

Pregled stanja tehnike senzora atmosfere korozijske

Babić, Marko

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:753566>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-22**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PRIMIJENJENE KEMIJE

Marko Babić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PRIMIJENJENE KEMIJE

Marko Babić

PREGLED TEHNIKE STANJA SENZORA ATMOSFERSKE KOROZIJE

State of the art review of techniques for atmospheric corrosion sensing

ZAVRŠNI RAD

Voditeljica rada: prof. dr. sc. Sanja Martinez

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

izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

izv. prof. dr. sc. Dragana Mutavdžić Pavlović

Zagreb, rujan 2018.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Kategorije korozivnosti prema ISO 9223 : 2012 i ISO 12944 – 2	2
2.2. Senzori za praćenje atmosferske korozije	5
2.2.1 Proizvođači senzora	6
2.3. Senzori na principu elektrokemijske impedancijske spektroskopije.....	8
2.3.1 Ispitivanje atmosferske korozije pod različitim uvjetima relativne vlažnosti.....	9
2.3.2 Proučavanje pomorske atmosferske korozije pod različitim uvjetima relativne vlažnosti.....	13
2.3.3 Određivanje brzine korozije metala pod tankim filmom elektrolita	16
2.4. Nadzor atmosferske korozije za automobilsku industriju senzorom koji radi na galvanskom principu	19
2.5. Novi senzor na principu tehnike elektrokemijskog šuma.....	23
3. ZAKLJUČAK	25
4. LITERATURA.....	26
5. ŽIVOTOPIS	28

Prije svega želim iskreno zahvaliti svojoj mentorici, prof. dr. sc. Sanji Martinez na pomoći i podršci tokom rada na ovoj temi.

Veliko hvala mojoj obitelji koja mi je uvijek bila oslonac i motivacija i što mi je nesebično omogućila studiranje i ostvarivanje svojih ciljeva. Također želim zahvaliti svojim prijateljima i kolegama koji su uvijek tu za mene.

SAŽETAK

U ovom radu dan je teorijski pregled stanja tehnike senzora atmosfere korozije. Atmosferska korozija bitan je problem industrijskog i infrastrukturnog inženjerstva pa su osmišljene brojne tehnike i senzori za njeno sprječavanje. Približna procjena atmosfere korozivne brzine može se napraviti uz pomoć normi ISO 9223 : 2012 i ISO 12944 – 2, a senzori omogućuju njezino izravno mjerenje. U radu su opisani primjeri senzora koji koriste elektrokemijske metode mjerenja brzine korozije.

Opisane su tri različite vrste senzora na principu elektrokemijske impedancijske spektroskopije kojima je ispitivana atmosfera korozija pod različitim uvjetima vlage, atmosfera korozija u morskim uvjetima i brzina korozije metala pod tankim filmom elektrolita. Opisan je Fe-Ag tip senzora za praćenje brzine korozije u automobilske industriji koji radi na galvanskom principu. Senzori i tehnike praćenja korozije stalno se unaprjeđuju pa je tako u ovom radu opisan novi elektrokemijski senzor povezan s tehnikom elektrokemijskog šuma.

Ključne riječi: atmosfera korozija, senzor, korozivnost, relativna vlažnost, željezni stup, elektrolitni film

SUMMARY

In this thesis a review of the state-of-the-art of the atmospheric corrosion sensor techniques has been given. Atmospheric corrosion is an important issue of industrial and infrastructure engineering therefore many techniques and sensors have been developed for its prevention. Approximate corrosion rate estimation can be made using standards ISO 9223: 2012 and ISO 12944-2 but sensors enable its direct measurement.

This thesis describes atmospheric sensors based on electrochemical techniques. Three different sensors, based on electrochemical impedance spectroscopy, for monitoring atmospheric corrosion under various humidity conditions, marine atmospheric corrosion and the corrosion rate of metal under a thin electrolyte film, have been described. Fe-Ag sensor for use in automotive industry, based on galvanic principle, is presented. Corrosion monitoring sensors and techniques are constantly being improved so that a new electrochemical sensor related to electrochemical noise has also been described in this thesis.

