

# Elektrokemijska ocjena degradiranih industrijskih premaza za zaštitu čeličnih konstrukcija

---

**Bakula, David**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2022**

*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:149:814343>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-18**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

David Bakula

**Elektrokemijska ocjena degradiranih industrijskih premaza za  
zaštitu čeličnih konstrukcija**

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, studeni 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

David Bakula

**Elektrokemijska ocjena degradiranih industrijskih premaza za  
zaštitu čeličnih konstrukcija**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: rof. dr. sc. Sanja Martinez

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Sanja Martinez

doc. dr. sc. Jozefina Katić

prof. dr. sc. Igor Sutlović

Zagreb, studeni 2022.

*Hvala svima!*

## Sažetak

Kako bi zaštitili metal od vanjskih utjecaja i pojave korozije jedna od metoda na koju se inženjeri pouzdano oslanjaju je upotreba zaštitnih premaza, najčešće organskog podrijetla. Zavisno o uvjetima kojima je metal izložen prilagođavaju se karakteristike premaza, njihov sastav te način pripreme površine metala za odgovarajući zaštitni sustav. U ovom radu okarakteriziran je izgled te ispitana učinkovitost premaza protiv korozije na čeličnim uzorcima koji su izlagani i neizlagani korozivnim uvjetima u primorskoj atmosferi kako bi se usporedila ispitivana svojstva u odnosu na stupanj degradacije. Korišteni sustavi zaštite sastojali su se od primera bogatih cinkom, kombinacije primera i epoksidnog premaza te kombinacije primera, epoksida i poliuretanskog premaza, dok je njihov točan kemijski sastav nepoznat.

Provedena je elektrokemijska ocjena uzoraka pomoću elektrokemijskih mjerenja impedancije (EIS metoda), mjerenja svojstava samog premaza (debljina, sjaj i boja) te svojstvo adhezije između premaza i izlaganih uzoraka (pull-off test).

Obrađeni rezultati mjerenja ukazuju nam na bolju učinkovitost složenjih i višeslojnih sustava premaza koji pokazuju dobre rezultate na svakom od ispitivanja. Daljnja istraživanja u ovom području trebala bi se temeljiti na optimiziranju sustava višeslojnih organskih premaza kako bi se smanjila debljina potrebna za potpunu zaštitu radi veće ekonomičnosti, ali uz očuvanje kvalitete zaštitnog sustava.

## **Abstract**

In order to protect metal from external influences and corrosion, one of the methods frequently relied upon by engineers is the use of protective coatings, most commonly of organic origin. Depending on which conditions the metal has been exposed to, the characteristics of the coating, such as their composition or the preparation of metal surface, must be adjusted as well. This research contains the characterization of coatings' appearance and testing of coatings' anti-corrosion efficiency. Samples have both been exposed and unexposed to corrosive conditions in coastal atmosphere in order to compare the properties in question to the degree of degradation. The used systems of protection contained zinc-rich primers, combination of primers and epoxy coating, and combination of both a primer and epoxy coating with polyurethane coating. Their exact chemical composition remains unknown.

The assess of the samples' quality was conducted by electrochemical impedance measurement (EIS method), coating properties measurements (thickness, gloss and color), and the measurement of adhesion between the coating and metal substrate (pull-off test).

The results indicate better efficiency of the more complex and multilayered coating systems that show superior results in every of the measurements. Further research in this area ought to be focused on optimizing multilayered systems of protection in order to decrease the thickness of the coating for economic reasons, all while maintaining the quality of the protective system.

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Korozija .....	2
2.2. Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije .....	4
2.2.1. Teorijska osnova EIS tehnike .....	5
2.2.2. Prikaz podataka .....	10
2.2.3. Uzroci smetnji i šumova pri EIS mjerenju .....	12
2.3. Premazi .....	12
2.3.1. Mehanizmi zaštite od korozije premazom .....	13
2.3.2. Adhezija .....	17
2.3.2.1. Adhezijske sile .....	17
2.3.3. Degradacija premaza uzrokovana korozijom .....	19
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	20
3.1. Mjerenje EIS tehnikom .....	21
3.1.1. Mjerenja u spektru frekvencija .....	23
3.1.2. Single point mjerenja .....	23
3.2. Mjerenje debljine premaza .....	24
3.3. Mjerenje sjaja premaza .....	24
3.4. Mjerenje boje premaza .....	25
3.5. Pull-off test .....	25
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	27
4.1. Rezultati EIS tehnike .....	27
4.2. Rezultati mjerenja debljine premaza .....	29
4.3. Rezultati mjerenja sjaja premaza .....	30
4.4. Rezultati mjerenja boje premaza .....	31
4.5. Rezultati pull-off testa .....	33
5. ZAKLJUČAK .....	37
6. REFERENCE .....	38

## 1. UVOD

Nakon što su bakar i bronca odigrali svoju, relativno kratku ulogu u povijesti kao najkorišteniji metal ljudske rase, otkrićem željeza – a poslije i čelika, počeo je nezaustavljivi razvitak tog materijala koji do danas nije prestao. Željezo, iako veoma rasprostranjen metal, rijetko se zbog svoje reaktivnosti pojavljuje u čistom obliku, a većinom u metalnim rudama. Čak i nakon izdvajanja elementarnog željeza iz njegovih spojeva, teško ga je zadržati u tako čistom obliku zbog energetski povoljne tendencije stvaranja oksidnih produkata pod djelovanjem pojave koja se naziva korozijom. Kako bi se spriječilo nenamjerno propadanje svojstava željeza kao materijala uslijed stvaranja oksidnih produkata te usporili proces korozije, legiranjem željeza sa ugljikom (a kasnije i drugim metalima) nastao je čelik. Ubrzani porast u raznovrsnosti primjene čelika zavisno o tome koji se legirni elementi, uz ugljik, dodaju u željezo doveo je do nevjerojatnih napredaka u čovječanstvu, bilo to kroz oruđa, oružja, arhitekturu ili umjetnost. Osim pripreme nehrđajućih čelika, česta je uporaba raznih, najčešće organskih premaza koji štite površinu čelika od korozije. Njihova primjena, raznovrsnost, učinkovitost i dugotrajnost i dalje su predmet istraživanja i unaprjeđivanja znanstvenika diljem svijeta. Ovaj rad bavit će se utjecajem vremena, odnosno stupnja degradacije na učinkovitost zaštitnih premaza na čeliku korištenom u konstrukcijske svrhe.



## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Korozija

Korozija je spontani proces propadanja materijala, najčešće metala, zbog fizikalno-kemijskih utjecaja okoline. Budući da se većina metala dobiva obradom ruda, te povišenjem samog sustava na više energetske nivoe, intuitivno je za očekivati da će metali nužno težiti ka smanjenu ukupne energije, što čine reakcijama sa okolinom (oksidacija, redukcija). Time se, u nekim slučajevima više, u nekima manje, smanjuju mehanička, uporabna, a u konačnici i estetska svojstva materijala. [1]

Koroziju dijelimo prema:

- Mehanizmu djelovanja
- Izgledu korozijskog djelovanja
- Korozivnim sredinama [1]

Promatramo li sami proces korozije kao kemijsku reakciju i proučimo način (mehanizam) na koji se ona odvija, koroziju dijelimo na kemijsku i elektrokemijsku.

Kemijska se korozija pokorava zakonima kemijske kinetike heterogenih reakcija. Takve se reakcije odvijaju kada su u kontaktu plin i metal, u odsutnosti vodenog sloja na metalu, i to najčešće pri visokim temperaturama. Reakcijom plina (u većini slučajeva je to kisik) i metala se na površini stvara film korozivskih produkata prema reakciji:



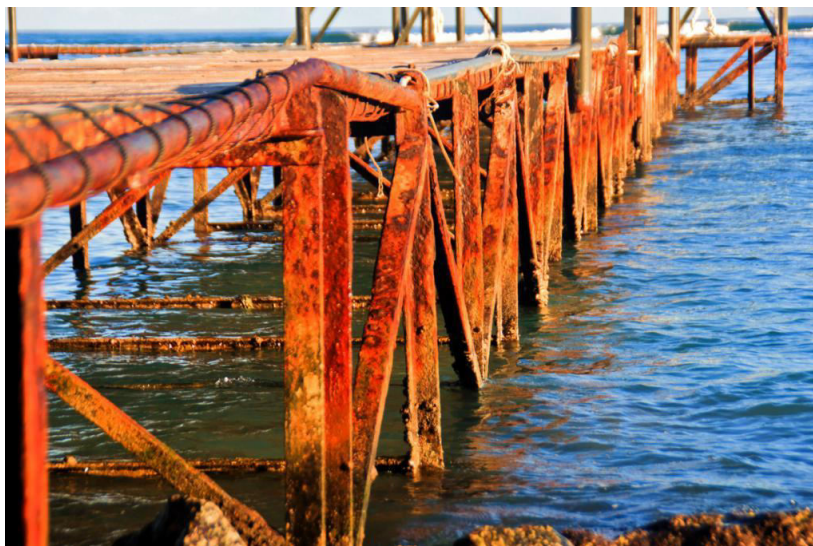
Elektrokemijska se, pak, korozija odvija puno češće zbog sveprisutnosti vode kao elektrolita, i kao takva se vodi zakonima elektrokemijske kinetike. To podrazumijeva da dolazi do reakcija izmjene elektrona između metala (ili dijela metala) koji je anoda i metala (ili dijela metala) koji je katoda, uronjenih u elektrolit. [2]



*Slika 1 Jednolika korozija*

Prema izgledu korozijskih produkata na metalu, koroziju možemo podijeliti na jednoliku, jamičastu, bimetalnu, interkristalnu, transkristalnu koroziju, te koroziju u procjepu. Slika 1 prikazuje slučaj jednolike korozije.[3] Postoje i druge, manje česte vrste korozije koje nastaju pod točno određenim uvjetima, te se nazivaju posebnim vrstama korozije.

Uzevši u obzir položaj metala u različitim sustavima, koroziju možemo podijeliti po idućim sredinama na atmosfersku koroziju, koroziju u tlu, koroziju u elektrolitima, koroziju u moru, koroziju u betonu, koroziju u ljudskom tijelu, koroziju u neektrolitima i koroziju u suhim plinovima. Na slici 2 prikazana je korozija doka u moru i primorskoj atmosferi.[4]



*Slika 2 Korozija u morskoj i primorskoj atmosferi*

Zbog prirode elektrokemijskih reakcija koji dovode do korozije, nude se mnoge elektrokemijske metode mjerenja intenziteta korozije. Razlikujemo tehnike sa istosmjernom (DC-tehnike) strujom, kao što su na primjer metoda linearne polarizacije i metoda Tafelove ekstrapolacije te tehnike sa izmjeničnom (AC-tehnike) strujom kao što je metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije koja se koristila u ovome radu.

