija (SRB). Sulfat-reducirajuća bakterija nalazi se posvuda, ali je obično u fazi mirovanja, čekajući prave uvjete kako bi postala aktivna [21]. Na slici 8 prikazani su primjeri djelovanja korozije/biokorozije u cjevovodima.



Slika 8. Primjeri učinaka korozije/biokorozije u cjevovodima [22].

3.2.1. Vrste bakterija

Neki od kriterija po kojima se bakterije dijele su oblik i izgled bakterije, temperatura, te prema potrošnji kisika.

S obzirom na oblik i izgled bakterije se dijele na:

- Vibrio- stanice u obliku zareza
- Bacillus- štapićaste stanice
- Coccus- stanice okruglog izgleda
- Myces- stanice slične filamentoznim gljivama [19].

Podjela prema temperature glasi:

- Mezofil- bakterije koje najbolje rastu na 20-35°C.
- Termofilne- bakterije koje pokazuju aktivnost na temperaturama iznad 40°C [19].

Podjela prema potrošnji kisika:

- Strogi ili obvezni anaerobni, koji ne funkcioniraju u prisutnosti kisika
- Aerobi- kojima je potreban kisik
- Fakultativni anaerobi- koji mogu funkcionirati u odsutnosti ili prisutnosti kisika
- Mikroaerofili- koji koriste niske razine kisika
- Aerotoleranti- koji si anaerobni na koje ne utječe prisutnost kisika, ako ovi organizmi budu izloženi , njihov metabolizam neće biti doslovno uništen kisikom, te oni i dalje mogu funkcionirati [19].

3.2.1.1. Sulfat-reducirajuće bakterije

Sulfat-reducirajuće bakterije su anaerobne bakterije koje uzimaju energiju iz organskih hranjivih tvari. S obzirom da im za rast i aktivnost nije potreban kisik, kao zamjenu koriste sulfat s posljedičnom proizvodnjom sulfida [19].

Bakterije cirkuliraju u gaziranim vodama, te one koje su tretirane klorom i drugim oksidansima sve dok ne pronađu idealno okruženje. Sulfat-reducirajuće bakterije se mogu podijeliti u dvije kategorije hranjivih tvari, one koje koriste laktate, te one koje koriste acetat [23].

Mnogi sojevi SRB-a sadrže enzime hidrogenaze, koji omogućuje da konzumiraju vodik. Najčešći sojevi najbolje rastu na temperaturama od 25°C do 35°C [23].

Sulfat-reducirajuće bakterije djeluju u koroziji lijevanog željeza i čelika, feritnih nehrđajućih čelika, legura bakra i nikla, legura molibdena s visokim sadržajem nikla. Njihova prisutnost na mjestima korozije ne znači da uzrokuju koroziju. Simptom koji ukazuje na njihovu uključenost u proces korozije željeznih legura je lokalizirana korozija ispunjena crnim sulfidnim produktima korozije [23]. Na slici 9 prikazan je primjer kanala aluminijske rashladne ploče kojeg napadaju SRB bakterije.



Slika 9. Primjer gdje bakterije SRB napadaju kanale aluminijske rashladne ploče [21].

3.2.2. Stvaranje biofilma

Taloženjem bakterija na metalnu površinu počinje stvaranje tankog filma koji se naziva biofilm. Biofilm se sastoji od stanica imobiliziranih na supstratu, koji su često ugrađeni u organsku polimernu stanicu mikrobnog podrijetla [19].

U pojedinim industrijskim sustavima izravni i neizravni procesi biomineralizacije utječu na stvaranje kamenca i taloženje minerala unutar biofilma. Debljina i heterogenost biofilma povećavaju se taloženjem čestica gline i drugih ostataka koji su zarobljeni u izvanstaničnoj

sluzi. Zbog taloženja minerala i ionske izmjene, često su povišeni željezo, mangan i silicij u biofilmovima. Metalni oksidi predstavljaju jednu od najvažnijih komponenti biofilma u slučaju bakterija koje oksidiraju željezo koje se nalaze u aerobnim vodenim sustavima. Kod čeličnih sustava u anaerobnim uvjetima, željezni sulfidi se mogu taložiti kada se ioni željeza oslobođeni korozijom čeličnih površina talože sa sulfidom koji stvaraju bakterije u biofilmu [23].

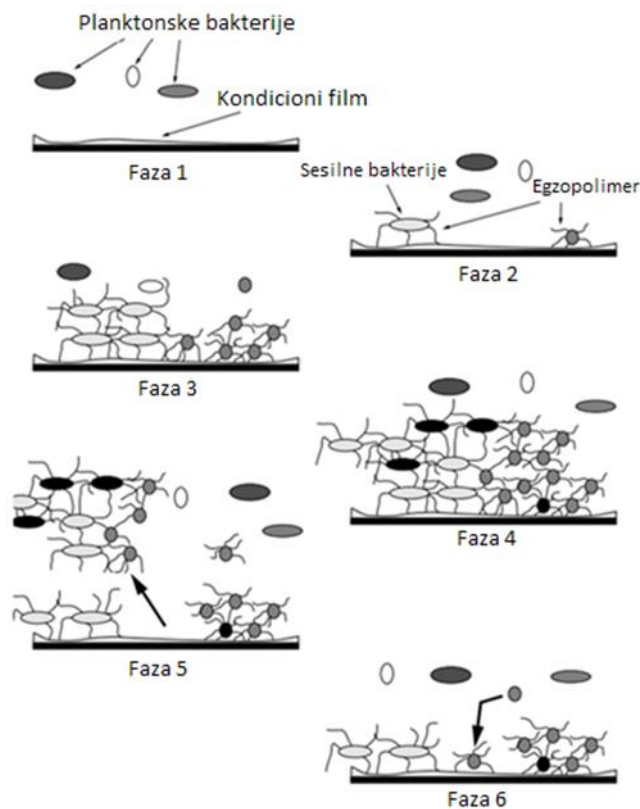
Indukcijsko razdoblje tijekom koje dolazi do kolonizacije pokazuje potpuno čista površina. Nakon kolonizacije, na čistoj površini biofilm će prvo rasti eksponencijalno sve dok debljina filma ne ometa difuziju hranjivih tvari organizmima unutar nje [23].

Sazrijevanjem biofilma dolazi do nakupljanja enzima i drugih proteina. Oni mogu reagirati s polisaharidima te stvoriti složene biopolimere, te dolazi do selektivnog procesa u kojem najstabilniji biopolimeri u uvjetima okoline ostaju, dok oni manje stabilni se uklanjaju, što pokazuje da je zreli biofilm teže ukloniti nego novi biofilm. Brojne studije su pokazale da je rast biofilma posljedica reprodukcije unutar biofilma, a ne prijanjanja planktonskih organizama [23].

Kontinuirano stvaranje biofilma može promijeniti kemijske koncentracije na površini metalne podloge jer prisutnost biofilma ima pasivan učinak u obliku ograničenja difuzije kisika i hranjivih tvari na metalnu površinu. Debljinom filma od 100 μm može se spriječiti difuzija hranjivih tvari do baze biofilma, dok debljina od 12 μm može učiniti lokalno mjesto dovoljno anaerobnim za SRB aktivnost u aerobnom sustavu. Aktivni metabolizam mikroorganizma troši kisik i proizvodi metabolite. Krajnji rezultat stvaranja biofilma je da stvara gradijente koncentracije kemijskih vrsta po debljini biofilma [19].

Formiranje biofilma traje od nekoliko minuta do nekoliko sati, ovisno o vodenom okruženju u koje je metal uronjen. U prvoj fazi dolazi do stvaranja kondicionog filma koji nastaje zbog elektrostatskog rasporeda širokog spektra proteina i drugih organskih spojeva u kombinaciji s kemijom vode, nakon toga slijedi pričvršćivanje bakterije pomoću egzopolisaharidne tvari. Bakterije tijekom ove faze nazivaju se sesilne bakterije za razliku od planktonskog stanja prije učvršćivanja na film za kondicioniranje. Prisutnošću sesilne sulfat reducirajuće bakterije na metalnoj površini daje veću stopu korozije od one koju uzrokuju planktonske bakterije [19].

Nakon što se biofilm razvije i formira u fazama od 1 do 3, vanjske stanice počinju trošiti hranjive tvari koje su im dostupne brže nego stanice koje su dublje unutar biofilma. Dok se vanjske stanice povećavaju u broju, biofilm se ponaša kao mreža i skuplja sve više organskih ili anorganskih čestica, što dodatno povećava debljinu biofilma [19]. Slikom 10 dan je prikaz stvaranja biofilma po fazama.



Slika 10. Faze stvaranja biofilma [23].

Tijekom faze 4 mikrokolonije različitih vrsta nastavljaju rasti i na kraju uspostavljaju blizak odnos jedni s drugima na površini, te se debljina biofilma povećava. U fazi 5 dijelovi biofilma se skidaju s površine, dok su u fazi šest izložena područja površine ponovno naseljena planktonskim bakterijama ili sesilnim bakterijama u blizini izloženih područja [19].

3.2.3 Kontrola i prevencija mikrobiološki poticane korozije

Mikrobiološki poticana korozija pojavljuje se u rafinerijama nafte, instalacijama za rashladnu vodu, naftovodima, cjevovodima za vodu i plin te u tvornicama celuloze i papira. Također, postrojenja za proizvodnju toplinske i nuklearne energije u obalnim područjima podložna su mikrobiološki poticanoj koroziji [24].

Tijekom prevencije i kontrole mikrobiološki poticane korozije potrebno je u obzir uzeti nekoliko čimbenika:

- koristiti ispravne materijale
- izbjegavati neprikladan dizajn
- stroga kontrola okoliša [24].

Tijekom projektiranja sustava koji sadrže vodu potrebno je kontrolirati parametre kao što su pH, izvor vode, slanost, tvrdoća, razine kisika, priroda nečistoća, brzina protoka i temperatura. Zbog otpornosti na koroziju, te radi smanjenja zahtjeva struje katodne zaštite cjevovodi su izvana obloženi. Nekada se zaštitni premazi mogu odvojiti tijekom rada te stvoriti ozbiljne probleme. Zajedno sa zaštitnim premazima koristi se i katodna zaštita te se može nanositi na vanjske površine ukopanih podzemnih građevina ili instalacija uronjenih u vodu, a nekada i na unutrašnjost spremnika, izmjenjivače topline. Nadalje, potrebno je ustanoviti učinak primijenjene struje na ponašanje pričvršćivanja i rasta mikroorganizama, kao što je SRB [24].

U prevenciji mikrobiološki poticane korozije jedni od važnijih čimbenika predstavljaju dizajn sustava i kontrola rada. Poželjno je izbjegavati skupljanje vode, stagnaciju i curenje, te često uklanjanje kamenaca, krhotina i naslaga također je od koristi. Nadalje, mogu se koristiti i biocidi kako bi se zaustavilo vezivanje i rast bakterija. Biostatici i biocidi koji su antimikrobna sredstva mogu vezati kisik i spriječiti i kontrolirati pH i stvaranje naslaga. Za različita okruženja potrebno je koristiti prikladne biocide kao što su klor/ozon, reaktivni aldehidi, kvaterne amonijeve soli [24].