Keywords: atmospheric corrosion, sensor, corrosion, relative humidity, iron column, electrolytic film

1. UVOD

Atmosferska korozija je propadanje metalnog materijala izazvano kemijskom ili elektrokemijskom reakcijom između metala i njegovog okoliša¹. Najrašireniji oblik atmosferske korozije rezultat je djelovanja dvaju čimbenika, kisika i vlage. U nedostatku jednoga od njih ne dolazi do korozije. U suhom zraku kod relativne vlažnosti manje od 60% korozija je zanemariva. Zemljino prirodno okruženje kisika i kondenzirane vodene pare je dovoljno da postupno uzrokuje koroziju metala, posebice željeza i čelika, proizvodeći željezov oksid, češće poznat pod nazivom hrđa. Atmosferska korozija je posebno jaka u industrijskim zonama i u primorskim predjelima. Intenzitet atmosferske korozije prati se na uzorcima izloženim industrijskoj, gradskoj, morskoj i ruralnoj sredini, u posebnim komorama za ispitivanje atmosferske korozije.

Poznato je da su neka okruženja korozivnija od drugih². Na primjer, željezni objekti korodiraju značajno brže u blizini morskog okoliša nego kada se nalaze u unutrašnjosti ruralnog područja. Različite atmosferske tvari uzrokuju koroziju metala. Tipične atmosferske vrste koje pospešuju koroziju su kloridne soli (morska sredina) i korozivni plinovi kao što su sumporni dioksid (SO_2), sumporovodik (H_2S), klorovodik (HCl) i oksidi dušika (NO_2 , N_2O_4 , NO) povezani s industrijskim zagađenjima (proces izgaranja iz dizelskih ili benzinskih motora). Ti spojevi potiču koroziju osiguravanjem kiselog okoliša korozijskih ćelija otapanjem zaštitnih oksidnih slojeva s metalnih površina. Korozija mijenja mikrostrukturu i drastično smanjuje mehaničku čvrstoću i radni vijek metala.

Po svojem je obliku atmosferska korozija uglavnom opća korozija³. Opća korozija najčešći je i najrašireniji, ali najmanje opasan oblik korozije jer zahvaća približno jednoliko površinu materijala izloženu nekom agresivnom okolišu i uzrokuje najveći gubitak mase metala, ali i najmanje stanjenje stijenke. Opća korozija u atmosferi odvija se u tankom sloju vlage na površini metala koji ne mora biti vidljiv golim okom. Brzina korozije ubrzana je povećanjem relativne vlažnosti, pojavom kondenzacije i povećanjem zagađenosti atmosfere. Temperatura okoliša i tlak zraka također utječu na koroziju. Odvijanje korozije očekuje se pri temperaturi većoj od 0°C i relativnoj vlažnosti većoj od 60%³.

Proučavanje atmosferske korozije je neophodno jer je ova vrsta oštećenja najčešća među različitim vrstama oštećenja korozije. Široko je rasprostranjena i utječe na vanjske i unutarnje instalacije poput stambenih objekata, vozila i industrijskih postrojenja. Konstrukcije u unutrašnjosti zgrada koje su dobro izolirane od okoliša obično ne hrđaju.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Kategorije korozivnosti prema ISO 9223 : 2012 i ISO 12944 – 2

Korozija u atmosferi ovisi o mnogim meteorološkim i kemijskim parametrima u zraku te njihovim kombinacijama što zahtijeva veliku količinu podataka za razumijevanje korozivnosti u atmosferi. Korozivnost se može mjeriti praćenjem gubitka mase metala tijekom godišnjeg ciklusa promjene vremenskih parametara i koncentracije atmosferskih onečišćujućih tvari⁴. Maseni gubitak je razlika između izvorne težine i konačne težine nakon uklanjanja korozivskih produkata. Brzina korozije se izražava u gramima po kvadratnom metru godišnje ($\text{g m}^{-2} \text{god}^{-1}$). Prema ISO 9223 : 2012 rezultati se mogu grupirati po korozivskim kategorijama koji su dani za korozivsku brzinu ugljičnog čelika, bakra, cinka i aluminija, za prvu godinu izloženosti (slika 1).