## 2.2 Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je analitička, nedestruktivna tehnika koja unazad par desetaka godina pobuđuje interes znanstvenika iz raznih područja znanosti kao što su znanost o materijalima, koroziji, poluvodičima, vodljivim polimerima, keramici, premazima i brojnim drugim. [5] Mjerenja impedancije izmjeničom strujom (AC, engl. Alternating current) primjenjuju se preko dva desetljeća u elektrokemiji i fizici kako bi se istražila električna svojstva vodljivih materijala korištenjem vanjskog električnog impulsa (napon ili struja) kao pokretačke sile. Klasične elektrokemijske tehnike predstavljaju mjerenja struje, električnog naboja ili potencijala elektroda kao funkcije vremena. Nasuprot tome, EIS prikazuje signal kao funkciju frekvencije pri konstantnom potencijalu, te omogućuje analizu podataka na svakoj frekvenciji. [6] Primjenjuje se široki spektar frekvencija, obično od 1 mHz, ili manje, do 1 MHz. [7] EIS tehniku karakterizira upotreba sinusoidalne perturbacije izmjenične električne struje male amplitude kao pokretačke sile, čime se dobiva karakterističan odziv sa sučelja sustava u obliku mjerljivog električkog signala (impedancije i faznog kuta) u primijenjenom frekvencijskom području. Korozija se dugo već prepoznaje kao jedan od najskupljih kamena spoticanja brojnim industrijama i građevinama jer napada čelik - vitalan građevni materijal, a uzrok su kemijske reakcije koje se događaju na sučelju između metala i elektrolita (ili same atmosfere). Takve reakcije uzrokuju prijenos električnog naboja, izmjenu iona difuzijom i time je moguće odrediti mehanizam i vrstu kontrole pod kojom je kinetika korozijske reakcije. [5]

Prednosti ove metode jesu:

- nedestruktivnost, za razliku od nekih DC tehnika, koja je posljedica malenih amplituda pobudnog vala

- preciznost, čak i kod mjerenja na materijalima male električne provodnosti, zbog toga što metoda ne uključuje linearnu promjenu potencijala, za razliku od DC tehnika kod kojih pri kontroli potencijala dolazi do značajnih pogrešaka
- mogućnost proučavanja mehanizma, budući da mjerenja daju dobar uvid u elektrodni kapacitet i kinetiku prijelaza, to jest prijenosa naboja. [8]

### 2.2.1. Teorijska osnova EIS tehnike

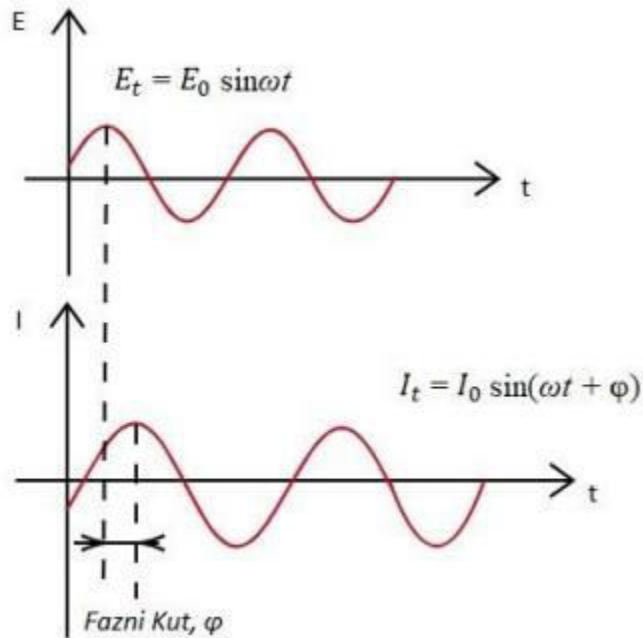
Tehnikama temeljenih na istosmjernoj električnoj struji ukupni otpor može se odrediti pomoću Ohmova zakona. Ohmov zakon povezuje struju  $I$  (A), s naponom  $E$  (V) i otporom  $R$  ( $\Omega$ ) te se matematički definira kao [5, 8, 9, 10]

$$R = E/I \quad (2)$$

Međutim, ovaj je odnos ograničen na jedan element kruga, otpornik. U stvarnom svijetu mnogi sustavi pokazuju mnogo složenije ponašanje, gdje se tada umjesto otpora koristi impedancija  $Z$ . Impedancija je mjera sklonosti kruga da se odupre protoku elektrona kod izmjenične električne struje (AC) zbog prisutnosti otpornika, kondenzatora i zavojnica. Ekvivalentni matematički izraz je [5, 8, 9, 10]

$$Z = E/I \quad (3)$$

Da bismo razumjeli kako teorija podržava EIS tehniku, potrebno je razmotriti dva periodična sinusoidalna vala; jedan je strujni signal ( $I$ ), a drugi je povezan s potencijalnim signalom ( $E$ ). Signali u obliku valova ponašaju kako je prikazano na slici 4, gdje oba vala osciliraju istom frekvencijom i intenzitetom, jer jedan val uzrokuje drugi. Međutim, postoji vremenski pomak između dva vala pod određenim kutom, to se naziva pomak faznog kuta [8] i može varirati od 0 do 90° [5]



Slika 3 Izgled vala struje i potencijala

U slučaju prolaska izmjenične struje kroz čisti otpornik, valovi će biti u fazi, a amplitude će im biti različite. [8]

Signal pobude, izražen kao funkcija vremena, matematički se opisuje [9]:

$$E_t = E_0 \sin \omega t \quad (4)$$

$E_t$  je potencijal u vremenu  $t$ ,  $E_0$  je amplituda signala, a  $\omega$  je radijalna frekvencija. Odnos između radijalne frekvencije  $\omega$  (izražene u radijanima/sekundama) i frekvencije  $f$  (izražene u Hertzima) je [9]:

$$\omega = 2\pi f \quad (5)$$

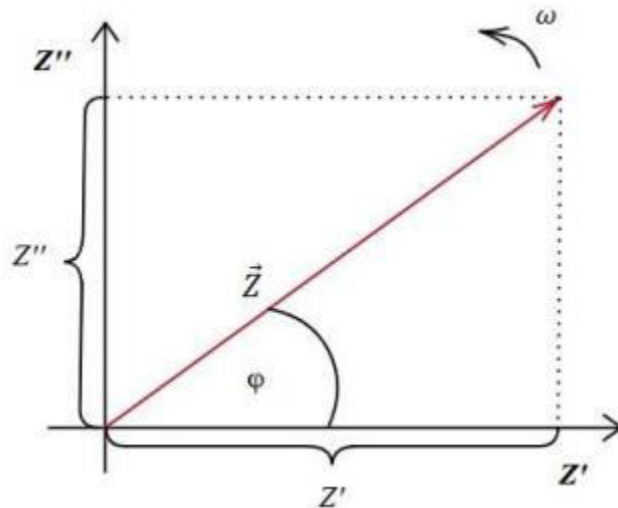
Odzivni signal  $I_t$  je pomaknut u fazi ( $\varphi$ ) i ima različitu amplitudu od  $I_0$  [9]:

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (6)$$

Izraz analogan Ohmovom zakonu omogućuje izračunavanje impedancije sustava ( $Z$ ) izražene pomoću veličine  $Z_0$  i faznog pomaka  $\varphi$  kao [9]:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin \omega t}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin \omega t}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (7)$$

Impedanciju ( $Z$ ) je moguće prikazati u vektorskom obliku u kompleksnoj ravnini pomoću realne komponente ( $Z'$ ) i imaginarne komponente ( $Z''$ ), slika 5. Realnu komponentu ( $Z'$ ) predstavlja otpornik, a imaginarnu ( $Z''$ ) kondenzator i zavojnica. [7, 10]



Slika 4 Impedancija kao vektor u kompleksnoj ravnini

Dakle, impedancija elektrokemijskog sustava je kompleksni broj koji možemo izraziti ili u polarnim ili u Kartezijevim koordinatama. Impedancijski vektor se tako može izračunati kao kvocijent potencijalnog i strujnog vektora [8]:

$$\vec{Z} = \frac{\vec{E}}{\vec{I}} = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (8)$$

gdje je  $i$  imaginarna jedinica [8]:

$$i = \sqrt{-1} \quad (9)$$

Realna i imaginarna komponenta strujnog ili naponskog vala su definirane u odnosu na neki referentni val. Realna komponenta je u fazi s referentnim valom, a imaginarna komponenta je točno 90° izvan faze. Analogno slici 2. apsolutna vrijednost impedancije, odnosno dužina vektora Z je [8]:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (10)$$




Dok je fazni kut:

$$\tan \varphi = \frac{Z''}{Z'} \quad (11)$$

Iznos vektora impedancije ponekad se naziva i modul impedancije |Z|. [8]

EIS podaci obično se analiziraju uklapanjem u ekvivalentni model električnog kruga. Većina elemenata električnog kruga u modelu uobičajeni su električki elementi poput otpornika, kondenzatora i zavojnice, koji su prikazani u tablici 1.

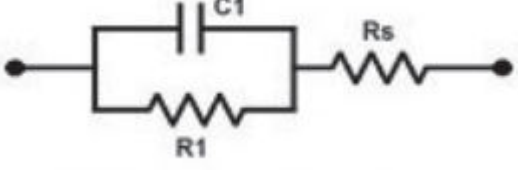
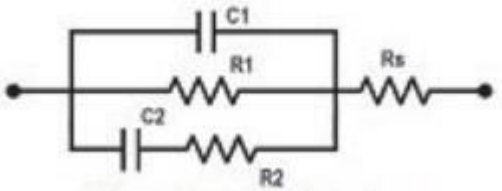
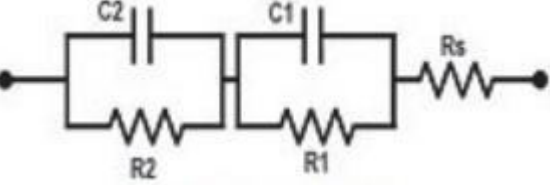
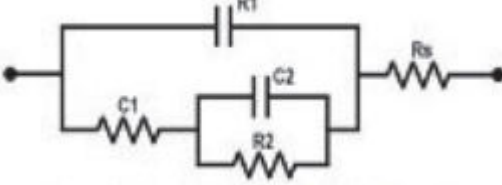
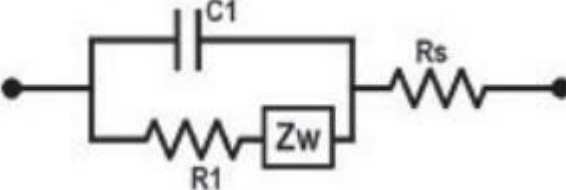
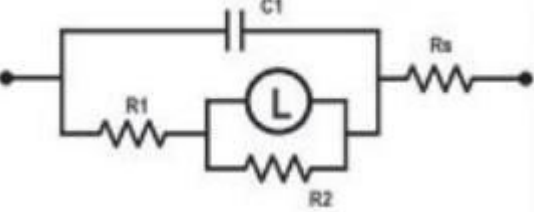
Tablica 1. Karakteristični elementi električnog kruga [11]

Element	Oznaka	Impeancijske relacije
Otpornik		$Z = R + 0j$ $j = \sqrt{-1}$
Kondenzator		$Z = 0 - \frac{j}{\omega C}$ $\omega = 2\pi f$
Zavojnica		$Z = 0 - j\omega L$ $\omega = 2\pi f$

Iz tablice 1. je vidljivo da impedancija otpornika ima samo realnu komponentu i neovisna je o frekvenciji, dok impedancije kondenzatora i zavojnice imaju samo imaginarne komponente i ovise o frekvenciji. Struja kroz otpornik ostaje u fazi s naponom kroz otpornik. Impedancija

zavojnice raste s povećanjem frekvencije. Kao rezultat toga, struja kroz zavojnicu je fazno pomaknuta za  $-90^\circ$  u odnosu na napon. Ponašanje impedancije kondenzatora suprotno je ponašanju impedancije zavojnice. Impedancija kondenzatora opada s povećanjem frekvencije, te je struja kroz kondenzator fazno pomaknuta za  $90^\circ$  u odnosu na napon.