Biofilmovi mogu poticati koroziju u nekim slučajevima, dok ponekad inhibiraju koroziju, iz čega proizlazi da biofilmovi imaju dvostruku ulogu. Također, oni mogu djelovati kao zaštitni antikorozivni premaz [24].

Nove strategije biološke kontrole uključuju korištenje mikroba za kontrolu mikrobiološki poticane korozije. Prva strategija se odnosi na korištenje mikroorganizama koji mogu proizvesti antimikrobne spojeve unutar biofilma. Druga strategija uključuje korištenje hranjivih tvari koje stimuliraju rast kompetitivnih organizama da istisnu bakterije koje uzrokuju koroziju, kao što je SRB [24].

Čišćenje, premazi i elektrokemijska zaštita kao metode prevencije mikrobiološki poticane korozije temelje se na inhibiciji rasta mikroba i metabolizma. Neke od konvencionalnih metoda kao što su čišćenje i dezinfekcija nisu učinkovite tijekom određenog vremenskog razdoblja. Dosta premaza je biorazgradivo, dok anodne i katodne zaštite imaju svoja ograničenja kao i zaštitni premazi. Premazi sa antimikrobnim tvarima onemogućuju razgradnju i stvaranje biofilma. Razvoj biofilma omogućuju premazi na bazi srebra, dok zbog periodičnih fluktuacija u održanim zaštitnim strujama katodna zaštita ima ograničenja u prisutnosti mikrobnih interakcija i biofilmova [24].

4. ZAŠTITA CJEVOVODA OD KOROZIJE

Zaštitne prevlake su jedna od najviše korištenih metoda za zaštitu metalne površine od korozije. Koriste se za dugotrajnu zaštitu konstrukcija od korozivnih agresivnih okoliša, krenuvši od atmosferskog izlaganja pa sve do zahtjevnih eksploatacijskih uvjeta u postrojenjima kemijske industrije. Iako zaštitne prevlake čine vrlo mali udio u ukupnom volumenu konstrukcije, one čuvaju njen integritet i osiguravaju mogućnost neometane eksploatacije što govori o njihovoj važnosti [25].

Kako bi se konstrukcije što duže očuvale od korozije potrebno je odvojiti osnovni materijal od korozivnog okoliša nanošenjem zaštitnih prevlaka koje mogu biti:

- metalne,
- nemetalne anorganske,
- organske [25].

Primarna funkcija svake prevlake je zaštita konstrukcije od korozije dok je sekundarna uloga može biti postizanje estetskog dojma, povećanje dimenzija istrošenih dijelova, zaštita od mehaničkog trošenja, i slično [25].

4.1. Organske prevlake

Učinkovitost zaštite konstrukcije ne ovisi samo o svojstvima premaza već i o metalnoj osnovi, tehnologiji nanošenja premaza te o pripremi površine. Postoje rezane prevlake sa posebnim svojstvima kao na primjer: prevlake za električnu izolaciju, za označavanje, protupožarne prevlake, i slično [25].

Općenito, višeslojni sustav prevlaka sastoji se od temeljnog sloja, jednog ili više međuslojeva i završnog sloja.

Organske prevlake sastoje se od četiri osnovne komponente [25]:

- veziva,
- pigmenti,
- aditiva i punila,
- otapala.

Veziva su smjese jednostavnih ili složenih prirodnih ili sintetičkih smola i drugih kemijskih komponenata. Glavna svrha dodatnih sastojaka u vezivu je poboljšanje trajnih i čvrstih te fleksibilnih filmova dobre adhezije. Veziva čine nehlapivi organski dio premaznih sredstava,

osiguravaju prijanjanje na površinu. Najpoznatija veziva su sušivo ulje, uljni firnis, obrađena celuloza [26].

Pigment kao dio prevlake daje pokrivnu moć, pojačava film premaza, daje mu boju, utječe na postojanost filma i štiti od UV zračenja. Pigmenti mogu biti prirodni anorganski spojevi koji se ne otapaju u vezivu, a mogu biti i prirodni i sintetski organski spojevi. Olovni pigment, željezni pigment, titanovo bijelilo, cinkov pigment samo su neki od vrsta pigmenata [26].

Punila predstavljaju pigmenti različitog oblika i veličine koji u točnim omjerima prevlaci daju sjaj i poboljšavaju aplikaciju na metalnu površinu, omogućuju i nanošenje debljih premaza te pospješuju i mehanička svojstva filma premaza, dok aditivi imaju funkciju kontroliranja sušenja premaza. Aditivi poboljšavaju svojstva dok neki pigmenti i punila mogu biti aditivi u pojedinim slučajevima [26].

Otapala daju viskozitet prevlaci te omogućavaju postizavanje točne debljine suhog filma prevlake. Otapala su jedini faktor odnosa debljine mokrog i suhog filma premaza. Osim što utječu na viskoznost prevlake, također utječu na brzinu sušenja, karakteristike nanošenja premaza i sjaj. Osim osnovne primjene otapala se još koriste za skidanje starih prevlaka. Otapalo je isparavajuća tekućina koja se dodaje prevlakama kako bi se njihove osobine prilagodile uporabi [26].

4.1.1. Epoksidni sustav zaštite

Epoksidna prevlaka je smjesa koja se sastoji od dva elementa epoksidne smole i učvršćivača odnosno katalizatora. Miješanjem smole i učvršćivača dolazi do kemijske reakcije koja stvara unakrsno povezivanje elemenata tijekom stvrdnjavanja. Nakon što je epoksidna prevlaka potpuno otvrdnula dobiveni proizvod je izdržljiv odnosno dobivamo kruti polimerni premaz s mnogo poželjnih mehaničkih svojstava [27].

Epoksidne prevlake imaju odlična mehanička svojstva kao što su tvrdoća i trajnost te otpornost na habanje, udarce i kemikalije. S obzirom na takva svojstva oni predstavljaju idealan materijal za zaštitne premaze za komponente koje su izložene zahtjevnim uvjetima [27].

Često se koriste za produljenje vijeka trajanja betonskih podova u industrijskim objektima s obzirom na njegovu otpornost na kemikalije koje se nalaze u uljima, sredstvima za čišćenje i

slično. Tehnologija epoksidnog sustava zaštite spojenog fuzijom često se koristi u industriji nafte, plina te kod otpadnih voda za zaštitu cjevovoda od korozije [27].

4.1.1.1. Epoksidne smole

Epoksidne smole su mješavine spojeva ili spojevi koje karakterizira prisutnost jedne ili više epoksidni ili oksiranskih skupina [28].

Epoksidne smole su termoreaktivne smole, koje stvrđavaju korištenjem širokog spektra sredstava za stvrđavanje putem reakcija stvrđavanja. Svojstva ovise o specifičnoj kombinaciji vrste epoksidnih smola i korištenih otvrdnjivača. S obzirom na svoja izvrsna mehanička svojstva, visoke prionjivosti na mnoge podloge i dobre toplinske i kemijske otpornosti, epoksidne smole intenzivno se koriste u velikom rasponu područja, gdje djeluju kao materijali ojačani vlaknima, ljepila opće namjene, ljepila visokih performansi, zaštitni premazi [29].

Neke od najpoznatijih vrsta epoksidnih smola su: bisfenol epoksidne smole, alifatske epoksidne smole, novalac epoksidne smole, halogenirane epoksidne smole, glicidilaminske smole.

4.1.1.2. Učvršćivači

Učvršćivači su spojevi koji učvršćuju i povećavaju elastičnost proizvoda. Dodatkom učvršćivača u smjesu, dolazi do kemijske reakcije gdje se njegovo djelovanje očituje u ulozi katalizatora ili kao reaktanta. Najčešće vrste učvršćivača su fenoli, anhidridi, aromatski amini, cikloalifatski amini, alifatski amini i tioli [30].

Kako bi postigli potpuno stvrđavanje neki učvršćivači zahtijevaju visoke temperature. Ako je prilikom stvrđavanja nedovoljna razina temperature to dovodi do nepotpune polimerizacije i realno niskih mehaničkih, kemijskih i otpornih svojstava na toplinu. Za postizanje maksimalnih svojstava stvrđnutog epoksida, temperatura stvrđavanja treba doseći temperaturu staklenog prijelaza potpuno stvrđnute smole. Neke kombinacije epoksidne smole i učvršćivača mogu očvrstnuti na sobnoj temperaturi [30].

5. MODIFIKACIJA EPOKSIDNIH PREVLAKA

Organski premazi predstavljaju barijeru između okoline i metala, te je djelovanje korozivskih agenasa uvelike ograničeno. Tijekom vremena kemijska i mehanička svojstva epoksidne prevlake opadaju i sklona su degradaciji, zbog izloženosti vanjskim korozivnim uvjetima. Kako bi se poboljšala djelotvornost, prevlake se mogu modificirati dodavanjem različitih pigmenta, punila, aditiva i inhibitora kako bi se ujedno povećala njihova antikorozivna otpornost.

5.1 Modifikacija epoksidnih premaza sa nanokompozitnim česticama

Budući da nanočestice mogu napraviti trajnije i jače materijale s boljom kemijskom otpornošću koriste se za široki raspon primjena. Pod pojmom nanočestice se podrazumijeva široka klasa materijala koja uključuju čestične tvari veličine između 1 i 100 nm [31].

Kako bi se poboljšala antikorozivna i antibakterijska svojstva, posljednjih nekoliko godina razvijaju se premazi sa mogućnošću migracije tvari. Ugrađivanjem nanočestica u polimerni materijal dobiva se materijal koji je definiran kao nanokompozit, koji se sastoji od najmanje dvije faze koje se međusobno ne miješaju, te je jedna u nanometarskoj skali. Budući da nanočestice imaju malu veličinu čestica s velikom specifičnom površinom, uključivanjem samo male količine u polimerni premaz pruža visoku razinu barijere [31,32].

Mogućnost nanokompozitnog materijala da oslobađa nanočestice je štetno ako se primjenjuje u industriji pakiranja hrane, dok je njegova primjena na površini odvodnih cijevi nova ideja za zaštitu od mikroorganizama. Nadalje, zbog svoje visoke mehaničke čvrstoće i isplativosti cijevi od lijevanog željeza imaju veliku primjenu u sustavima distribucije vode više od 150 godina. Sa sve većim razvojem urbanizacije i industrijske kanalizacije, dolazi do povećanja količine proizvedene i ispušene otpadne vode, te dolaze problemi kao što su korozija, oštećenja, smanjenje kapaciteta transporta vode i povećanje staništa patogenih bakterija. [31]

Organski premazi i inhibitori korozije se koriste kako bi se postigla bolje zaštita od korozije, ali visoka cijena, velika kontaminacija, poteškoće pri radu su neki od problema pri njihovoj upotrebi [31].