Korozivnost	Kategorija	Ugljični čelik ($\text{g m}^{-2} \text{god}^{-1}$)	Cink ($\text{g m}^{-2} \text{god}^{-1}$)	Bakar ($\text{g m}^{-2} \text{god}^{-1}$)	Aluminij ($\text{g m}^{-2} \text{god}^{-1}$)
C1	vrlo niska	≤ 1.3	≤ 0.1	≤ 0.1	Neznatan
C2	niska	1.3–25	0.1–0.7	0.1–0.6	≤ 0.6
C3	srednja	25–50	0.7–2.1	0.6–1.3	0.6–2
C4	visoka	50–80	2.1–4.2	1.3–2.8	2–5
C5	vrlo visoka	80–200	4.2–8.4	2.8–5.6	5–10
CX	ekstremna	200–700	8.4–25	5.6–10	> 10

Slika 1. Stope korozije za prvu godinu izloženosti za različite kategorije korozivnosti u ISO 9223 : 2012⁴

CX kategorija ekstremne korozivnosti odnosi se na specifične morske i pomorske odnosno industrijske okoline.

Procjena brzine korozije na nekoj konstrukciji koja je bila izložena atmosferskoj koroziji može se izračunati ultrazvučnim mjeračem, mjerenjem preostale debljine stijenke. Procjena korozijske prijetnje i brzine kojom će korodirati konstrukcije izložene atmosferi može se napraviti pomoću tabličnih podataka (tablica 1) danih u normi ISO 12944 – 2³.

Tablica 1. Kategorije korozivnosti prema ISO 12944-2³

Kategorija korozivnosti	Gubitak mase/debljine stijenke niskougljičnog čelika nakon 1. godine izlaganja		Primjer tipičnog okoliša	
	Gubitak mase / g m ⁻²	Gubitak debljine / μm	Eksterijer	Interijer
C1 vrlo niska	< 10	< 1,3		Grijani prostori s čistom atmosferom npr. uredi, škole i sl.
C2 niska	>10 do 200	>1,3 do 25	Atmosfere s niskom razinom zagađenja. Većinom ruralna područja.	Negrijane zgrade u kojima može doći do kondenzacije, npr. depoi, sportske dvorane.
C3 srednja	>200 do 400	>25 do 50	Urbana i industrijska atmosfera, srednje zagađena sumpornim dioksidom. Obalna područja s malim salinitetom.	Proizvodne prostorije s visokom važnošću i nešto zagađenja, npr. tvornice hrane, pivovare, perionice rublja, mljekare.
C4 visoka	>400 do 650	<50 do 80	Industrijska područja i obalna područja sa srednjim salinitetom.	Kemijske tvornice, bazeni, obala brodogradilišta.
C5-I	650-1500	80-200	Industrijska atmosfera s visokom vlažnošću i zagađenjem.	Zgrade ili područja sa skoro stalnom kondenzacijom i zagađenjem.
C5M			Obalna područja visokog saliniteta.	

Zanimljiv primjer konstrukcije izložene atmosferskoj koroziji je željezni stup u Indiji, u blizini grada Delhija. Nekorodirajući željezni stup podignut 415. g. pr.Kr. u čast cara Chandragupte II. (slika 2), ubraja se u čuda starog svijeta⁵. Željezni stup, koji i dan danas odolijeva monsunskim kišama i koroziji, težak je oko 6,5 tona, visok 7,3 metra, promjera 42 cm u osnovi, a 30 cm pri vrhu. Stup je proizveden starim postupkom kovačkog zavarivanja jer je pokazano da se sastoji od 98 % kovanog željeza, čime se uglavnom objašnjava njegova dugovječnost.