Tablica 2. Modeli ekvivalentnih električnih krugova pri različitim sustavima [5]

 <p><i>Elektrokemijsko sučelje (prijenos elektrona)</i></p>	 <p><i>Korozijski mehanizam</i></p>
 <p><i>Oksidni produkti</i></p>	 <p><i>Premazi i zaštitni sloj</i></p>
 <p><i>Difuzijska kontrola</i></p>	 <p><i>Adsorpcijski proces</i></p>

Vrijednosti impedancije elemenata prikazanih u tablici 1 povezane su sa elektrokemijskim procesima realnih sustava, kao što su prijenos elektrona, procesi difuzije, kapacitet elektrokemijskog dvosloja, adsorpcija iona, učinkovitost premaza, električni otpor elektrolita, korozijski procesi i slično. Tablica 2 pokazuje različite modele električnih krugova koji su osmišljeni kako bi se simulirali i interpretirali neki od najučestalijih elektrokemijskih procesa, što

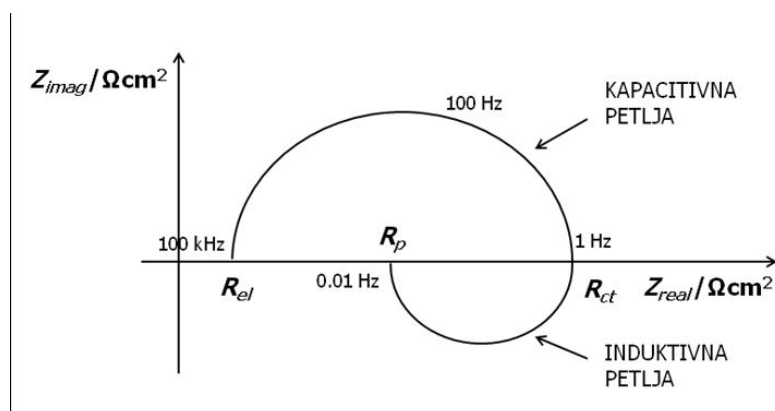


nam pomaže u razumijevanju i opisivanju EIS spektara dobivenih tijekom eksperimentalnog postupka.[5]

### 2.2.2. Prikaz podataka

Rezultati impedancijskih mjerenja mogu se prikazati Nyquistovim i Bodeovim prikazom.

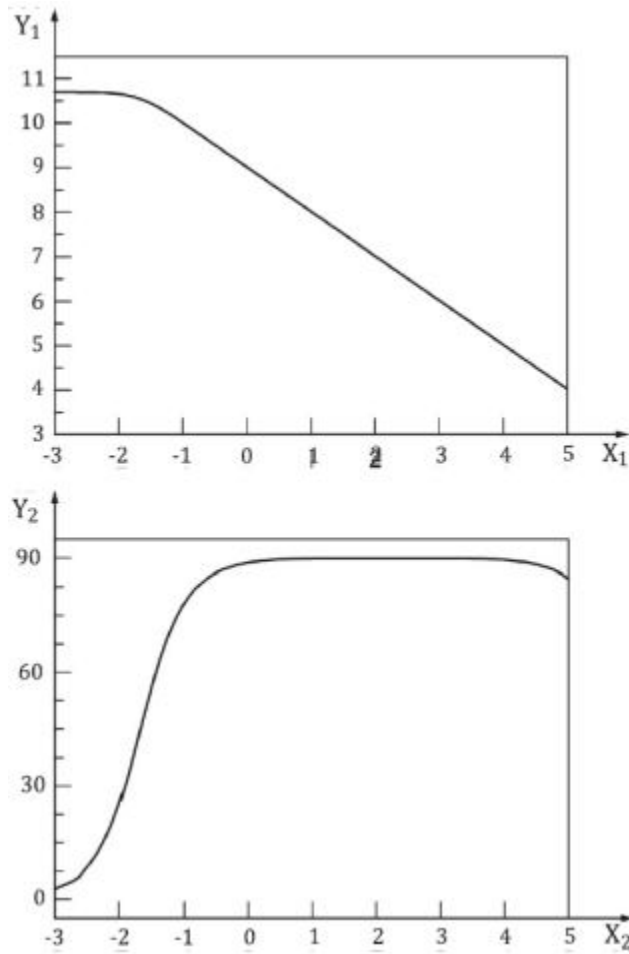
Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente,  $Z_{imag}$ , o realnoj komponenti,  $Z_{real}$ , za svaku pobudnu frekvenciju. Dijagram sadrži induktivnu i kapacitivnu petlju. [8, 12]



Slika 5 Nyquistov dijagram [2]

Iz grafičkog prikaza na slici 5 može se očitati da je impedancija na najvišim frekvencijama uvjetovana Ohmskim otporom, odnosno otporom elektrolita,  $R_{el}$ . Na nižim frekvencijama gdje kapacitivna petlja siječe x os nalazi se otpor prijenosu naboja,  $R_{ct}$ , dok se na najnižim frekvencijama gdje induktivna petlja siječe x os nalazi polarizacijski otpor,  $R_p$ . [12]

Bodeov dijagram (slika 6) prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije,  $|Z|$ , i faznog kuta,  $\varphi$ , o logaritmu frekvencije,  $f$ . Pri nižim frekvencijama dominira polarizacijski otpor,  $R_p$ , dok na najvišim frekvencijama dominira Ohmski otpor,  $R_{\Omega}$ , odnosno otpor elektrolita,  $R_{el}$ . [8]



Slika 6 Bodeov dijagram [12]

Oznake  $X_1$ ,  $Y_1$ ,  $X_2$  i  $Y_2$  na slici 6. označavaju:

$X_1 = \log f$  (frekvencija u Hz)

$Y_1 = \log |Z|$  (apsolutna impedancija u  $\Omega\text{cm}^2$ )

$X_2 = \log f$

$Y_2 = |\varphi|$  (fazni kut u  $^\circ$ )

Bodeov dijagram osim što je dobra nadopuna Nyquistovom dijagramu, također je koristan kod velike disperzije točaka kada je prilagođavanje Nyquistovog polukruga eksperimentalnim podacima otežano. Iz rezultata mjerenja možemo dobiti informacije kao što su debljina dvosloja i

kapacitet električnog dvosloja, informacije o prirodi ispitivanog elektrokemijskog sustava, otporu elektrolita, otporu prijenosu naboja na granici faza te polarizacijskom otporu. [12]

### 2.2.3. Uzroci smetnji i šumova pri EIS mjerenju

Sljedeći izvori smetnji i šumova u blizini EIS mjerenja mogu utjecati na kvalitetu mjerenja, a njihov je utjecaj moguće smanjiti obradom podataka EIS mjerenja.

- Dolazni izmjenjivač za napajanje EIS instrumenta može imati velike naponske prijelaze, što može rezultirati šumom u elektrokemijskim podacima.
- Elektromagnetski šum električnih uređaja (npr. računalnih monitora) u lokalnoj blizini EIS mjerenja također mogu pridonijeti lošijoj kvaliteti EIS rezultata. Instrumenti ili uređaji koji rade s prekidima (npr. zamrzivači, pećnice, ultrazvučna sredstva za čišćenje, magnetske miješalice, vodene kupelji) posebno su problematični jer mogu aktivirati elektromagnetske smetnje u električnom krugu kada se aktiviraju.
- Relativna vlažnost u okolišu također može biti zabrinjavajuća. Ako je relativna vlažnost zraka visoka, tada se u elektronici EIS instrumenta može pojaviti mikrokondenzacija. Na niskim razinama struje koje se obično pojavljuju u EIS mjerenjima s premazima, to može dovesti do pogrešaka u mjerenju. [12]

### 2.3. Premazi

Premazi predstavljaju najrašireniju metodu koja se primjenjuje u zaštiti metalnih materijala od korozije. Primjere takve primjene možemo vidjeti svakodnevno, na primjer u industriji prijevoznih sredstava (od bicikla do svemirskih brodova) ili u infrastrukturi (cjevovodi, mostovi, zgrade). Zaštitni premazi, najčešće organski, su proizvodi nastali godinama i desetljećima istraživanja učinkovitosti, pokušaja i pogrešaka te unaprijeđenja znanja o njihovom sastavu, strukturi, primjeni, održavanju i na kraju cijeni. Premazi podrazumijevaju složeni sustav koji se sastoji od različitih krutih diskontinuiranih funkcionalnih aditiva, češće poznatih kao pigmenti, koji se kombiniraju sa kontinuiranom polimernom fazom. Pigmenti doprinose funkcionalnosti premaza na brojne načine koji nisu uvijek niti eksperimentalno dokazani izvan svake sumnje. [13]



*Slika 7 Premaz pod utjecajem korozije [14]*

### 2.3.1. Mehanizmi zaštite od korozije premazom

Premazi su zamišljeni kao barijerni sloj između supstrata (metala) i okoliša koji uzrokuje degradaciju metala korozijom. Na slici 7 prikazan je sustav u kojem je korozija prevladala. Kako bi došlo do korozijskog procesa, mora postojati način prijenosa vlage i kisika iz okoline do metala pa se lako može pretpostaviti da premazi imaju jedino ulogu otežavanja prolaska korozivnih specija do metala. No, istraživanjima koje je proveo Thomas N.L. [15, 16] gdje su tri uzorka premaza sa povećanim iznosima permeabilnosti molekula vode i kisika, što bi intuitivno značilo povećanu brzinu korozije, i dalje nudili izvrsnu korozijsku zaštitu poljuljano je vjerovanje da premaz samo zaštitni sloj. Barijerna ali i adhezijska svojstva premaza na metalu, iako igraju vitalnu ulogu u održavanju dugovječnosti premaza, nisu zapravo mehanizmi sami po sebi.

Kako bi bolje objasnili zaštitu metala premazom istraživanja teorije korozije izvedena su tri mehanizma kojima se odvija zaštita:[13]

1. Stabiliziranje pasivirajućeg sloja oksida
2. Katodna zaštita
3. Pasivirajući pigmenti

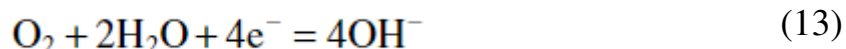
### *Stabiliziranje pasivirajućeg sloja oksida*

Fenomen koji uzrokuje da se korozija zaustavi usprkos tome što su svi potrebni reaktanti prisutni naziva se pasivnost. Uzrok pasivnosti je zaštitni površinski sloj oksida koji zaustavlja reakciju kisika sa metalom. Takav sloj nastaje formiranjem svake nove površine na metalu, to jest netom nakon izlaganja čiste površine metala okolišu u kojem postoji kisik i vlaga. Premaz se tako zapravo ne nanosi na sam metal, već na tanak sloj oksida na metalu. [13]

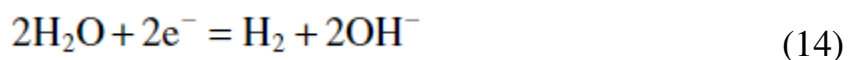
Korozija na čeliku posljedica kombinacije anodnih i katodnih reakcija. Anodna reakcija pri oksidaciji željeza u čeliku je:



Anodna se reakcija mora događati ispod oksida, na sučelju oksid-metal gdje se nalaze atomi metala. Katodna je reakcija redukcije kisika



ili razvijanja vodika



Katodna će se reakcija odvijati iznad sloja oksida, gdje se kisik i voda susreću s površinom materijala. Tako su katodna i anodna reakcija razdvojene oksidnim slojem, a da bi do reakcije došlo moraju se ispuniti dva uvjeta:

- Elektroni koji se oslobađaju anodnom reakcijom ispod oksida moraju putovati na površinu gdje ulaze u katodnu reakciju. Neki oksidi se ponašaju kao vodiči električnoga naboja (npr.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), neki kao poluvodiči ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), a neki kao izolatori.
- Ioni se također moraju transportirati kroz oksid kako bi se očuvala elektroneutralnost, bili to ioni metala ili kisika. [17]

Kako reakcija napreduje, tako se podebljava oksidni sloj, a samim time raste i udaljenost između mjesta katodne i anodne reakcije. To uzrokuje povećanje otpora prijenosu elektrona i iona kroz sloj, a posljedično i usporavanje reakcije čime dolazi do pasiviranja metala. Kod agresivnih uvjeta dolazi do konstantnog otapanja sloja oksida sa površine, što propagira

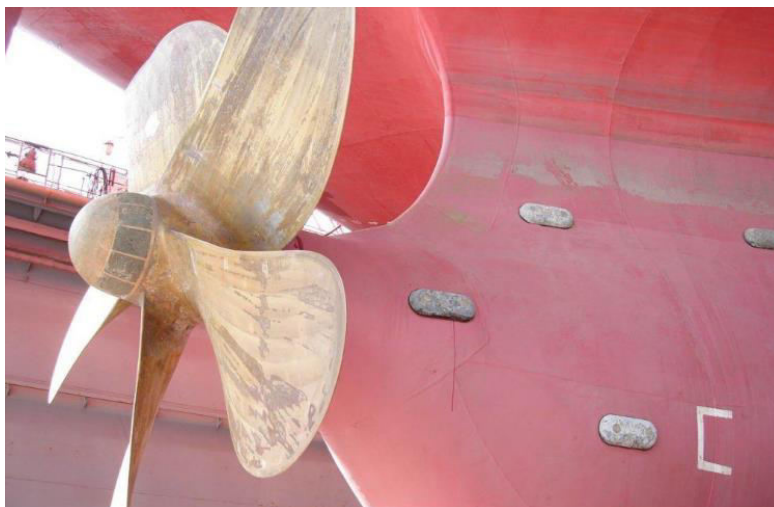
dalje korozijsku reakciju, kao što se događa kada je čelik izložen vodi. S druge strane, aluminij i nehrđajući čelik prekriveni slojevima aluminijevog i kromovog oksida koji su netopivi i stabilni u vodi pružaju otpornost korozijskom djelovanju. Naravno, do korozije će doći uslijed destabiliziranja ili otapanja sloja tih oksida u primjerice jako kiselim ili lužnatim medijima.