Polimerni nanokompoziti su novija vrsta premaza koji se koriste za zaštitu odvodnih cijevi od korozije zbog svoje dobre mehaničke čvrstoće, krutosti, poboljšanih svojstava barijere protiv kisika i vlage, povećane topline [31].

5.1.1. Svojstva i uporaba nanočestica nikla

Nikal je feromagnetski metal 10. skupine periodnog sustava elemenata, izuzetno otporan na oksidaciju i koroziju [33].

Nikal je općepoznat po upotrebi u kovanju novca, ali više se koristi kao čisti metal ili u obliku legure za kućne i industrijske primjene. Fizikalna svojstva su mu žilavost, srebrnasto bijela boja, te je tvrdi od željeza. Nikal je zastupljeniji od bakra te zauzima 0,007 % Zemljine kore, te spada u česti sastojak magmatskih stijena. Neki od najvažnijih izvora nikla su pentlandit koji je pronađen s pirotitom koji sadrži nikal i kalkopitrit te lateriti koji također sadrže nikal [33].

Nelegirani metal koristi se za stvaranje zaštitnih prevlaka na drugim metalima, posebice galvaniziranjem. Usitnjeni nikal koristi se za kataliziranje hidrogenacije nezasićenih organski spojeva kao što su masti i ulja [33].

Nikal je otporan na lužine i vrlo često se koristi za spremnike koncentrirane otopine natrijevog hidroksida. Sporo reagira s jakim kiselinama pod uobičajenim uvjetima kako bi se oslobodio plinoviti vodik i stvorili Ni^{2+} ioni [33].

Nikal se dobiva ekstrahiranjem iz rudnih minerala rudarenjem i preradom [34]. Na slici 11 prikazana je ruda nikla.



Slika 11. Ruda nikla [34].

Obrada rudače nikla uključuje razne tehnike kao što su otvoreno i podzemno rudarenje, koncentriranje, taljenje i rafiniranje. Rude nikla obrađuju se za proizvodnju proizvoda koji sadrže nikal kao što je sirovo željezo nikal, feronikal i kemikalije nikla, koje se zatim koriste u raznim industrijskim primjenama kao što su materijali za baterije i druge legure. Vađenje i obrada rude nikla utječe na okoliš i društvo jer se uništava stanište, onečišćuju vode [34].

Nikal i legure na bazi nikla koriste se za primjene koje zahtijevaju visoku otpornost na koroziju. Za proučavanje procesa korozije koriste se mediji koji sadržavaju klorid jer su premazi na bazi nikla stabilni u alkalnim medijima, a lako se otapaju u kiselinama. Također, prevlake na bazi nikla proučavaju se u agresivnim medijima jer se koriste u različitim uvjetima [35].

Pojedina znanstvena istraživanja pokazuju djelovanja prevlaka nikla na korozijsku otpornost bakrenih podloga iz elektrolita na bazi vodenih i nevodenih otapala u otopinama NaCl, NaOH i H₂SO₄. Prevlake nikla dobivene iz vodene i nevodne otopine pokazuju sličnu morfologiju i topografiju. Elektrolit korišten za poniklavanje koji je imao vodu kao otapalo stvarao je otporniji premaz nego elektrolit s nevodenim otapalom. Veći otpor je pokazao u mediju NaCl nego u NaOH. Pokazalo se kako vrijednost otpora prijenosu naboja više ovisi o prirodi korozivnog medija nego o otapalu koje se koristi. Tako je najveći otpor pokazala prevlaka nikla u otopini NaCl-a, dok je najnižu vrijednost otpora dobivena u mediju sumporne kiseline. Izlaganjem prevlaka od nikla u mediju NaOH cijelo vrijeme pokazuje jednaku postojanost [35].

5.1.2 Svojstva i uporaba nanočestica aluminija

Aluminij je laki metal atomskog broja 13, najzatupljeniji metal u Zemljinoj kori, nalazi se u mineralima kao što su boksit i kriolit, koji su aluminijevi silikati.

S obzirom na posebna svojstva kao što su niska gustoća, visoka toplinska vodljivost, izvrsna otpornost na koroziju, lako se lijeva, strojno obrađuje i oblikuje, aluminij se može pronaći u mnogim primjenama. Zbog tih svojstava primjenjuje se u proizvodima kao što su limenke, folije, kuhinjski pribor, okvire prozora, pivske bačve i dijelove aviona. Također, aluminij je dobar električni vodič te se koristi u električnim dalekovodima. Često se koristi kao legura jer aluminij nije čvrst [36]. Na slici 12 prikazan je čisti aluminij.



Slika 12. Čisti aluminij [37].

Aluminijevi spojevi prisutni su u skoro svim stijenama, vegetaciji i životinjama, dok zbog svoje kemijske aktivnosti se nikad ne pojavljuje u metalnom obliku [38].

Kako bi se pojedinim metalima poboljšala svojstva za posebne namjene dodaje im se aluminij. Čisti aluminij je mekan i slab, dok je komercijalni s malim količinama silicija i željeza tvrd i jak. Budući da se na njegovoj površini na zraku stvara tvrdi, žilavi film oksida ima dobru otpornost na koroziju iako je kemijski aktivan [38].

Čisti aluminij napadaju lužine kao što su natrijev i kalijev hidroksid kako bi se dobio vodik i aluminatni ion. Fino usitnjeni aluminij zbog svog velikog afiniteta prema kisiku ako se zapali, izgorijet će u ugljičnom monoksidu ili ugljičnom dioksidu uz stvaranje aluminijevog oksida i karbida [38].

Čisti aluminij je inertan i ekološki prihvatljiv, jer ima visoku otpornost na koroziju i može stvoriti tanki zaštitni film koji sprječava njegovu daljnju oksidaciju. Ekološki prihvatljivi premazi mogu se razviti dodatkom nano aluminija koji je netoksičan [1]. S obzirom da nanočestice aluminija imaju sposobnost stvaranja pasivnog oksidacijskog sloja time se povećava njihov antibakterijski potencijal, iako imaju visoku otpornost na koroziju [31].

6. EKSPERIMENTANI DIO

6.1. Zadatak i cilj eksperimentalnog dijela rada

Eksperimentalni dio ovog rada proveden je u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu. Cilj rada je utvrditi učinkovitost zaštite sivog lijeva čistom epoksidnom prevlakom, te prevlakama s dodatkom nikla od 1%, 2% i 3%. i dodatkom aluminija od 0,5%, 0,75% i 1%. Svi korišteni uzorci su dimenzija 7,7 cm x 0,9 cm x 14,7 cm. Na slici 13 prikazan je uzorak sivog lijeva koji je korišten kao podloga na koju se nanosio zaštitni sustav prevlake.



Slika 13. Uzorak sivog lijeva.

6.2. Postupak pripreme epoksidne prevlake sa nanočesticama aluminija i nikla

Prvi korak u pripremi modificirane epoksidne prevlake sa nanočesticama aluminija i nikla je vaganje epoksidne smole i otvrdnjivača. Epoksidna smola i otvrdnjivač miješaju se u omjeru 4:1 što bi značilo da se 36 g epoksidnog premaza treba pomiješati s 9 g otvrdnjivača. Količine nanočestica nikla za različite postotke dobivene su pomoću izraza za maseni udio, te vrijednosti iznose 0,4545 g, 0,9184 g, 1,3917g. Količine nanočestica aluminija, koje su potrebne izvagati za postotke 0,5%, 0,75% i 1% su: 0,2264 g, 0,3400 g, 0,4545 g.

Nakon napravljene pripreme, u posudu se stavlja epoksidna prevlaka i nanočestice aluminija i nikla, te termometar. Sve zajedno mora se postaviti u posudu koja je napunjena hladnom vodom. Postupak miješanja se provodi pomoću ultrazvučne sonde prikazane na slici ispod. Iako se postupak miješanja postavlja na 15 minuta, sam postupak traje duže zbog prekidanja nastalih prevelikim zagrijavanjem premaza. Na slici 14 dan je prikaz aparature korištene za pripravu epoksidnih prevlaka s nanočesticama.



Slika 14. Prikaz aparature korištene za pripravu epoksidne prevlaka s nanočesticama nikla.

Nakon homogenizacije, u nanokompozitnu smjesu dodaje se 9 g otvrdnjivača te se lagano miješa sve dok se ne postigne homogena struktura. Na slici 15 prikazana je dobivena epoksidna prevlaka sa nanočesticama nikla.



Slika 15. Epoksidni premaz sa česticama nikla i učvršćivač.

6.3. Postupak nanošenja prevlake

Nakon pripreme prevlake uslijedio je postupak nanošenja prevlake na prethodno očišćene uzorke. Prvi sloj je nanesen sa aplikatorom od 150 mikrona, te su uzorci ostavljeni na sušenje 24 sata. Slika 16 prikazuje postupak nanošenja dobivene prevlake na površinu sivog lijeva.







Slika 16. Postupak nanošenja premaza pomoću aplikatora.





Nakon 24 sata nanesen je drugi sloj aplikatorom koji je zakrenut za 90 stupnjeva, te su uzorci ostavljeni na sobnoj temperaturi 7 dana.

U tablici 1 prikazan je uzorak sa čistim epoksidnim premazom i uzorci sa 1, 2 i 3% nanočestica nikla. Tablica 2 prikazuje uzorak sa čistim epoksidnim premazom i uzorke s 0,5%, 0,75% i 1% nanočestica aluminija.

Tablica 1. Uzorci niklove nanokompozitne prevlake na podlozi sivog lijeva.

ČEP	1% Ni	2% Ni	3% Ni
			

Tablica 2. Uzorci aluminijevih nanokompozitnih prevlaka na podlozi sivog lijeva.

ČEP	0,5% Al	0,75% Al	1% Al
			

6.4. Postupak mjerenja debljine epoksidnog premaza

Mjerenje debljine epoksidnog premaza na osušenim uzorcima obavljeno je uređajem Elcometer 456, koji je prikazan na slici 17.



Slika 17. Uređaj za mjerenje debljine epoksidnog premaza-Elcometer 456.

Prije početka mjerenja uređaj se mora kalibrirati. Nakon toga proveden je postupak mjerenja debljine na svim uzorcima, te je izvršeno 10 mjerenja na različitim mjestima na uzorku. Podaci o debljini premaza svakog uzorka prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. Vrijednosti o debljini premaza za uzorke s nanočesticama nikla.

Uzorak	Broj mjerenja	Srednja vrijednost[μm]	Minimalna vrijednost[μm]	Maksimalna vrijednost[μm]	Standardna devijacija[μm]
EP	10	249,9	225	289	18,1
EP+1%Ni	10	238,9	200	286	27,8
EP+2%Ni	10	291,4	261	326	21,5
EP+3%Ni	10	291,3	255	330	28

U tablici 4 prikazani su rezultati za uzorke sa dodatkom nanočestica aluminija.

Tablica 4. Vrijednosti o debljini premaza za uzorke s nanočesticama aluminija.