Ogroman željezni stup dovodi suvremene znanstvenike u nedoumicu jer ne mogu odrediti što ga štiti od korozije, kao i drugih atmosferskih utjecaja. Smatra se da je to ponajviše uslijed sadržaja sumpora i fosfora te pogodnih klimatskih uvjeta. Ustanovljeno je da željezni stup u Delhiju ima, osim željeza, u masenim postocima prosječno oko 0,08 % sumpora, 0,11 % fosfora, 0,46 % silicija i 0,08 % ugljika⁶. Stari kovači nisu upotrebljavali vapnenac, kao što se to danas koristi u visokoj peći pa je sadržaj fosfora u željeznom stupu u Delhiju puno veći nego u današnjem željezu (obično manje od 0,05 %). Taj visok sadržaj fosfora stvara zaštitni film na površini stupa koji mu pruža veliku otpornost prema koroziji.

Očigledno je da je drevna Indija postigla velike uspjehe u obradi željeza. Zagovornici teorija o izvanzemaljskim posjetiocima tvrde da je napravljen na drugom planetu kao poklon stanovnicima Zemlje. Prema drugoj verziji iskovan je od ogromnog željeznog meteorita.



Slika 2. Prikaz nekorodirajućeg željeznog stupa u Delhiju⁵

2.2. Senzori za praćenje atmosferske korozije

Jedan od načina praćenja korozije je primjena senzora za koroziju, uređaja koji se mogu postaviti na potencijalno korodirajući objekt ili u okolinu objekta². Korozija se pojavljuje u mnogo različitih okruženja i zato postoje mnoge vrste različitih korozijskih senzora.

Neke od tehnika koje su primijenjene u razvoju korozijskih senzora:

a) Električni otpor – kada je osjetni element korodiran, njegov električni otpor se povećava i tako pruža mogućnost mjerenja brzine korozije.

b) Induktivna otpornost – senzorski element reagira na promjene induktivne otpornosti zavojnice ugrađene u senzor, čime se osigurava mjera brzine korozije.

c) Otpor linearne polarizacije – elektrokemijska tehnika u kojoj se primjenjuje mala promjena potencijala i mjeri se dobivena struja. Nagib potencijal/struja krivulje predstavlja polarizacijski otpor koja daje mjeru korozijske brzine.

d) Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) – novija tehnika u kojoj se primjenjuje mali izmjenični potencijal i dobivena struja analizira kako bi se dobila informacija o impedanciji. EIS pruža mnogo informacija o korozijskim procesima i zaštitnim premazima, ali je analiza često složena.

e) Elektrokemijski šum – novija tehnika koja mjeri električni šum koji je povezan s nekim korozijskim procesima, kao što je rupičasta korozija.

f) Senzori vodika – razvijanje vodika je jedan od dva uobičajena katodna procesa u koroziji (druga je redukcija kisika) pa je prisustvo vodikovog plina indikacija pojave korozije.