Na površini čelika zaštićenog premazom nema vodene faze koja bi otapala površinski sloj oksida. Bilo koja reakcija koja uzrokuje probijanje molekula vode i kisika na kroz premaz doprinijeti će rastu sloja oksida, sve dok on nije predebel za nastavak reakcije. Čelik je tako pasiviran i ostati će takav sve dok premaz štiti oksidni sloj. Tu leži važnost ovog mehanizma zaštite, te je u skladu sa prethodnim istraživanjima i teorijama korozije. [18]

### *Katodna zaštita*

Katodna zaštita predstavlja mehanizam zaštite metala čija se primjena proteže još od ranih godina 19. stoljeća (Volta, Davy i Faraday). Koristi se pri zaštiti metalnih konstrukcija i uređaja od korozije kao što su podzemne konstrukcije, podmorske konstrukcije, brodovi i toplinski izmjenjivači. Temelji se na polarizaciji metala u katodnom smjeru pomoću električne struje. Jedan način da se to postigne je zaštita vanjskim izvorom struje, gdje se metal spaja na negativni pol izvora istosmjerne struje. [13]

Drugi način je umetanjem galvanskog elementa sa žrtvenom anodom, to jest metal dolazi u kontakt sa anodom koja je manje plemenita. Takva žrtvena anoda korodira umjesto metala kojega želimo zaštititi, a koji posljedično ostaje katodno polariziran. Primjer takve žrtvene anode koja štiti brod u moru prikazana je na slici 7.



*Slika 8 Katodna zaštita broda [19]*

Katodnu zaštitu žrtvenom anodom moguće je primijeniti i na čeliku ako je čelik uronjen u elektrolit, ali ne i ako je u atmosferi budući da nema elektrolitskog kontakta između anode i čelika. Kako bi zaštitili čelik u atmosferskim uvjetima, žrtveni materijal mora biti primijenjen na materijal kao premaz ili prevlaka, kako bi bio u električnom kontaktu sa cijelom površinom metala. Premazi bogati cinkom, gdje cink služi kao pigment ali i žrtvena anoda, koriste se za zaštitu čeličnih konstrukcija. Cink korodira i time pruža zaštitu čeličnom supstratu. Kako bi došlo do toga, čelik i cink moraju biti u kontaktu, što znači da premaz bogat cinkom mora biti prvi sloj koji je premazan (od čega dolazi naziv primer). Veziva u cinkom bogatim primerima najčešće su organski polimeri, epoksidi ili anorganski silikati.

#### *Pasivirajući pigmenti*

Pasivirajući mehanizam koji je prethodno objašnjen može se poboljšati primjenom premaza sa pigmentima koji reagiraju sa metalnom površinom ojačavajući ili štiteći već postojeći oksidni sloj. Antikorozijski pigmenti u premazima blago su topljivi u vodi. Njihovi ioni migriraju na međupovršinu premaz – metal kako bi pasivirali metal stvaranjem tankog sloja netopivih korozijskih produkata koji inhibiraju daljnju koroziju. Kroz povijest su se u tu svrhu najčešće koristili kromati zbog svoje visoke učinkovitosti i visoko zaštitnih premaza. Dodatna saznanja o kromovoj toksičnosti i kancerogenosti su učinila da se rade istraživanja na pronalasku zamjene, na primjer soli fosfata. One nisu toksične ali su ujedno i manje učinkovite od kromata. [20, 21, 22]

### 2.3.2. Adhezija

Adhezija je pojava koja nastaje kao odgovor sustava nastalog spajanjem dvaju različitih (ili sličnih metala) preko zajedničke međupovršine ili sučelja. Prema normi se adhezija definira kao stanje u kojem se dvije površine drže zajedno međupovršinskim silama, koje se mogu sastojati od valencijskih sila ili mehaničkih sila ili kombinacije istih. Određena adhezija (npr. spajanje poroznih supstrata, glatkih površina, inertnih polimernih mješavina i slično) predstavlja temelj za stvaranje različitih teorijskih modela koji su osnova za razne teorije adhezije. [13]

Adhezija je uvjet za postojanje zaštitnih premaza. Uloga joj je da stvori potrebne uvjete kako bi mehanizmi zaštite od korozije premazima uopće funkcionirali. Premaz ne može pasivirati metalnu površinu ili stvoriti sloj veoma visokog električnog otpora na metalnoj površini osim ako nije prisno povezan, i to na atomskoj ili molekulskoj razini, sa šticećenim metalom. Što je veći broj kemijskih i fizičkih veza između premaza i metala to je jača i adhezija. [23]

Za sve prethodno opisane mehanizme zaštite od korozije adhezija predstavlja nužan uvjet, ali ne treba zaboraviti da dobra adhezija sama po sebi nije dovoljna. [24] Adhezija ne ovisi samo o kemiji premaza već i o prirodi supstrata (metala), o pripremi površine i o okolišu kojem je premaz izložen. Gubitak adhezije kao posljedica djelovanja vode, korozivskih produkata ili mehaničkog oštećenja predmet je mnogih istraživanja i danas.

#### 2.3.2.1. Adhezijske sile

Mittal [25] i Lee [26] pretpostavljaju četiri grupe u klasifikaciji najbitnijih sila u adheziji između polimera i metala:

- Kemijske veze
- Međumolekulske sile
- Molekulske interakcije
- Mehaničko usidrenje

Kemijske veze, to jest ionske i kovalentne veze su najjači način povezivanja dvaju atoma, ali nije utvrđeno u kojoj mjeri dolazi do takvih veza u adhezijskom (sljepljenom) spoju. Konstrukcijski materijali poput čelika i aluminija prekriveni su oksidnim ili hidroksidnim slojem na površini na koju se nanosi premaz. Međutim, veziva u zaštitnim organskim premazima ne sadrže funkcionalne skupine koje su u mogućnosti stvarati kovalentne veze sa metalnim oksidima i

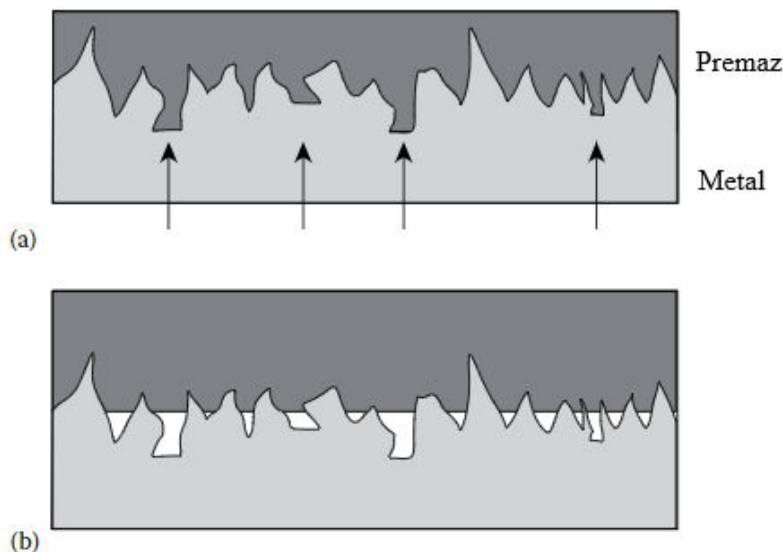


hidroksidima. Nadalje, kovalentne veze između organskih tvari i metalnih atoma se lako hidroliziraju u prisustvu vode. Teoretizira se da se dodatkom organosilana u premaz povećava adhezija vezivanjem organskog lanca organosilana sa polimernom matricom, a silokساني se dio veže na površinu metalnog oksida.

Kako navodi Lee, najbitnije adhezijske interakcije među metalima i polimerima su međumolekulske ili Van der Waalove sile. To su kulonske interakcije koje su za dva reda veličine većih radijusa djelovanja od kovalentnih veza, i u koje spadaju disperzijske sile, dipol-dipol te inducirane dipol-dipol sile. Snaga dipol-dipol interakcije dostiže do jednu desetinu snage kovalentne veze, dok su disperzijske sile još i slabije.

Molekulske interakcije su po radijusu i snazi veze između kovalentnih veza i Van der Waalovih sila [26]. Opisuju se kao interakcije između elektron donora i akceptora (Lewisova teorija kiselina i baza [27]). Najviša popunjena molekulska orbitala (HOMO) elektron donora interagira sa najnižom nepopunjenom molekulskom orbitalom (LUMO) elektron akceptora.

Mehaničko sidrenje (blokiranje, eng. interlocking) uzrokuju geometrijske nepravilnosti na površini metalnog supstrata, oko kojih se usidravaju polimerne makromolekule u premazu. Ove sile značajno dobivaju na važnosti ako se prethodno izvrši priprema površine metala kako bi se stvorila povoljna (hrapava ili porozna) podloga za nanošenje premaza prikladnog za takav sustav. Važnost izgleda površinskog profila metala koji se premazuje dokumentirana je i kod laboratorijskih istraživanja i kod praktične primjene kroz povijest. Nažalost, manjak metoda koje mogu kvantitativno opisati adheziju premaza ograničava daljnja istraživanja na tom polju. Na slici 8 prikazana je površina metalnog supstrata na koji je nanesen premaz. Strelice ukazuju na povoljna mjesta za usidrenje makromolekula polimera u premazu. Također je vidljiva i važnost odabira prikladnog premaza za određenu površinu, to jest mogućnost ostvarivanja dobrog vlaženja površine supstrata premazom [28].



Slika 9 Dobro (a) i loše (b) vlaženje metala premazom [13]

### 2.3.3. Degradacija premaza uzrokovana korozijom

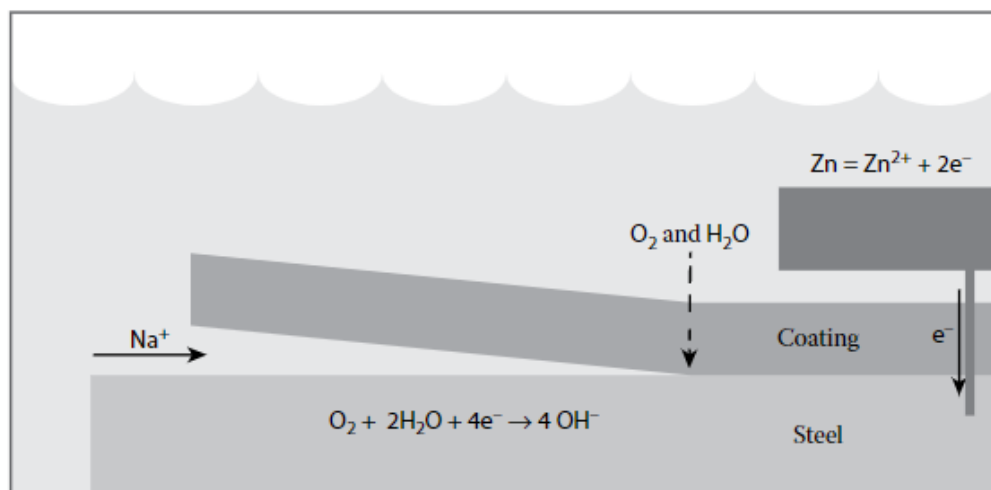
Oštećenja na premazu koja su uzrokovana korozijskim procesima u metalu predstavljaju problem koji iziskuje najviše intervencija tijekom održavanja konstrukcijskog materijala tijekom uporabe. Osim što im je teško uvijek utvrditi točan uzrok, najznačajnija su oštećenja na međupovršini između premaza i metala koja je vitalna za dugotrajnost sustava, a i nepristupačno je mjesto za istraživanje i prevenciju bez prethodnog oštećenja premaza (ili čak metala) [13].