Uzorak	Broj mjerjenja	Srednja vrijednost[μm]	Minimalna vrijednost[μm]	Maksimalna vrijednost[μm]	Standardna devijacija[μm]
EP	10	249,9	225	289	18,1
EP+0.5%Al	10	278,0	255,6	287,7	14,8
EP+0.75%Al	10	256,4	221,4	266,3	12,1
EP+1%Al	10	275,5	214	273	12,7

Iz dobivenih rezultata možemo zaključiti da s dodatkom nanočestica ne mijenja se debljina same prevlake. Zbog nanodimenzije, čestice nemaju utjecaj na debljinu prevlake.

6.5. Mjerenje tvrdoće

Mjerenje tvrdoće obavljeno je pomoću uređaja PosiTector SHD. Za svaki uzorak provedeno je 5 mjerjenja te je uzeta srednja vrijednost. Za uzorke s dodatkom nanočestica aluminija iznosi tvrdoće po Shoru D prikazani su u tablici 5.

Tablica 5. Iznosi tvrdoće za uzorke s nanočesticama aluminija

	Epoksidna prevlaka	0.5%_Al	0.75%_Al	1.0%_Al
tvrdoća, Shore D	83,4	83,8	82,8	82,0

Za uzorke s dodatkom nanočestica nikla iznosi tvrdoće prikazani su u tablici 6.

Tablica 6. Iznosi tvrdoće za uzorke s nanočesticama nikla

	Epoksidna prevlaka	1%_Ni	2%_Ni	3%_Ni
tvrdoća, Shore D	83,4	84,2	81,0	79,0

Prema podacima prikazanim u tablicama 5 i 6 proizlazi da se dodavanjem različitih koncentracija nanočestica aluminija i nikla tvrdoća prevlake bitno ne mijenja. Mali pad u tvrdoći prevlake može se vidjeti kod nanokompozitne prevlake koja sadrži 3% niklovih

nanočestica. Mogući razlog gubitka tvrdoće kod ovog uzorka je da nanočestice nikla pri većoj koncentraciji stvaraju aglomerate i na taj način prevlaka gubi svoja svojstva.

6.6. Mjerenje prionjivosti

Čvrstoća suhog prijanjanja epoksidne matrice i nanokompozita na površini lijevanog željeza ispitana je metodom Pull-off. Rezultati ispitivanja na prijanjanje prikazani su u tablici 7 i 8.

Tablica 7. Prionjivost za uzorke s nanočesticama aluminija

	epoksidna prevlaka	0.5%_Al	0.75%_Al	1.0%_Al
Prionjivost	8.34	9.59	12.10	13.47
	8.31	9.42	10.30	14.18

Tablica 8. Prionjivost za uzorke s nanočesticama nikla

	epoksidna prevlaka	1%_Ni	2%_Ni	3%_Ni
Prionjivost	8.34	7.52	6.41	5.69
	8.31	5.45	6.33	5.67

Prema dobivenim rezultatima testa prijanjanja vidljivo je da se povećava sposobnost prijanjanja na osnovni materijal s dodatkom Al NČ, dok kod materijala s dodatkom Ni NČ smanjuje se sposobnost prijanjanja.

6.7. Mjerenje promijene boje

Mjerenje promijene boje epoksidne prevlake određeno je pomoću RAL karata. U tablici 9 i 10 prikazani su dobiveni rezultati.

Tablica 9. RAL boje za uzorke s nanočesticama aluminija

	Epoksidna prevlaka	0.5%Al	0.75%Al	1%Al
RAL boje	3013	8012	8012	8015

Tablica 10. RAL boje za uzorke s nanočesticama nikla.

	Epoksidna prevlaka	1% Ni	2% Ni	3% Ni
RAL boje	3013	8012	8016	8017

Iz tablice 9 i 10 možemo zaključiti da dodatkom nanočestica u epoksidnu prevlaku dolazi do nagle promijene boje. Nanočestice aluminija i nikla jednakim intenzitetom mijenjaju boju prevlake.

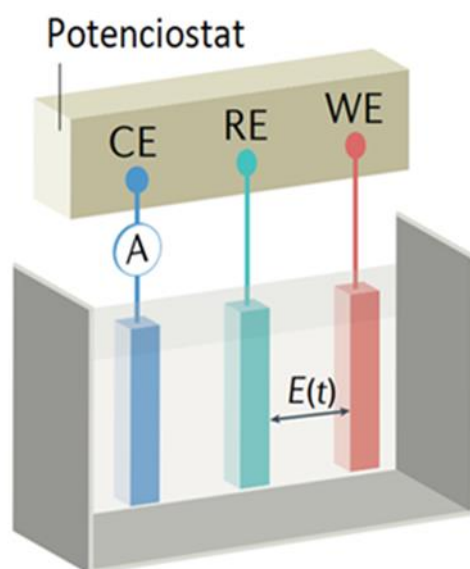
6.8. Elektrokemijska mjerenja

6.8.1 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je metoda koja se koristi za istraživanje svojstava materijala i reakcija elektroda. Ona omogućuje analizu vremenski ovisnih mehanizama na temelju odziva struje ili potencijala elektrokemijskog sustava prikupljenog na odabranim frekvencijama. Tehnika je široko primjenjiva jer omogućuje razumijevanje elektrokemijskih mehanizama koji se javljaju na elektrificiranom sučelju u jednom mjerenju [39].

EIS koristi potencijal male amplitude ili strujne periodične poremećaje za pobuđivanje elektrokemijskog sustava na različitim frekvencijama. Raspored s tri elektrode je klasični uređaj koji se koristi za sva analitička elektrokemijska mjerenja koji se sastoji od radne elektrode (WE), referentne elektrode (RE) i pomoćne elektrode (CE) kao što je prikazano na

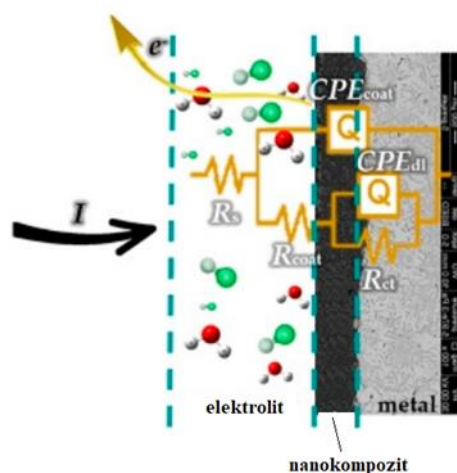
slici 18. Potencijal $E(t)$ se primjenjuje između radne i referentne elektrode, a rezultirajuća struja se mjeri na mjestu A [39].



Slika 18. Elektrokemijski sustav sa WE-radnom , RE-referentom i CE-pomoćnom elektrodom [39].

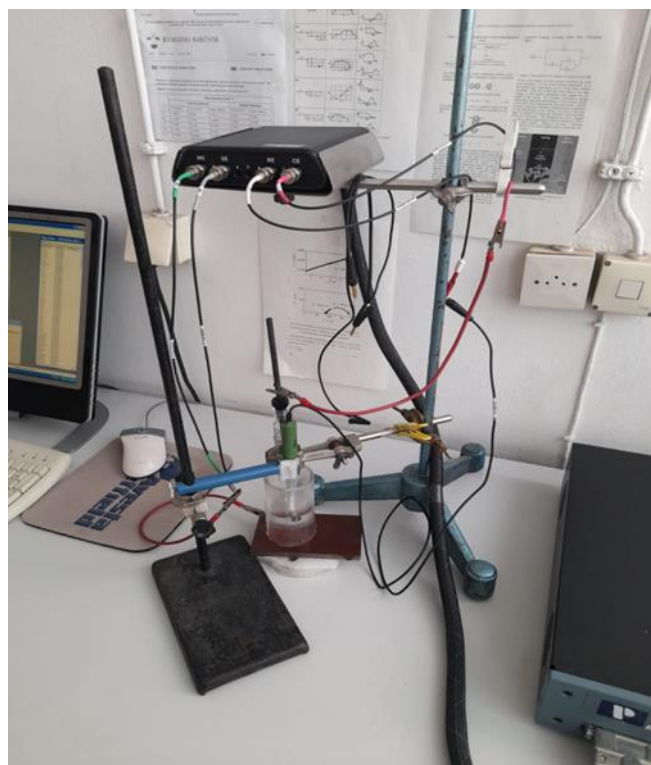
Mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedena su na uređaju VerSTAT. Mjerenja su provedena nakon 24 sata i nakon 7 dana. Tijekom ispitivanja uzorci su bili izloženi 3,5%-tnoj otopini NaCl-a pri sobnoj temperaturi u frekventijskom području od 100kHz do 0,1Hz, sa amplitudom potencijala od 10 mV. Radna površina je iznosila $19,625\text{cm}^2$, gustoća materijala 7,85 g/ml i ekvivalentna masa je 27,9 g. Kao referentna elektroda korištena je zasićena kalomel elektroda 0,242 V SCE, a kao pomoćna elektroda korišten je grafitni štapić [27].

Za mjerenje impedancijske spektroskopije korišten je model ekvivalentnog električnog kruga s tri otpornika prikazan na slici 19.



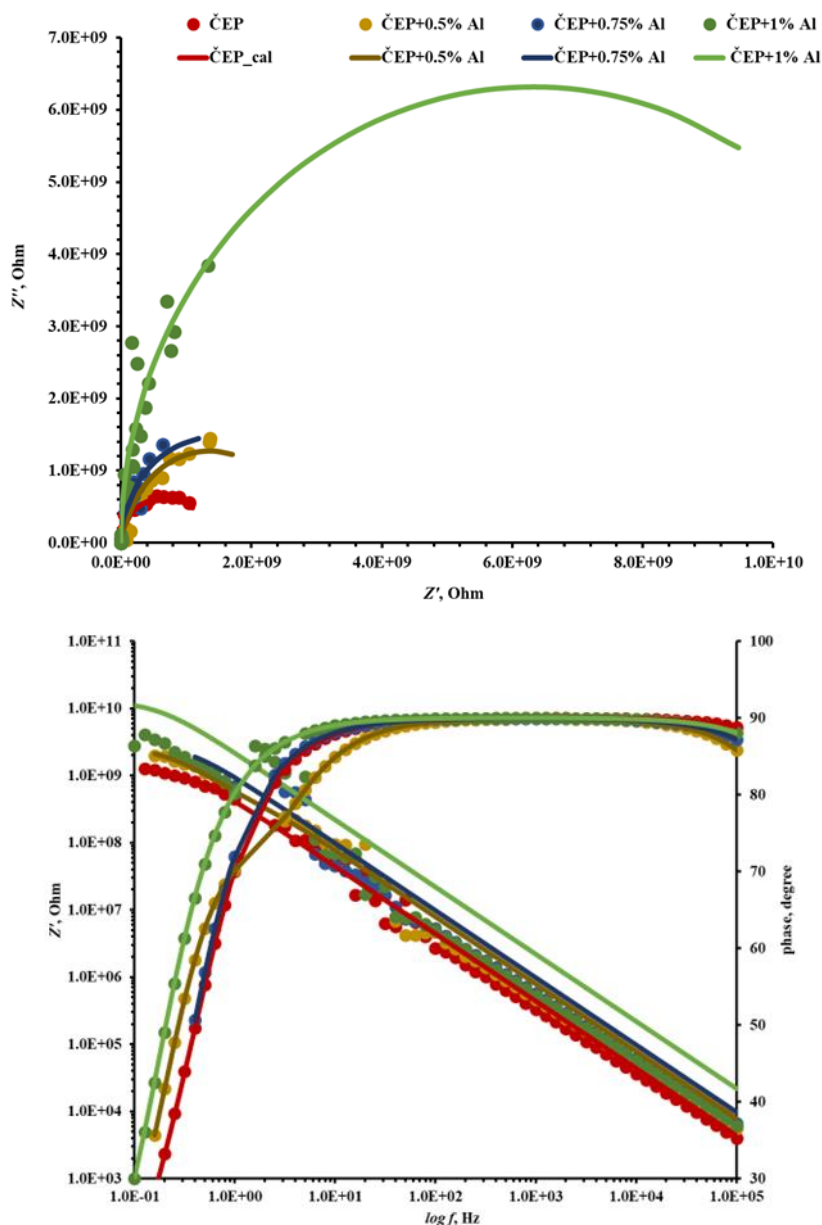
Slika 19. Ekvivalentni električni krug [1].

Korišteni model se sastoji od otpora elektrolita (R_s), otpora premazivanja (R_{coat}), kapaciteta premazivanja (CPE_{coat}), otpora prijenosa naboja (R_{ct}) i element koji predstavlja dvoslojni kapacitet između metala i otopine elektrolita (CPE_{dl}) [1]. Slika 20 prikazuje potrebnu opremu pri EIS mjerenju.



Slika 20. Prikaz korištene elektrokemijske ćelije.

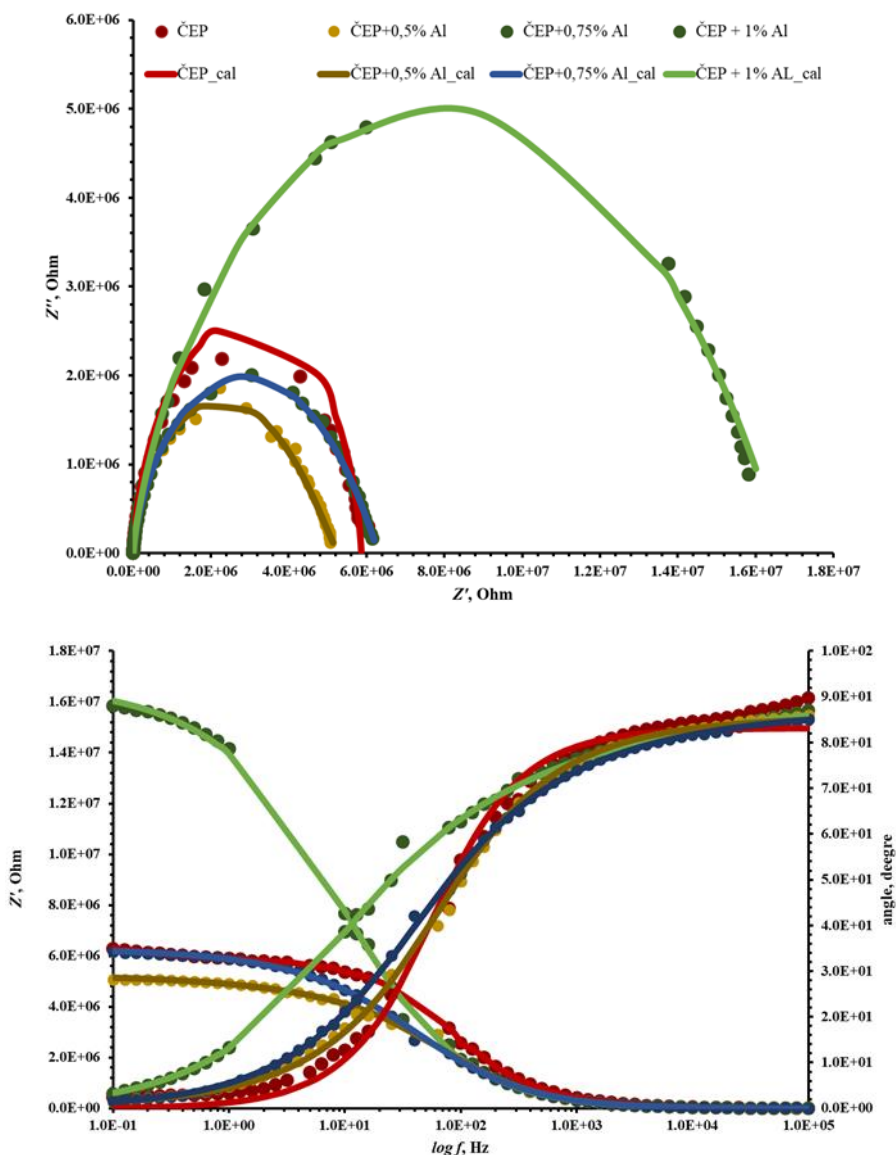
Rezultati EIS mjerenja koja su provedena na čistoj epoksidnoj prevlaci, te na epoksidnim prevlakama koje sadrže 0,5, 0,75 i 1% nanočestica aluminijskih prikazani su kroz Nyquistov i Bodeov dijagram (slika 21 a i b).



Slika 21. Prikaz (a) Nyquistovog i (b) Bodeovog dijagram za čistu epoksidnu prevlaku, te za epoksidnu prevlaku koja sadrži 0,5%, 0,75% i 1% nanočestica aluminijskih nakon 24 sati izloženosti u 3,5% otopini NaCl-a.

Rezultati impedancijskih vrijednosti za epoksidnu prevlaku i uzorke nanokompozita s različitim koncentracijama Al NČ (0,50, 0,75, 1%) prikazani su u Nyquist i Bode dijagramima (Slika 21 a,b). Mjerenje je obavljeno nakon 24 sati izloženosti u 3,5% otopini NaCl. Iz rezultata možemo

vidjeti da dolazi do povećanja impedancijskih vrijednosti s dodatkom nanočestica aluminija. Najveći porast vidljiv je kod dodatka 1% Al NČ. Mjerenja su provedena i nakon 7 dana izloženosti u 3,5% NaCl otopini, te su rezultati prikazani na sljedećoj slici (Slika 22).

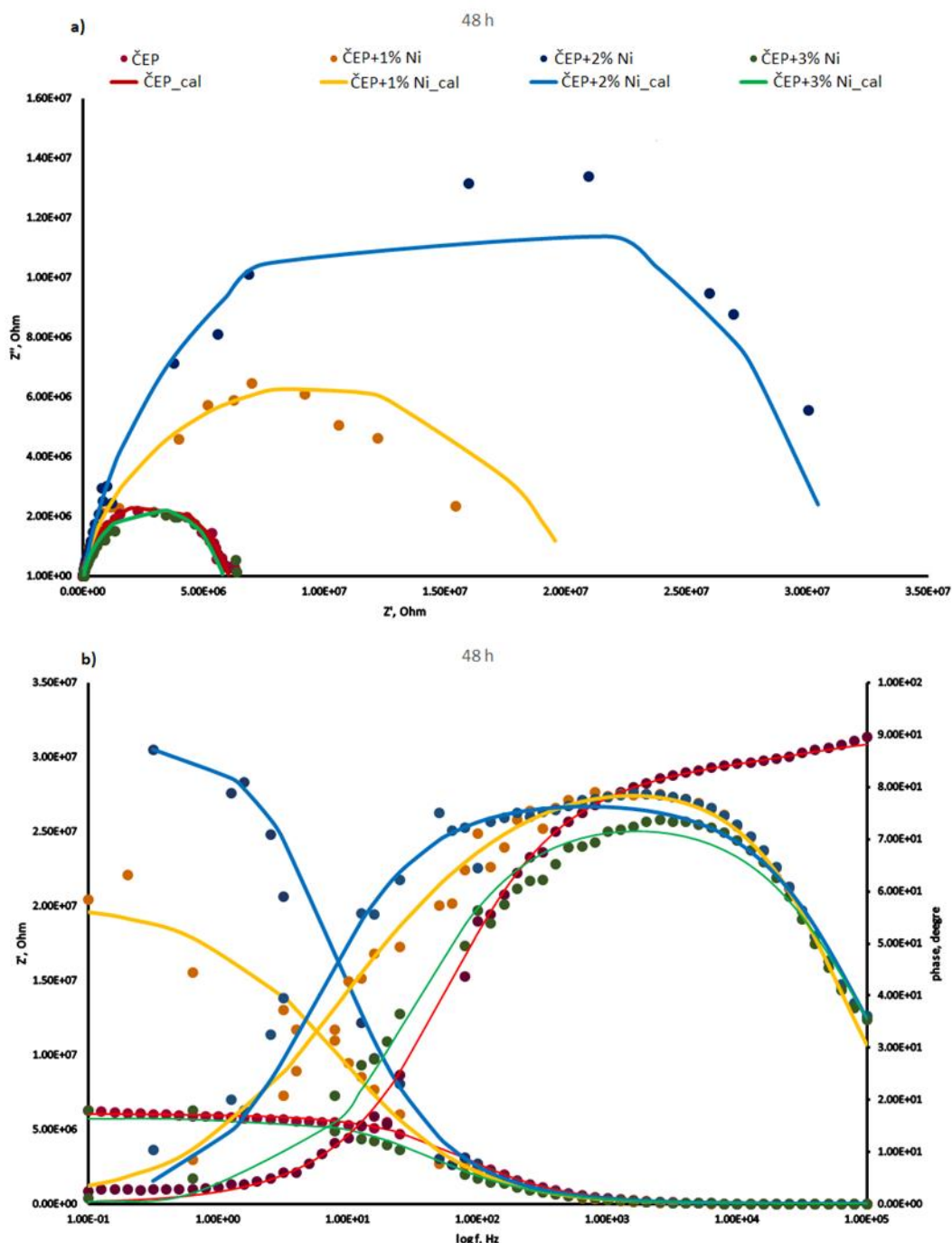


Slika 22. Prikaz (a) Nyquistovog i (b) Bodeovog dijagrama za čistu epoksidnu prevlaku, te za epoksidnu prevlaku koja sadrži 0,5%, 0,75% i 1% nanočestica aluminija nakon 7 dana izloženosti u 3,5% otopini NaCl-a.