Jedan od najbitnijih mehanizama po kojem dolazi do degradacije premaza uzrokovane korozijom je katodno odvajanje (CD, eng. Cathodic Disbonding) koje se najčešće javlja kod podvodnih ili podzemnih čeličnih konstrukcija.

CD je proces koji izaziva slabljenje adhezijske sile između premaza i metala. Gubitak je izazvan katodnom redukcijom kisika:



Hidoksidni ion ili neki intermedijer koji nastaje u procesu korozije razbija veze između premaza i metalnog supstrata te tako nastaje uzak procjep ispunjen lužnatim elektrolitom čija pH vrijednost dostiže 14 [29, 30]. To kao posljedicu ima olakšano ljuštenje premaza sa metalne površine [31]. Proces najčešće započinje na rubovima premaza ili oko mehaničkih oštećenja, dakle na mjestima gdje je čelik izložen elektrolitu u kojem se nalazi. Katodna se reakcija odvija na izloženom čeliku, a anodna na žrtvenoj anodi.

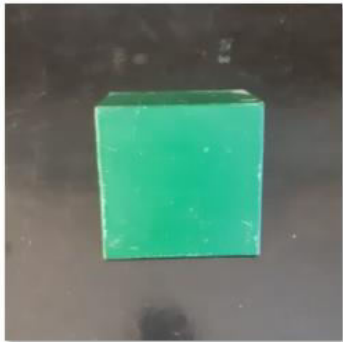


Slika 10 Mehanizam katodnog razdvajanja [13]

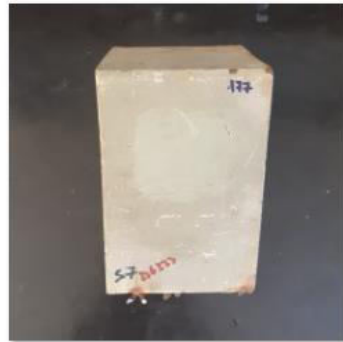
Na slici 9 prikazan je podmorski sustav premazane čelične konstrukcije katodno polarizirane cinkovom žrtvenom anodom. Kod takvih sustava čelik je polariziran na potencijale između -800 i -1150 mV naspram Ag/AgCl referentne elektrode. Pri tim potencijalima moguće su katodne reakcije redukcije (razvijanja) vodika i redukcije kisika (15). Dolazi do povećanja potencijala ispod premaza zbog otpora elektrolita koji nastaje u procjepu što povoljno utječe na sklonost sustava reakciji oksidacije kisika, odnosno nastanku hidroksidnih iona. Natrijevi ioni koji iz morske vode nađu put u procjep i reagiraju sa lužnatim medijem stvarajući natrijev hidroksid. Premaz počinje gubiti na adheziji s metalom na tom području, te se površina odvojenog premaza raste linearno s vremenom. Budući da je procjep obično širok nekoliko mikrometara CD je rijetko vidljiva golim okom. U sustavima bez vanjske polarizacije (žrtvene anode) mehanizam je gotovo isti, osim što je anodna reakcija otapanje željeznih oksida. Neki od parametara koji utječu na intenzitet CD-a jesu potencijal premazanog čelika, vrsta i koncentracija elektrolita u kojem se sustav nalazi, debljina premaza te hrapavost i poroznost površine. [32, 33, 34]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

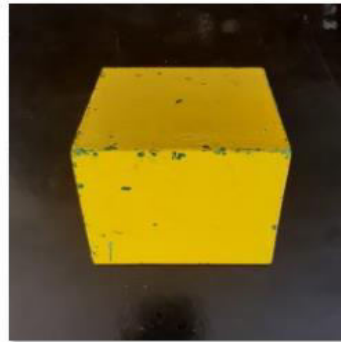
Mjerenja su provedena na osam prethodno izlaganih i osam neizlaganih uzoraka čelika sa različitim sustavima premazima. Neizlagani uzorci označeni su kraticama N(1-7), a izlagani I(1-7) te su prikazani na slici 11. Uzorci N(1-7) bili su izlagani primorskoj atmosferi godinu i pol na svega nekoliko metara udaljenosti od mora, kako je opisano u radu Quantitative Coating Quality Assessment on an Offshore Platform, Hudec, Ribičić, Martinez, Šoić [35]. Nakon izlaganja uzorci su odloženi na sušenje pri laboratorijskim uvjetima od  $23 \pm 2$  °C i  $\leq 50\%$  relativne vlažnosti.



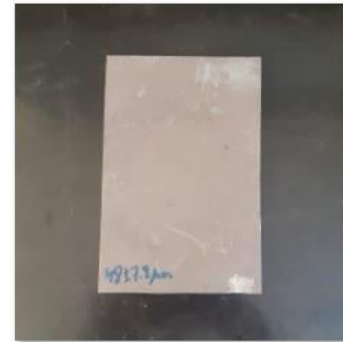
N1



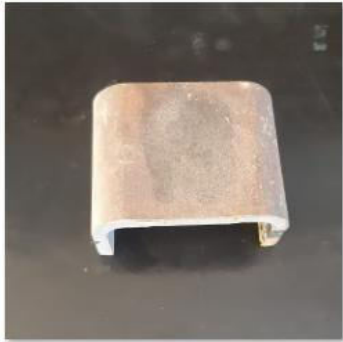
N2



N3



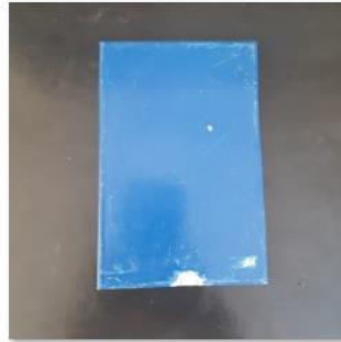
N4



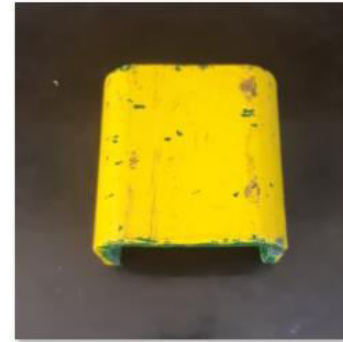
N5



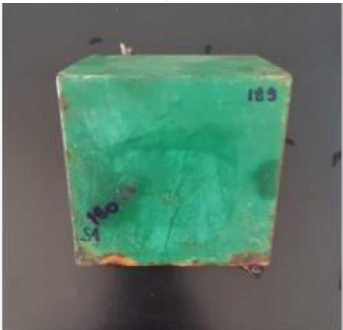
N6



N7



N8



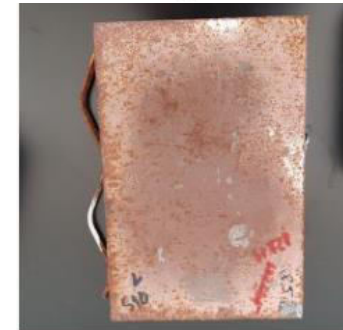
I1



I2



I3



I4



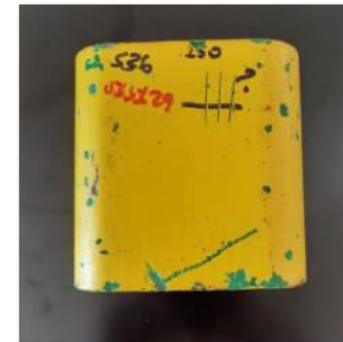
I5



I6



I7



I8

Slika 11 Neizlagani i izlagani uzorci

Elektrokemijska ocjena uzoraka vršila se mjerenjem elektrokemijske impedancijske spektroskopije u spektru frekvencija od 0.1 Hz do 100 kHz, te ponavljanjem 5 mjerenja u jednoj točki (single point) pri frekvenciji od 0.1 Hz. Stanje premaza okarakterizirano je mjerenjem debljine, sjaja i boje premaza, dok je adhezija na međupovršini premaz-čelik mjerena pomoću pull-off testa.

### 3.1. Mjerenje EIS tehnikom

EIS mjerenja su provedena uz korištenje ReCorr® QCQ uređaja prikazanog na slici 12.

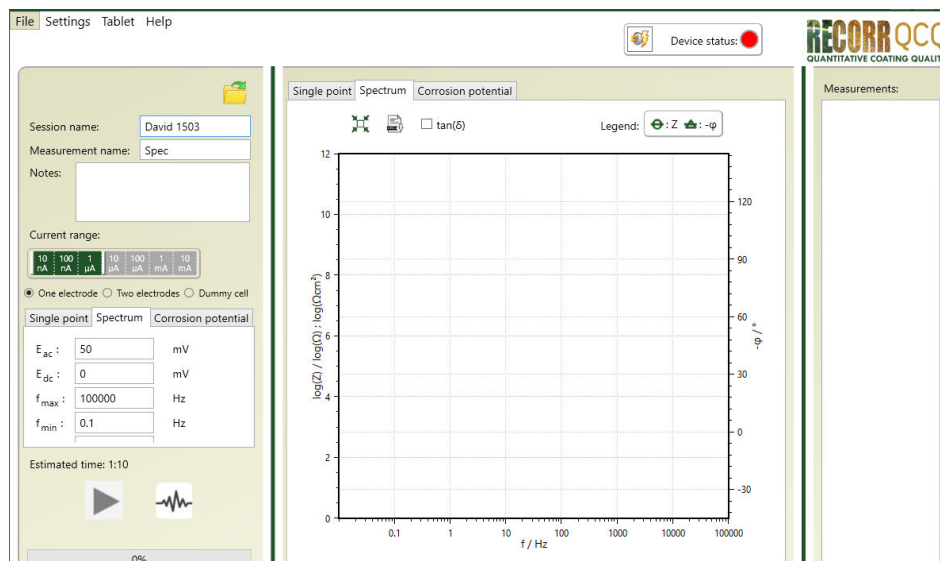


Slika 12 ReCorr® QCQ uređaj za mjerenje impedancije

Uređaj se sastoji od potenciostata sa jednom plošnom elektrodom fiksiranom na površinu metala pomoću visoko vodljive elektrolitske paste, a strujni krug se zatvara direktnim kontaktom žice i čeličnog uzorka. Potenciostat je pomoću Bluetootha spojen na Android tablet kojim se diktiraju uvjeti mjerenja, i očitavaju rezultati

#### 3.1.1. Mjerenja u impedancijskih spektara

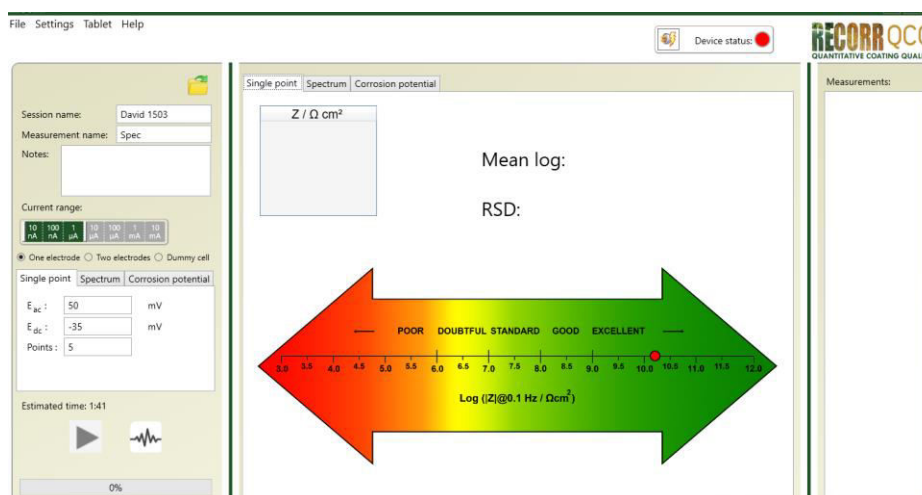
Mjerenja su provedena u spektru frekvencija od 0,1 do  $10^5$  Hz. Iznos izmjeničnog napona moguće je podesiti u rasponu od 10 do 250 mV, a istosmjernog od -5000 do 5000 mV. Iznos električne struje kreće se u rasponu od 10 nA do 1  $\mu$ A. Izgled sučelja prikazan je na slici 13.