Slika 22. pokazuje Nyquistovom i Bodeovom dijagramu za nanokompozitne sustave koji sadrže različite udjele nanočestica aluminija. Tokom 7 dana izloženosti u 3,5% NaCl otopini impedancijske vrijednosti za uzorke koji sadrže 0,5% i 0,75% Al NČ se smanjuju, dok sustav s 1% Al NČ pokazuje porast. Velike vrijednosti otpora za uzorak 1% Al NČ potvrđene su Bodeovim faznim kutom na slici 22b. Razlog povećanja impedancijskih vrijednosti mogao bi biti u većoj količini Al NČ u epoksidnoj prevlaci koje imaju sposobnost oksidacije. Oksidacijski

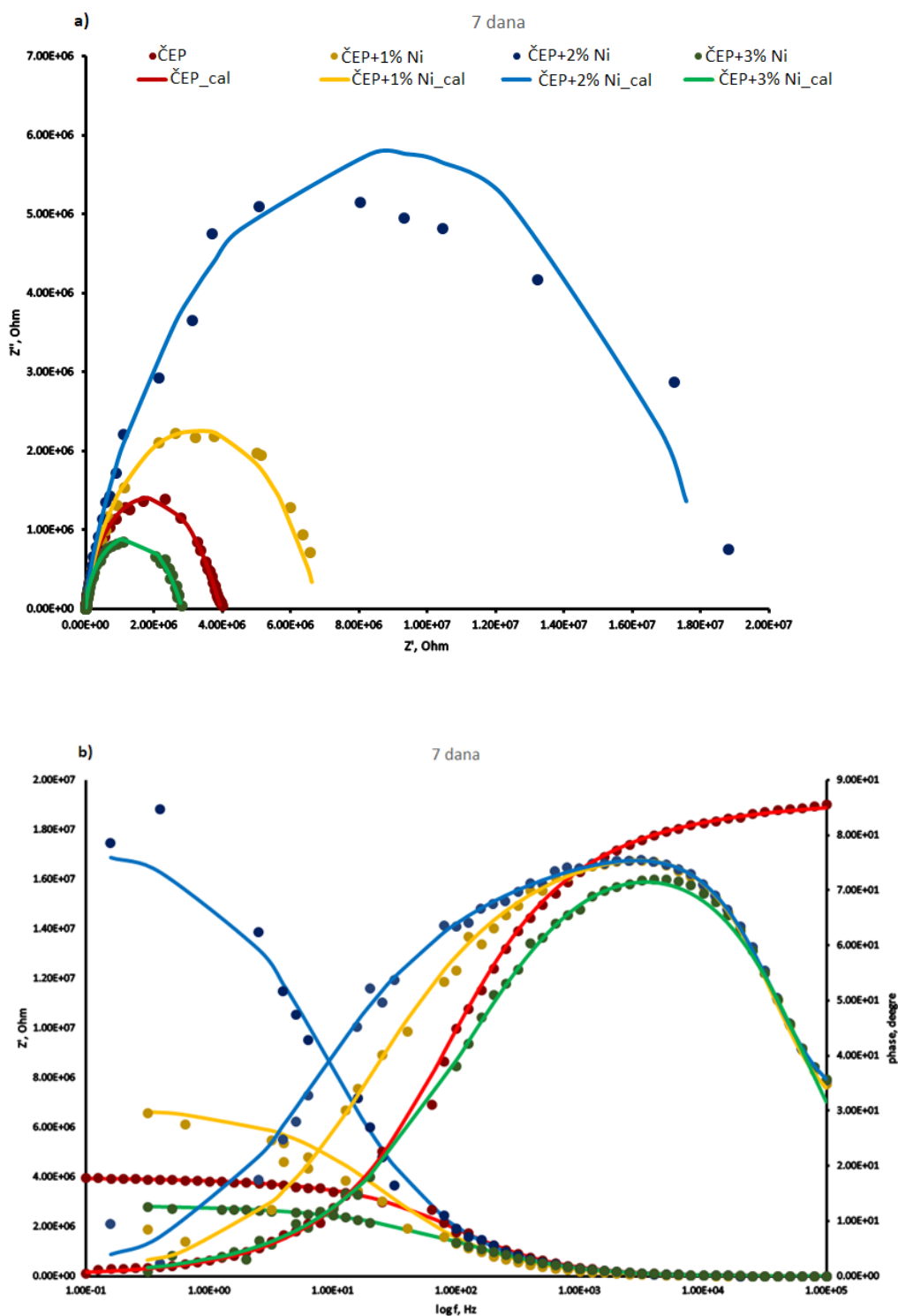
produkti koji nastaju na nanočestici mogu zatvoriti mikropore i mikropukotine koje su nastale u epoksidnoj prevlaci tokom izloženosti u agresivnoj 3,5% NaCl otopini.

Rezultati EIS mjerenja koja su provedena na čistoj epoksidnoj prevlaci, te na epoksidnim prevlakama koje sadrže 1%, 2% i 3% nanočestica nikla prikazani su kroz Nyquistov i Bodeov dijagram (slika 23 a i b).



Slika 23. Prikaz (a) Nyquistovog i (b) Bodeovog dijagram za čistu epoksidnu prevlaku, te za epoksidnu prevlaku koja sadrži 1,2 i 3% nanočestica nikla nakon 24 sati izloženosti u 3,5% otopini NaCl-a.

Slika 23. pokazuje Nyquistovom i Bodeovom dijagramu za nanokompozitne sustave koji sadrže različite udjele nanočestica nikla tijekom 24 sata izloženosti u 3,5% NaCl otopini. Prevlaka sa 1% nanočestica nikla pokazuje veći otpor od čistog epoksidnog premaza, dok dodatak od 3% nikla pokazuje manji otpor od čistog epoksidnog premaza. Nanočestice zbog svoje male dimenzije su vrlo reaktivne što im omogućuje da vrlo lako međusobno reagiraju. Kada međusobno dođu u kontakt počinju formirati veće nakupine (aglomerate). Nastali aglomerati neće moći dati korozijsku postojanost kao nanočestice, te bi ovo mogao biti razlog smanjenja otpornosti. Najveći otpor pokazuje premaz sa dodatkom 2% nanočestica nikla. Mjerenja su provedena i nakon 7 dana izloženosti u 3,5% NaCl otopini, te su rezultati prikazani na sljedećoj slici (Slika 24).



Slika 24. Prikaz (a) Nyquistovog i (b) Bodeovog dijagram za čistu epoksidnu prevlaku, te za epoksidnu prevlaku koja sadrži 1,2 i 3% nanočestica nikla nakon 7 dana izloženosti u 3,5% otopini NaCl-a.

Nanokompozitni sustavi s Ni NČ nakon 7 dana izloženosti u 3,5% NaCl otopini pokazuju vrlo slične impedancijske otpore kao i nakon 24 sata izloženosti u istom korozivnom mediju. Uzorak koji sadrži 2% Ni NČ u epoksidnoj prevlaci zadržao je svoju stabilnost i pokazuje najbolji korozijski otpor. U tablici 11 sumarno su prikazani otpori svih uzoraka nakon 24 sata i 7 dana izloženosti u 3,5% NaCl otopini.

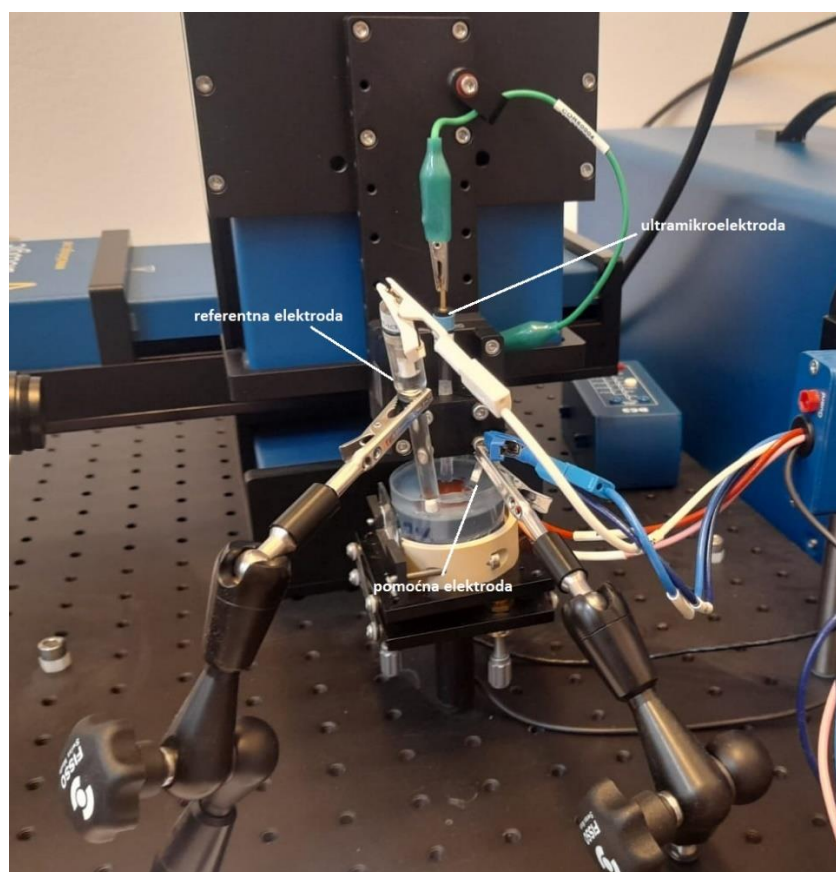
Tablica 11. Prikaz rezultata impedancijskih vrijednosti za nanokompozitne uzorke dobivene preko ekvivalentnog električnog kruga.

uzorci	24 h	7 dana
	R_p , Ohm	R_p , Ohm
ČEP	$6,03 \cdot 10^6$	$3,95 \cdot 10^6$
ČEP+0,5% Al	$1,80 \cdot 10^9$	$5,09 \cdot 10^6$
ČEP+0,75% Al	$1,30 \cdot 10^9$	$6,30 \cdot 10^6$
ČEP+1% Al	$1,86 \cdot 10^{10}$	$1,67 \cdot 10^7$
ČEP+1% Ni	$1,96 \cdot 10^7$	$6,64 \cdot 10^6$
ČEP+2% Ni	$3,05 \cdot 10^7$	$1,70 \cdot 10^7$
ČEP+3% Ni	$5,76 \cdot 10^6$	$2,79 \cdot 10^6$

Prema tablici 11 vidljivo je da na početku izlaganja u korozivnom mediju nanokompozitni sustav koji sadrži nanočestice aluminija pokazuje puno veće impedancijske otpore. Daljnjim izlaganjem u 3,5% NaCl otopini, impedancijski otpori nanokompozitnih prevlaka s aluminijevim nanočesticama naglo opadaju. U ovim sustavima najbolju korozijsku otpornost pokazuje epoksidna prevlaka s 1% Al NČ. Sustavi u kojima su ugrađene Ni NČ nakon 24 sata i 7 dana izloženosti u korozivnom mediju pokazuju podjednake vrijednosti. Najbolju korozijsku otpornost pokazao je nanokompozitni sustav s 2% Ni NČ koja je ujedno vrlo slične vrijednosti koju je pokazao nanokompozitni sustav s 1% Al NČ nakon 7 dana izloženosti u 3,5% NaCl otopini.