Slika 13 Sučelje programa za mjerenje impedancije u spektru frekvencija

### 3.1.2. Single point mjerenja

Mjerenja su provedena pri stalnoj frekvenciji od 0,1 Hz uz jednake iznose istosmjernog i izmjeničnog potencijala kao kod mjerenja spektara. Mjerenja su ponovljena pet puta u istoj točki, a usrednjeni rezultat pojavljuje se na logaritamskoj skali impedancije na kojoj je označena kvaliteta premaza kao što je prikazano na slici 14.



Slika 14 Sučelje single point mjerenja

### 3.2 Mjerenje debljine premaza

Mjerenje debljine provedeno je uređajem PosiTector 6000 prikazanim na slici 15. Na svakoj pločici provedeno je pet mjerenja kojima je izračunata srednja vrijednost te standardna devijacija.



*Slika 15 Uređaj za mjerenje debljine premaza*

### 3.3. Mjerenje sjaja premaza

Mjerenje sjaja provedeno je uređajem TQC Sheen prikazanog na slici 16. Na svakoj pločici provedeno je pet mjerenja kojima je izračunata srednja vrijednost te standardna devijacija.



*Slika 16 Uređaj za mjerenje sjaja premaza*

### 3.4. Mjerenje boje premaza

Mjerenje boje provedeno je uređajem RAL prikazanim na slici 17 te su podaci obrađeni u Color Capture softveru. Pored slika boje same površine dobivene su i vrijednosti parametara L, a i b. Vrijednost parametra L odnosi se na razliku između svjetline i tamnine boje na uzorku, parametar



a se odnosi na razliku između zelene i crvene boje na uzorku, dok se parametar b odnosi na razliku između plave i žute boje na uzorku [36].

Razlika  $\Delta$  u boji neizlaganih i izlaganih uzoraka izračunata je relacijom:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (16)$$



*Slika 17 Uređaj za mjerenje boje*

### 3.5 Pull-off test

Pull-off test je normirana metoda (ISO 4624:2016) mjerenja adhezije između premaza i supstrata, u ovom slučaju čelika. Mjeri se minimalan iznos vlačne sile smjera okomitog na površinu premaza potreban da izazove popuštanje ili odvajanje premaza od supstrata. []

Na rezultate testa ne utječu isključivo mehanička svojstva premaza, već i način na koji je premaz nanesen, priprema i priroda površine supstrata, uvjeti sušenja premaza, temperatura i vlažnost.

Mjerenje je provedeno tako da se metalni čunjići čija je površina prethodno odmašćena pomoću etanola i ultrazvučne kupelji dvokomponentnim ljepilom pričvršćuju na površinu premaza. Ljepilo se mora sušiti najmanje dvadeset četiri sata, nakon čega se na njih spaja ispitivač vlačne sile (prikazan na slici 18) koji automatski povećava silu sve do točke pucanja premaza. Uređaj bilježi potrebnu silu potrebnu za lom sljepljenog spoja. Mjerenja se provode po dvaput za svaki uzorak te se nakon mjerenja čunjići postavljaju pored mjesta loma tako da je vidljiva strana koja se ljepila, iznos sile u megapaskalima zapisuje se na uzorak te se uzorak, čunjići i rezultati slikaju kao ukupan rezultat mjerenja.

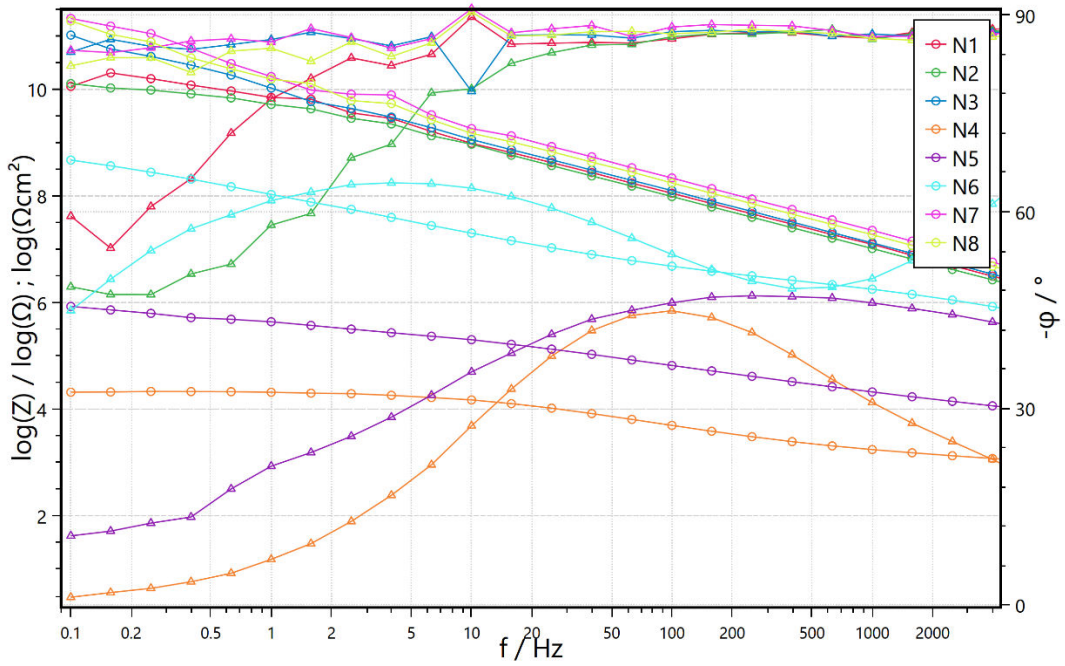




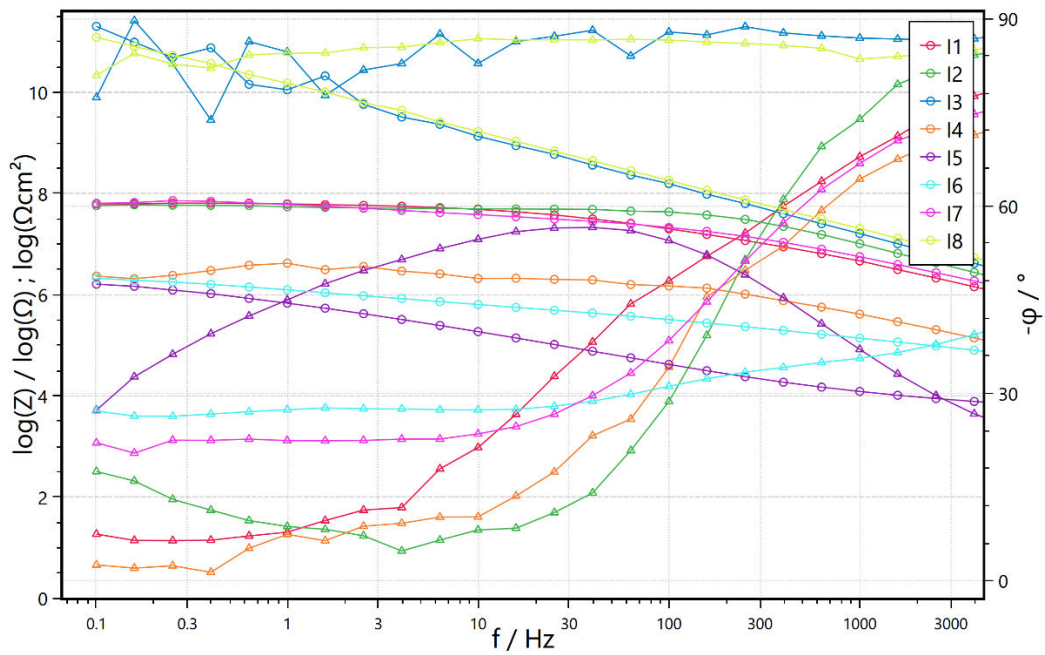
*Slika 18 Ispitivač vlačne sile*

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

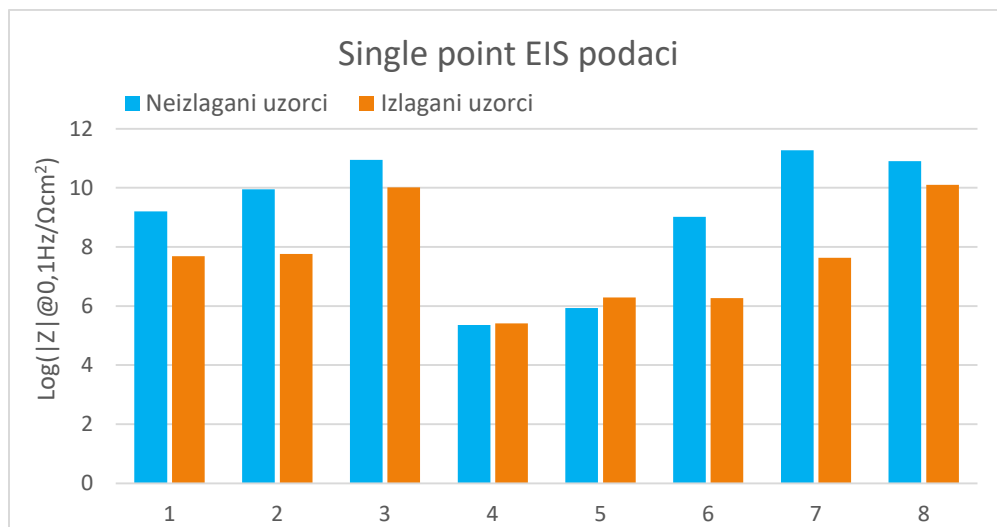
### 4.1. Rezultati EIS tehnike



Slika 19 EIS spektri neizlaganih uzoraka



Slika 20 EIS spektri izlaganih uzoraka

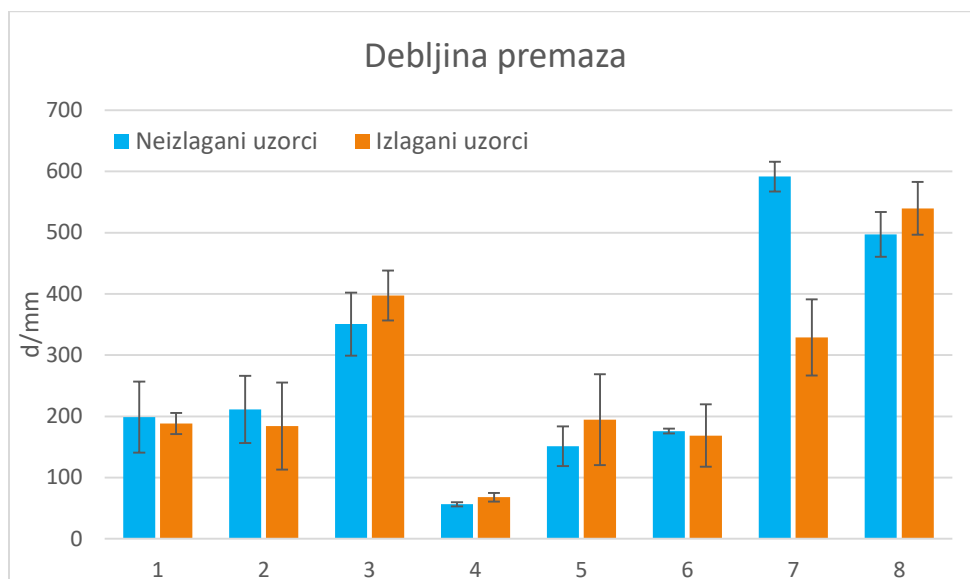


Slika 21 Rezultati single point mjerenja

Na slikama 19 i 20 prikazani su EIS spektri izlaganih i neizlaganih uzoraka u zadanom spektru frekvencija, dok je na slici 21 usporedno prikazan iznos impedancije pri frekvenciji od 0,1Hz.