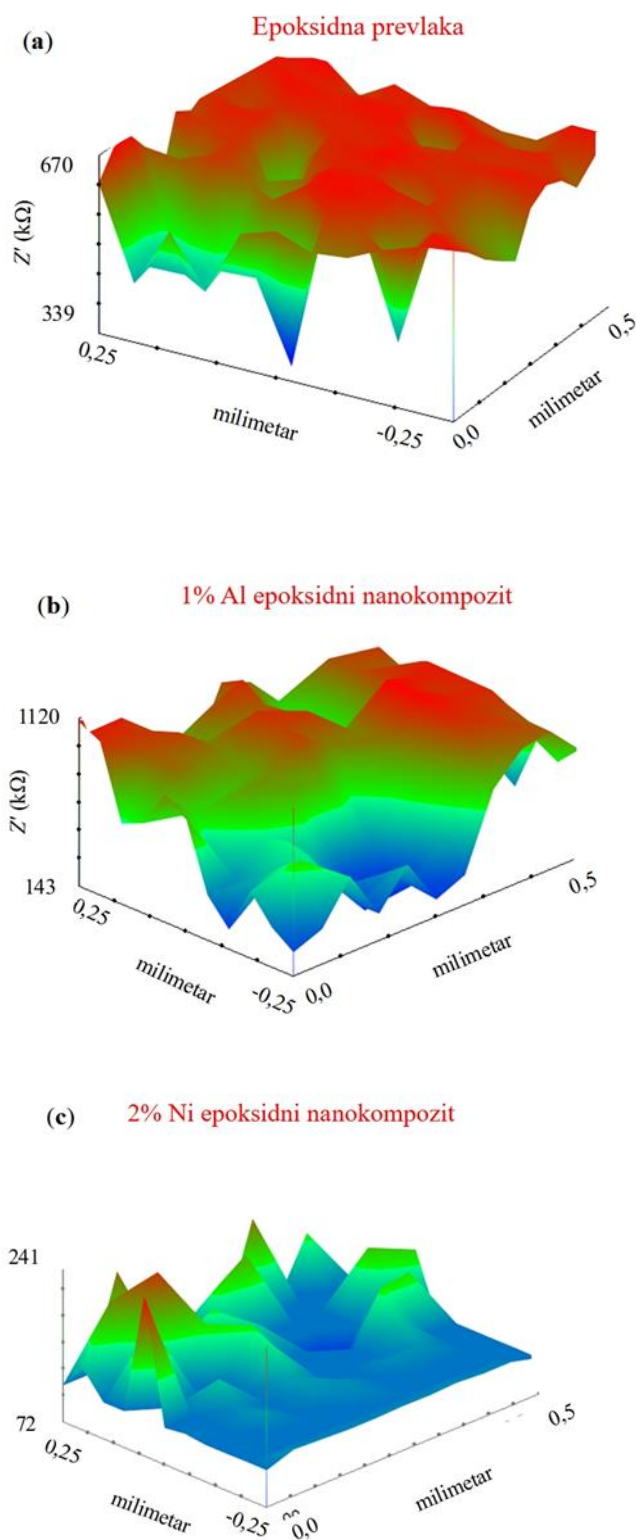
6.8.2. Pretražna elektrokemijska mikroskopija

Pretražna elektrokemijska mikroskopija (SECM) temelji se na elektrokemijskoj aktivnosti između ultramikroelektrode i površine uzorka. Rezultat njihove interakcije je topografska slika uzorka na zadanoj veličini površine u vodenom mediju. U ovom diplomskom radu korištena je ic-ac SECM (eng. intermittent contact – alternating current – Scanning ElectroChemical Microscopy) metoda kako bi se procijenio utjecaj nanočestica Al i Ni unutar epoksidne prevlake. Tijekom ispitivanja uzorci su bili izloženi u vodovodnoj vodi pri sobnoj temperaturi. Površina skeniranja u x i y smjeru iznosila je 0,5 mm. Elektrokemijska ćelija sastoji se od tri elektrode od kojih su: ultramikroelektroda (UME), referentna elektroda (Ag/AgCl) i pomoćna elektroda (Pt mrežica). Za interpretaciju podataka korišten je softver 3D Iso Plot. Na slici 25 prikazana je elektrokemijska ćelija za ispitivanje topografije uzorka pomoću ic-ac SECM metode.



Slika 25. Prikaz elektrokemijske ćelije za ispitivanje topografije uzorka pomoću ic-ac SECM metode.

Sva mjerenja provedena su na uzorcima čiste epoksidne prevlake i na epoksidnim prevlakama koje su modificirane s 1% Al NČ i 2% Ni NČ. Rezultati dobivenih topografskih slika prikazani su na slici 26.



Slika 26. Prikaz distribucije impedancijskih vrijednosti za uzorke (a) čista epoksidna prevlaka, (b) epoksidna prevlaka s 1% Al NČ i (c) epoksidna prevlaka s 2% Ni NČ dobiveni mjerenjem u vodovodnoj vodi pomoći ic-ac SECM metode.

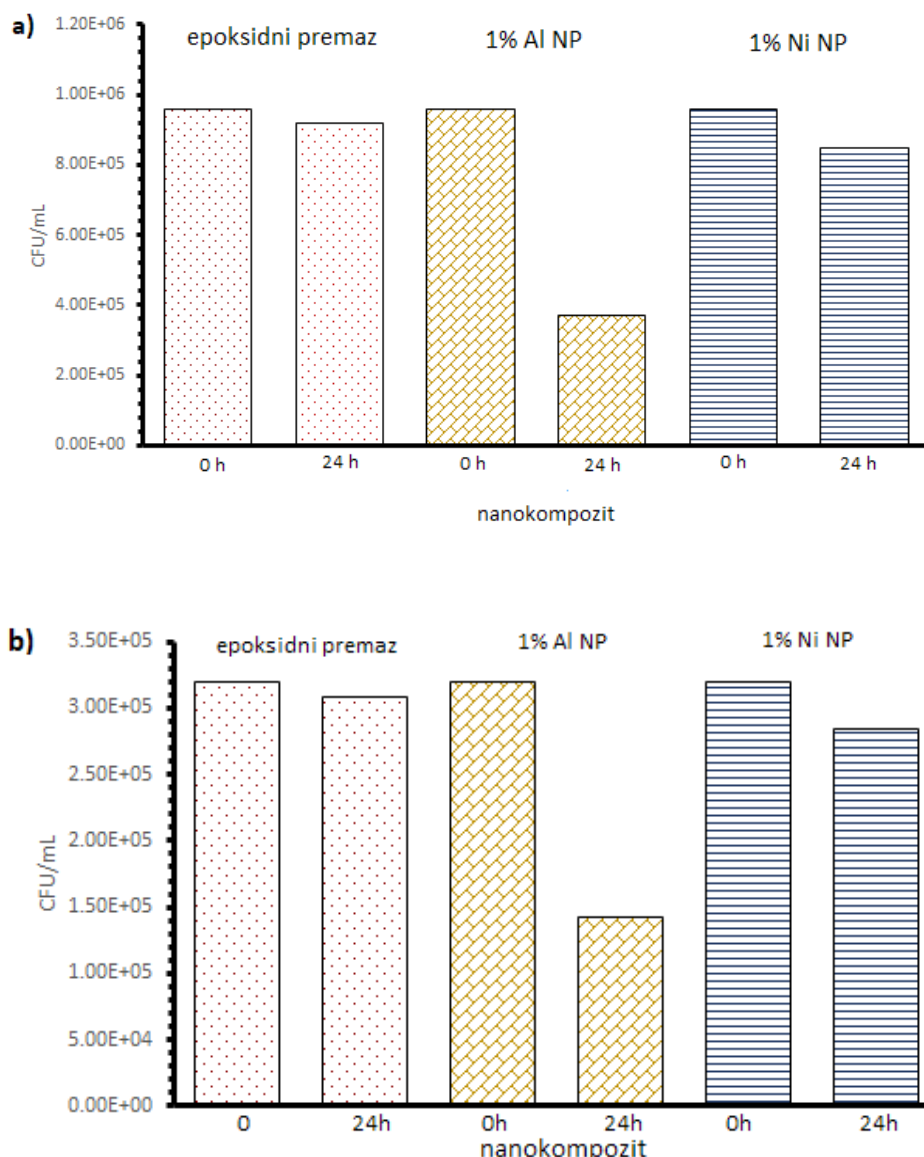
Prema slici 26. vidljivo je da epoksidna prevlaka s 1% Al NČ pokazuje najveći otpor, tj. najbolju korozijsku otpornost u usporedbi s nemodificiranom epoksidnom prevlakom i epoksidnom prevlakom s 2% Ni NČ. U ovom mjerenju niklov nanokompozitni sustav pokazao je vrlo male impedancijske vrijednosti. Razlog ovakvih vrijednosti mogao bi biti u lošoj disperziji nanočestica nikla unutar epoksidne prevlake. Nanočestice nikla imaju veću molarnu masu od nanočestica aluminijske pa su sklonije bržem taloženju. Prema tome možemo pretpostaviti da nanočestice nikla nisu ravnomjerno raspoređene i da na samoj površini prevlake njihova količina je manja nego u unutrašnjosti.

6.9. Postupak antibakterijskog djelovanja nanokompozitne prevlake

Antibakterijsko djelovanje nanočestica Ni i Al ispitano je na sojeve bakterija *P. aeruginosa* i *B. subtilis*. Na slici 27 prikazano je antibakterijsko djelovanje epoksidnog premaza i nanokompozita protiv *P. aeruginosa* i *B. subtilis* nakon 24 sata izlaganja. U tablici 12 prikazano je smanjenje antibakterijskog djelovanja.

Tablica 12. Prosječne vrijednosti bakterijske redukcije epoksi premaza, 1% Al NP i 1% Ni NP u nanokompozitu protiv *P. aeruginosa* i *B. subtilis* nakon 24 h.

	epoksidni premaz	1% Al	1% Ni
<i>P. aeruginosa</i>	9.20	3.73±0.59	8.35±0.09
<i>B. subtilis</i>	3.08±0.03	1.47±0.52	2.81±0.09



Slika 27. Antibakterijsko djelovanje epoksidnog premaza i 1% Al i 1% Ni epoksidnog nanokompozita na (a) *P. aeruginosa* i (b) *B. subtilis* tijekom 24 h [31].

Na temelju dobivenih podataka proizlazi da nanokompozitna prevlaka s 1% Al NČ pokazuje najmanju koncentraciju preživjelih bakterija iz čega zaključujemo da nanočestice aluminija toksično djelovale na *P. aeruginosa* i *B. subtilis*.

Pregledom literature može se uvidjeti da mehanizam djelovanja nanočestica na bakterije, tj. iona Al^{3+} još nije u potpunosti razjašnjen. Nanočestice imaju sposobnost prodiranja u bakterijsku stanicu jer dolazi do snažnog elektrostatskog privlačenja između pozitivno nabijenih iona i negativno nabijene površine bakterijske stanice. Unutar bakterijske stanice ioni

moгу deaktivirati respiratorne enzime, potaknuti nastanak reaktivnih vrsta kisika, prekinuti proizvodnju ATP-a (adenozin trifosfata), te na kraju izazvati staničnu smrt.

6.10. Analiza eksperimentalnog dijela

Debljina prevlaka ostaje ista dodatkom nanočestica iz čega proizlazi da čestice zbog svojih malih dimenzija nemaju utjecaja na debljinu prevlake. Također, dodatkom različitih koncentracija nanočestica aluminijska i nikla dolazi do neznatne promijene u tvrdoći, jedino mala promjena dolazi kod uzorka s 3% Ni NČ. Budući da nanočestice nikla pri većoj koncentraciji stvaraju aglomerate te prevlaka gubi svoja svojstva ujedno predstavlja jedan od mogućih razloga gubitka tvrdoće.

Bolju sposobnost prijanjanja imaju prevlake s nanočesticama aluminijska u odnosu na prevlake s nanočesticama nikla. Nadalje, dodatkom aluminijskih i niklenih nanočestica dolazi do promijene boje te se ona događa jednakim intenzitetom.

Nakon 24 sata izloženosti u 3,5% otopini NaCl-a, epoksidne prevlake s dodatkom nanočestica aluminijska povećavaju impedancijske vrijednosti, te najveći otpor pokazuje epoksidna prevlaka s 1% Al NČ, dok kod izloženosti od 7 dana za uzorke s 0,5% i 0,75% vrijednosti otpora se smanjuju, a kod uzorka s 1% Al NČ se povećavaju. Uzrok povećanju impedancijskih vrijednosti može biti u velikoj količini Al NČ u epoksidnoj prevlaci koje imaju sposobnost oksidacije, i mogu zatvoriti mikropore i mikropukotine koje nastaju u epoksidnoj prevlaci tokom izloženosti agresivnoj otopini.

Kod prevlaka s različitim udjelima nanočestica nikla, tokom izloženosti od 24 sata najveći otpor pokazuje prevlaka s 2% Ni NČ, dok dodatak od 1% Ni NČ pokazuje veći otpor od čistog epoksidnog premaza, a dodatak od 3% Ni NČ pokazuje manji otpor od čistog epoksidnog premaza. Jedan od mogućih uzroka smanjenja otpornosti može se dogoditi zbog male dimenzije i velike reaktivnosti nanočestica. Isto tako, nanočestice zbog međusobne interakcije mogu formirati aglomerate koji ne daju dobru korozivnu otpornost kao sama nanočestica. Također, nakon 7 dana izloženosti korozivnoj otopini rezultati su slični kao i nakon 24 sata, uzorak s 2% Ni NČ postiže najbolji korozivni otpor.

Rezultati dobiveni pretražnom elektrokemijskom mikroskopijom pokazuju da epoksidna prevlaka s 1% Al NČ pokazuje najveći otpor u odnosu na nemođificiranu epoksidnu prevlaku i epoksidnu prevlaku s 2% Ni NČ. Epoksidna prevlaka s 2% Ni NČ pokazala je najlošije impedancijske vrijednosti. Budući da nanočestice nikla imaju lošu disperziju unutar epoksidne prevlake to predstavlja jedan od mogućih razloga loših rezultata.

Mikrobiološkim ispitivanjem utvrđeno je da nanokompozitna prevlaka s 1% Al NČ pokazuje najmanju koncentraciju preživjelih bakterija, iz toga proizlazi da nanočestice aluminija toksično djeluju na *P.aeuruginosu* i *B. subtilis*.

7. ZAKLJUČAK

Sve većom primjenom lijevanog željeza u sustavima cjevovoda potrebna je i njegova dobra zaštita od različitih korozivskih djelovanja. Kao sustavi zaštite koriste se razni organski premazi koji se modificiraju dodatkom različitih vrsta punila, aditiva, pigmenta. U današnje vrijeme znanstvenici sve više u uporabu uzimaju različite vrste nanočestica koje uvelike poboljšavaju mehanička, antikorozivna i antimikrobna svojstva premaza. Dodatkom nanočestica u polimerni materijal stvara se nanokompozit koji se sastoji od najmanje dvije faze. S obzirom da nanočestice imaju veliku specifičnu površinu, samo mali dodatak čestica u premaze uvelike poboljšava barijerna svojstva premaza.

Kroz eksperimentalni dio rada ispitano je djelovanje Al i Ni NČ u epoksidnom premazu. Prvo su ispitana fizikalna svojstva prevlaka, gdje se pokazalo kako čestice nemaju velikog utjecaja na debljinu i tvrdoću same prevlake. Nadalje, elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom utvrđeno je kako najbolji korozivski otpor u sustavima s nanočesticama aluminijska pruža uzorak s dodatkom od 1% Al NČ, a u sustavima s nanočesticama nikla uzorak s 2% Ni NČ pruža najbolji otpor. Kod pretražne elektrokemijske mikroskopije utvrđeno je da uzorak s 1% Al NČ ima najveći otpor. Na samom kraju eksperimentalnog dijela rada dan je literaturni pregled antimikrobnog testa, gdje je na istim tim uzorcima ispitano djelovanje nanokompozitnih epoksidnih prevlaka prema bakterijama *P.aeruginosa* i *B. subtilis*. Ispitivanja su pokazala kako uzorak s 1% Al NČ ima najmanju koncentraciju preživjelih bakterija. Pregledom svih rezultata najbolja antikorozivna svojstva pruža epoksidni premaz s dodatkom od 1% aluminijskih nanočestica.

Ovaj rad je dio projekta „Razvoj sustava antikorozivne zaštite za višenamjensku uporabu cijevi“ (referentni broj: KK.01.1.1.07.0045) koji financira Europski fond za regionalni razvoj.

LITERATURA

- [1] M. Samardžija, V. Alar, I. Stojanović, V. Špada, *Corrosion Behaviour of an Epoxy Resin Reinforced with Aluminium Nanoparticles*, Zagreb, 2022.
- [2] Angus, H. T., *Cast Iron: Physical and Engineering Properties*, 1976., London
- [3] Stefanescu D.M., *ASM Handbook, Volume 1A, Cast Iron Science and Technology*, United States of America, 2017.
- [4] Davis J. R., *Metals Handbook, Desk Edition*, Ohio, 1998.
- [5] <https://proizvodno-strojarstvo.blogspot.com/2011/07/sivi-lijev.html> (Pristup: 1.10.2023.)
- [6] <http://www.iron-foundry.com/grey-cast-iron-properties.html> (Pristup: 1.10.2023.)
- [7] <https://www.engineeringchoice.com/what-is-cast-iron/> (Pristup: 1.10.2023.)
- [8] <https://material-properties.org/what-is-gray-iron-gray-cast-iron-definition/>
(Pristup: 3.10.2023.)
- [9] <https://www.ispatguru.com/gray-iron/> (Pristup: 3.10.2023.)
- [10] <https://www.ispatguru.com/corrosion-of-cast-irons/> (Pristup: 3.10.2023.)
- [11] K. Yildizli, M.B. Karamis, F. Nair, *Erosion mechanisms of nodular and gray cast irons at different impact angle*, Kayseri, 2006.
- [12] E. Weidmann, A. Guesnier, *Metallographic preparation of Cast iron*, Struers A/S, Kopenhagen, Danska, 2019.
- [13] Perez N., *Electrochemistry and Corrosion Science*, Boston, 2004.
- [14] <https://www.rosengroup.com/global/solutions/services/pipelinecorrosion.html#externalcorrosion> (Pristup: 5.10.2023.)
- [15] <https://www.corrosionpedia.com/21-types-of-pipe-corrosion-failure/2/1484>
(Pristup: 5.10.2023.)
- [16] <https://www.corrosionpedia.com/an-intro-to-pipeline-corrosion-and-coatings/2/1383>
(Pristup: 5.10.2023.)
- [17] <https://www.carboline.com/solution-spot/posts/understanding-corrosion-water-wastewater-environment/> (Pristup: 10.10.2023.)
- [18] Stansbury E.E., Buchanan R.A., *Fundamentals of Electrochemical Corrosion*, Ohio, 2000.
- [19] Javaherdashti R., *Microbiologically Influenced Corrosion*, Perth, 2017.
- [20] R. Logan, M. J. Mulheron, D. A. Jesson, P. A. Smith, T. S. Evans, N. Clay-Michael, J. T. Whiter, *Graphitic corrosion of a cast iron trunk main: implications for asset management*, UK, 2014.

- [21] A. K. Ibraheem, *Microbiologically Induced Corrosion*, Macclesfield, 2011.
- [22] J. Kadukova, P. Pristas, *Biocorrosion—Microbial Action*, Košice, 2017.
- [23] Roberge P. R., *Handbook of Corrosion Engineering*, United States of America, 2000.
- [24] Natarajan, K.A., *Biotechnology of Metals*, India, 2018.
- [25] I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović, V. Alar, *Mehanizmi zaštite od korozije*, skripta, Zagreb, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2012.
- [26] I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović, V. Alar, *Teorijske osnove korozijskih procesa i metode zaštite*, autorizirana predavanja, Zagreb, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2011.
- [27] <https://www.corrosionpedia.com/definition/463/epoxy-coatin> (Pristup: 15.10.2023.)
- [28] J.L.Massingilljr, R.S.Bauer, *Epoxy resins*, Coatings Research Institute, Eastern Michigan University, 2000.
- [29] F.Jin a, X.Li, S.Park, *Synthesis and application of epoxy resins*, Kina, 2015.
- [30] <https://coatings.specialchem.com/tech-library/article/epoxy-hardener-selection> (Pristup: 16.10.2023.)
- [31] M. Samradžija, I. Stojanović, M. Vuković Domanovac, V. Alar, *Modification with Metal Nanoparticles to Improve the Anticorrosion, Migration, and Antibacterial Properties*, Zagreb, 2023.
- [32] M. Ramezanzadeh, B. Ramezanzadeh, M. G. Sari, M. R. Saeb, *Corrosion resistance of epoxy coating on mild steel through polyamidoamine dendrimer-covalently functionalized graphene oxide nanosheets*, Tehran, 2019.
- [33] <https://www.britannica.com/science/nickel-chemical-element> (Pristup: 20.10.2023)
- [34] <https://geologyscience.com/ore-minerals/nickel-ore/> (Pristup: 20.10.2023.)
- [35] M. J. Cruz, I. V. Makarova, D. S. Kharitonov, I.Dobryde, A. A. Chernik, M. Grageda, S. Ushak, *Corrosion properties of nickel coatings obtained from aqueous and nonaqueous electrolytes*, 2019.
- [36] <https://www.rsc.org/periodic-table/element/13/aluminium> (Pristup: 20.10.2023.)
- [37] <https://www.xometry.com/resources/materials/what-is-aluminum/> (Pristup: 22.10.2023.)
- [38] <https://www.britannica.com/science/aluminum> (Pristup: 22.10.2023.)
- [39] S. Wang, J. Zhang, O. Gharbi , V. Vivier , M. Gao, M. E. Orazem, *Electrochemical impedance spectroscopy*, Florida , 2021.

PRILOZI

I. CD-R disc