Uzorci kojima vrijednost  $\text{Log}|Z|$  pri frekvenciji od 0,1Hz iznosi preko 7 ( $Z \geq 10^7 \Omega\text{cm}^2$ ) smatraju se zadovoljavajućima u pogledu zaštite od korozije. Uzorci s impedancijom jednakom ili većom od 10 ( $Z \geq 10^{10} \Omega\text{cm}^2$ ), kao što su uzorci N2, N3, N7, N8, I3 te I8, imaju izvrsnu otpornost na korozijske procese. S druge strane uzorci N4, N5, I4, I5 te I6 pokazuju nezadovoljavajući iznos logaritma impedancije, što dovodi u pitanje djelotvornost tih premaza u zaštiti metala od korozije. Uzorci 4 i 5 premazani su primerima bogatima cinkom koji mogu služiti kao dobar temelj za izgradnju sustava protiv korozije, ali su bez dodatnih premaza prepušteni djelovanju korozijskih procesa. Također se da zaključiti da je uzorak I6 pretrpio značajan nivo degradacije tokom izlaganja, te da mu se logaritam impedancije značajno snizio čemu bi se uzrok dao saznati iz rezultata drugih mjerenja.

## 4.2. Rezultati mjerenja debljine premaza



Slika 22 Rezultati mjerenja debljine premaza

Na slici 22 prikazani su rezultati debljine premaza sa oznakama iznosa standardne devijacije. Kako se da očitati sa histograma ne postoji jednoznačan trend rasta ili pada debljine premaza s obzirom na stupanj degradacije pojedinih uzoraka. Ipak, neke sličnosti u ponašanju se daju primijetiti ako se u obzir uzmu sastavi pojedinih sustava.

Parovi uzoraka 4 i 5, kako je spomenuto, premazani su primerima bogatim cinkom – Zn(R).

Parovi uzoraka 1, 2 i 6 premazani su primerom, te slojem premaza epoksidnog sastava – Zn(R) + EP

Parovi uzoraka 3, 7 i 8 premazani su primerom, slojem premaza epoksidnog te slojem premaza poliuretanskog sastava – Zn(R) + EP + PUR

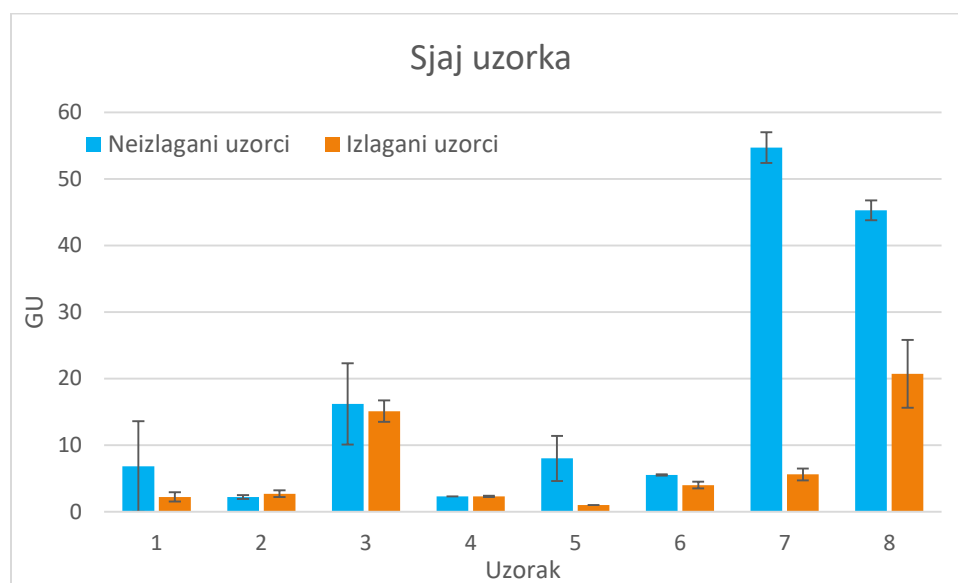
Sustavi sa Zn(R) zaštitom malene su debljine premaza, te se kod para uzoraka broj 5 vrijednosti dosta rasipaju oko srednje vrijednosti, što nam može i ukazati na to da su korozijski produkti utjecali na vjerodostonost rezultata, točnije da je pokušajem mjerenja debljine premaza izmjeren i sloj korozijskih produkata na površini uzorka koji su i vidljivi vizualnom inspekcijom uzorka.

Sustavi sa Zn(R) + EP zaštitom imaju dosta sličan iznos debljine premaza, te je kod većine došlo do blagog stanjivanja sloja premaza nakon izlaganja korozivnom okolišu. To nije slučaj kod

uzorka I5 čijem se mjerena debljina povećala, no vizualnom inspekcijom uzorka primijećen je znatan nivo degradacije uzoraka što utječe na mjerenje kako je objašnjeno i za sustave sa Zn(R) zaštitom. Također je vidljivo da se kod uzorka I5 iznosi mjerene debljine premaza značajno rasipaju oko srednje vrijednosti.

Sustavi sa Zn(R) + EP + PUR zbog svog složenog sastava imaju i najveće iznose debljine premaza. Parovi uzoraka 3 i 8 koji su najbliži sustavi prikazuju i slične rezultate mjerenja debljine gdje dolazi do blagog povećanja debljine sloja premaza nakon izlaganja. Uzorak 7 znatno gubi na svojoj debljini nakon izlaganja korozivnim uvjetima.

### 4.3. Rezultati mjerenja sjaja premaza












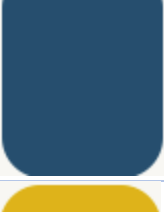




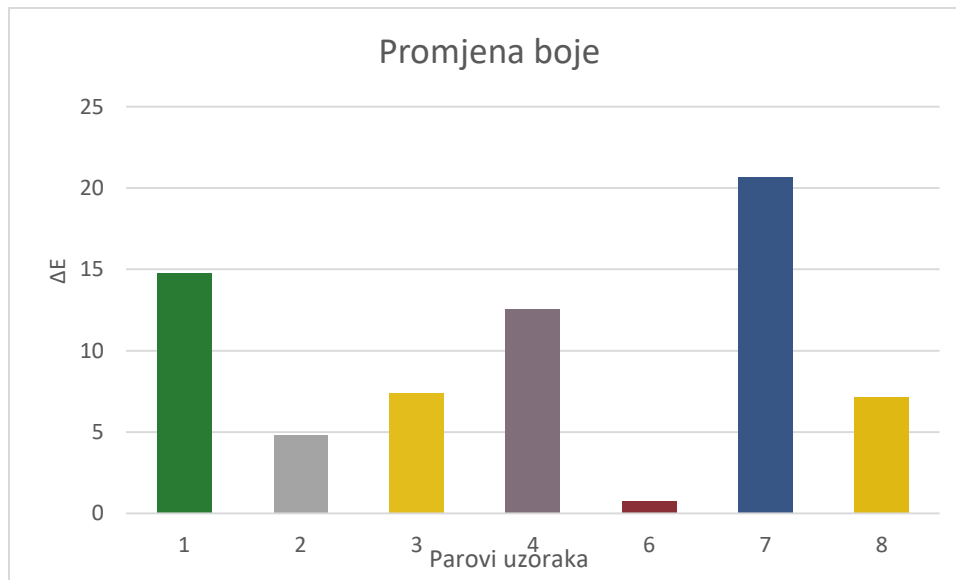
Slika 23 Rezultati mjerenja sjaja premaza

Slika 23 prikazuje rezultate mjerenja sjaja premaza. Većina uzoraka nema značajan iznos sjaja premaza, osim sustava sa poliuretanskim pokrivnim premazima, čiji se iznos smanjuje (3) ili znatno smanjuje (7 i 8) nakon izlaganja korozivnoj atmosferi. Kod epoksidnih uzoraka dolazi do kredanja površine premaza to jest stavanja bijelog sloja produkata koji smanjuju sjaj premazu.

#### 4.4. Rezultati mjerenja boje premaza

Tablica 3. Rezultati mjerenja boje premaza

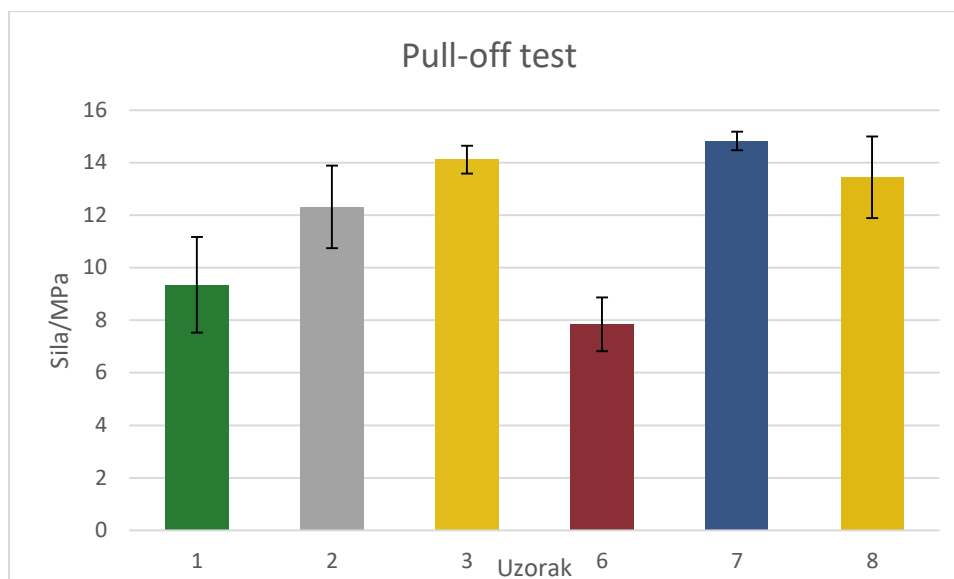
Broj uzorka	Boja neizlaganih uzoraka	L a b	Boja izlaganih uzoraka	L a b
1		38,3 -16,8 3,8		33,4 -28,9 10,7
2		54,5 -0,2 11,7		58,4 -1 9
3		72,6 7,3 74		73,8 7,4 81,3
4		39,9 2,6 4,2		42,5 12,7 11,2
6		31,5 32,6 20,2		31,7 32,2 20,8
7		18,3 -16,5 -35,2		31,9 -6,2 -23,5
8		73,2 7,8 84,7		75,1 6,1 78



Slika 24 Iznos promjene boje za parove uzoraka

U tablici 3 prikazani su rezultati mjerenja boje uzoraka te parametri razlike boja L,a i b. Boje prikazane u tablici 3 odgovaraju rezultatima dobivenim na ispitivanim uzorcima, dok su boje na slikama 24 i 25 simbolične slične boje. Za uzorak 5 nije mjerena promjena boje budući da je uzorak I5 u potpunosti korodiran, te nije preostalo dovoljno primera kojem bi se mjerila boja. Na slici 24 prikazan je iznos promjene boje dobiven izračunom pomoću jednadžbe 16. Vidljivo je da je par uzoraka I7-N7 pretrpio najveću promjenu boje dok je par uzoraka I6-N6 pretrpio najmanju. Par uzoraka I3-N3 te I8-N8 opet pokazuju slične iznose promjene boje zbog sličnosti sastava tih premaza. Par uzoraka I6-N6 pokazuju minimalnu promjenu u boji premaza iako je pretrpio značajan nivo degradacije.

## 4.5. Rezultati pull-off testa



Slika 25 Iznos sile potreban za popuštanje premaza

Pull-off testom mjerila se vlačna sila potrebna za odvajanje premaza sa izlaganih uzoraka (prikazano na slici 25), sa izuzetkom uzoraka I3 i I4 budući da primeri nisu pogodni za ovu vrstu mjerenja. Uzorci sa poliuretanskim premazom (I3, I7 te I8) zahtijevaju najveći iznos vlačne sile. Na slikama 26-31 prikazani su rezultati mjerenja pull-off testa sa iznosima sile kojima su bili podvrgnuti pripadajući čunjići prije loma. Pogledamo li slike 26, 27 i 28 uočavamo da većinom dolazi do kohezijskog loma u sloju premaza, što je svakako poželjno, ali dolazi i do manjeg postotka adhezijskog loma kod uzorka I7 gdje se dio premaza odvojio od čelika. S druge strane, uzorak I6 pokazuje značajan udio adhezijskog loma, dijelom na međupovršini ljepilo-premaz, dijelom na međupovršini premaz-metal, kao što je vidljivo na slici 29. Pull-off test nam također otkriva da je površina uzorka I6 mehanički obrađena prije premazivanja, što je mogući uzrok niskih iznosa vlačne sile. Mehanička obrada prije nanošenja premaza napravljena je neadekvatno. Na uzorku I1 primjećujemo kohezijski lom u ljepilu, prikazano na slici 31, što možda ukazuje na pogrešku u izvedbi mjerenja (predebel sloj ljepila ili nehomogeniziranost komponenti ljepila).





*Slika 26 Uzorak I3*



*Slika 27 uzorak I8*

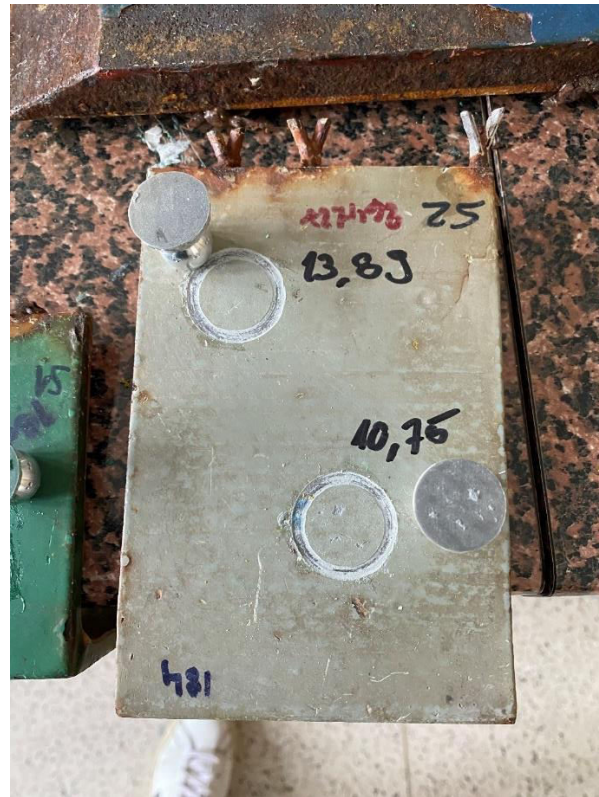


Slika 28 Uzorak I7



Slika 29 Uzorak I6





Slika 30 Uzorak 12



Slika 31 Uzorak 11

## 5. ZAKLJUČAK

Iz rezultata mjerenja impedancije provedenih na ispitivanim uzorcima može se zaključiti da uzorci I1, I2 i I7 imaju zadovoljavajući iznos logaritma impedancije, te da izlaganje korozivnoj atmosferi nije u potpunosti narušilo sposobnost zaštite premaza od korozije, dok uzorci I3 i I8 (koji imaju sličan sustav zaštite – Zn(P) + EP + PUR) pokazuju odlične rezultate, te se čine kao adekvatan sustav zaštite metala u primorskoj atmosferi.

Iz rezultata mjerenja debljine može se zaključiti da kod uzoraka I1, I2, I6 i I7 dolazi do smanjenja debljine premaza, dok uzorcima I3, I5 i I8 debljina raste.

Iz rezultata mjerenja sjaja, vidljivo je da svim uzorcima koji su imali neku vrijednost GU prije izlaganja ona znatno opada uslijed izlaganja primorskoj atmosferi, iz čega se da zaključiti da dugoročno izlaganje korozivnoj atmosferi nepovoljno utječe na svojstvo sjaja premaza.

Iz rezultata mjerenja boje ponovno uviđamo sličnost ponašanja para uzoraka N3-I3 te N8-I8 čiji  $\Delta E$  iznosi približno 7. Kod para uzoraka N7-I7 uviđamo najveću promjenu boje, a kod para uzoraka N6-I6 najmanju, iz čega se da zaključiti da je premaz na paru uzoraka broj 6 najpogodniji za izlaganje primorskoj atmosferi ako je očuvanje boje bitan parametar u primjeni.

Mjerenjem adhezije na međufazi premaz-čelik dobiveni su rezultati koji ukazuju na superiornost svojstva adhezije kod uzoraka sa Zn(P) + EP + PUR sustavima zaštite – I3, I7, te I8. Uzorci I1 i I2 pokazuju zadovoljavajući iznos vlačne sile potrebne za odvajanje sloja premaza od metala, dok uzorak I6 pokazuje najmanji iznos čvrstoće prijanjanja.

Uzimajući u obzir navedene rezultate možemo zaključiti da uzorci I3, I7 te I8 koji imaju najstroženiji sustav zaštite pokazuju i najbolja svojstva nakon izlaganja primorskoj atmosferi. Uzorci premazani primerima bogatima cinkom (I4, I5) podlegli su koroziji na većem dijelu površine uzorka. Uzorci I1 i I2 imaju prosječne performanse, ako se uzmu svi ispitivani parametri. Uzorak I6 koji je pretrpio značajnu koroziju, ima slabu adheziju na međupovršini premaz-metal, te ima potencijalno neadekvatno mehanički obrađenu površinu te se može zaključiti da nije prikladan za izlaganje primorskoj atmosferi.

Ukupni zaključak ovoga rada se impedancijskim mjerenjima može kvantitativno pokazati da je složenijim i višeslojnim sustavom zaštite metala premazom moguće u potpunosti zaštititi čelik od utjecaja korozije u primorskoj atmosferi, a da će jednostavniji sustavi zaštite ili oni kod kojih je

neadekvatno nanesen premaz u kratkom vremenu (unutar prve dvije godine) podleći utjecaju korozije.

## 6. REFERENCE

- [1] Martínez S., Nastavni materijali iz kolegija *Metalni materijali, korozija i zaštita*, FKIT, (2019.)
- [2] Otmačić-Ćurković H., *Konstruktivski materijali i zaštita*, FKIT, Zagreb, (2008.)
- [3] <http://tekol-teri.hr/images/akz3V.jpg> (pristup 13. rujna 2022.)
- [4] <https://www.chemcote.com.au/underwater-protective-coatings/> (pristup 13. rujna 2022.)
- [5] Hernández, H.H., Ruiz Reynoso, A.M., Trinidad González, J.C., González Morán, C.O., Hernández, J.G.M., Ruiz, A.M., Hernández, J.M., Cruz, R.O., *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels*, Intech open, (2020.)
- [6] Lasia, A., *Electrochemical Impedance and its Applications*, Springer, New York (2014.)
- [7] Barsoukov, E., Macdonald, J.R., *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications* (drugo izdanje), John Wiley & Sons, Inc., New Jersey (2005.) str. 18
- [8] Application Note AC-1, *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy*, (2003.)
- [9] Application Note, *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Gamry Instruments (2011.)
- [10] Loveday, D., Peterson, P., Rodgers, B., *Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy, Part 1: Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Gamry Instruments (2004.)
- [11] Orazem, M.E., Tribollet, B., *Electrochemical Impedance spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc, (2008.)
- [12] HRN EN ISO 16773-2, *Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) na visokootpornim prevučenim uzorcima – 2. dio: Prikupljanje podataka*, (drugo izdanje) (2016.)
- [13] Knudsen O. Ø., Forsgren A., *Corrosion Through Organic Coatings* (drugo izdanje) (2017.)

- [14] <https://www.performance-painting.com> (Pristup 12. rujna 2022.)
- [15] Thomas, N.L. *Prog. Org. Coat.* (1991.)
- [16] Thomas, N.L. *The protective action of red lead pigmented alkyds on rusted mild steel, in Proceedings of the Symposium on Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings, Electrochemical Society, Pennington, NJ, (1989.)*
- [17] Cabrera, N., and N.F. Mott. *Rep. Prog. Phys.* (1948.– 1949.)
- [18] Mills, D. J., and S. S. Jamali. *Prog. Org. Coat.* dio A, str. 8, (2017.)
- [19] <https://www.marineinsight.com/tech/understanding-sacrificial-anodes-on-ships/> (pristup 15. rujna 2022.)
- [20] J.E.O. Mayne, *Pigment electrochemistry. In Pigment Handbook, Vol. III: Characterisation and Physical Relationships*, ed. T. C. Patton, New York, str. 457. (1973.)
- [21] Mayne, J.E.O., and E.H. Ramshaw. *J. Appl. Chem.* 13, str. 553, (1969.)
- [22]. Troyk, P.R., M.J. Watson, and J.J. Poyezdala *Humidity testing of silicone polymers for corrosion control of implanted medical electronic prostheses. In Polymeric Materials for Corrosion Control*, ed. R.A. Dickie and F.L. Floyd. Washington, DC: American Chemical Society, str. 299. (1986.)
- [23] Troyk, P.R., et al. *Humidity testing of silicone polymers for corrosion control of implanted medical electronic prostheses. In Polymeric Materials for Corrosion Control*, ed. R.A. Dickie and F.L. Floyd. Washington, DC: American Chemical Society, str. 299. (1986.)
- [24] Dickie, R.A. *Prog. Org. Coat.* (1994.)
- [25] Mittal, K.L. *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*. London: Plenum Press, (1983.)
- [26] Lee, L.H. *The chemistry and physics of solid adhesion. In Fundamentals of Adhesion*, ed. L.H. Lee. London: Plenum Press, (1991.)
- [27] Bolger, J. *Acid base interactions between oxide surfaces and polar organic compounds. In Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*, ed. K.L. Mittal. London: Plenum Press, (1983.)
- [28] Hagen, C.H.M., et al. *The effect of surface pro-le on coating adhesion and corrosion resistance*. Presented at CORROSION/2016. Houston: NACE International, (2016.)
- [29] McLeod, K., and J.M. Sykes. *Blistering of paint coatings on steel in sea water, in Coatings and Surface Treatment for Corrosion and Wear Resistance*, ed. K.N. Strafford, P.K. Datta, and C.G. Googan. Chichester: Ellis Horwood Ltd., 295, (1984.)
- [30] Ritter, J.J. *J. Coat. Technol.* Str. 51, (1982.)
- [31] Leidheiser, H., W. Wang, and L. Igetoft. *Prog. Org. Coat.* 11, 19, (1983.)

[32] Jin, X.H., K.C. Tsay, A. Elbasir, and J.D. Scantlebury. *Adhesion and debonding of chlorinated rubber on mild steel. In Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings*, ed. D. Scantlebury and M. Kendig. Pennington, NJ: Electrochemical Society, (1987.)

[33] Kendig, M., R. Adisson, and S. Jeanjaquet. *The mechanism of cathodic debonding of hydroxy-terminated polybutadiene on steel from acoustic microscopy and surface energy analysis, in Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings*, ed. D. Scantlebury and M. Kendig. Pennington, NJ: Electrochemical Society, (1989.)

[34] Stratmann, M., R. Feser, and A. Leng. *Electrochim. Acta* (1994.)

[35] Hudec B., Ribičić K., Martinez S., Šoić I. *Quantitative Coating Quality Assessment on an Offshore Platform*, Materials performance (2022.)

[36] Liu, J., Li, Z., Zhang, L., Hou, J., Lu, Z., Zhang, P., Wang, B., & Jin, N. *Degradation behavior and mechanism of polyurethane coating for aerospace application under atmospheric conditions in South China Sea*. Progress in Organic Coatings, 136. (2019.)