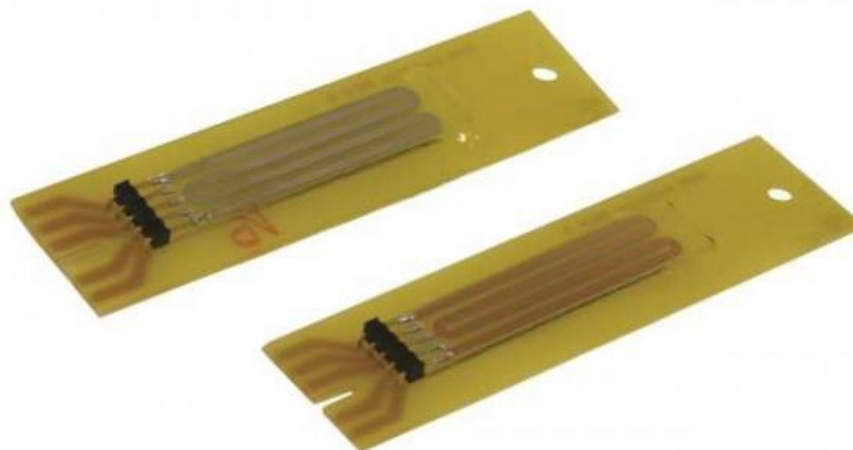
2.2.1 Proizvođači senzora

U svijetu postoji vrlo ograničen broj proizvođača korozivskih senzora, a još manje onih koji nude senzore atmosferske korozije. Tvrtka Cosasco je lider u nadzoru korozije od 1950. godine. Cosasco nudi širok raspon rješenja za korozivske probleme u različitim industrijama, uključujući naftu i plin, petrokemijsku industriju, obradu vode, kemikalije te farmaceutske proizvode⁷.

Dizajnira i proizvodi sustave i opremu za nadzor korozije, uključujući instrumente, senzore, sonde, kupone, mehaničke pristupne sustave, integrirane poslužitelje i softvere za upravljanje korozijom.

Cosasco se obvezao pružati proizvode i usluge najviše razine kvalitete u skladu s najsuvremenijom tehnologijom u industrijama koje služi. Sjedište tvrtke nalazi se u SAD-u, a prodajni uredi nalaze se u Singapuru, Škotskoj, Australiji i Kini.

Atmosferski korozivski senzor 610 (slika 3) tvrtke Cosasco je visoko osjetljivi senzor korozije koji prati korozivnost zraka u kontrolnim prostorijama, u centrima za upravljanje motorom, blizu ispušnih stakalaca i drugim primjenama za praćenje okoline. Značajke navedenog senzora su precizno mjerenje gubitka metala manjeg od jednog nanometra, brzo otkrivanje degradacije sustava filtriranja zraka, niska cijena i kompatibilnost sa standardnim instrumentima za nadzor korozije.



Slika 3. Prikaz atmosferskog korozivskog senzora 610⁷

Tvrtka Metal Samples također je specijalizirana za proizvodnju proizvoda za praćenje korozije i procjenu materijala⁸. Nude cijeli niz sustava za praćenje korozije, uključujući i pristupne priključke za sustave s visokim tlakom i temperaturom za umetanje sonde, kemijske sustave ubrizgavanja, mlaznice i drugo. Instrumenti za koroziju uključuju prijenosna brojila i odašiljače za bilježenje podataka. Ostali proizvodi uključuju testne kupone za koroziju, držače, sustave umetanja i testne police.

U suradnji s Corr instruments kompanijom za ispitivanja korozivnosti osmišljene su sonde s višeelektrodnim sensorima (CMS senzori) (slika 4) izrađene od ugljičnog čelika, nehrđajućeg čelika, legure na bazi nikla, aluminija i bakra. Također se mogu izrađivati od materijala istih mikrostruktura i slične toplinske obrade kao i materijala komponente sustava koji se nadziru. Veličina senzorske elektrode varira od 0.1 do 3 mm u promjeru, ovisno o primjeni. Tipični brojevi elektroda u CMS sondi su 9, 16 ili 25 i variraju od 8 do 100 za laboratorijske analize korozije i elektrokemijske studije.

Corr instruments je osnovan 2003. godine⁹. Njihovi sustavi nadzora korozije temelje se na tehnologiji spojenih CMS senzora koja je jedina poznata metoda za praćenje kvantitativne brzine korozije u realnom vremenu. Aktivno sudjeluju u razvoju standarda za praćenje korozije kod NACE, društva za zaštitu ljudi, imovine i okoliša od štetnih učinaka korozije koji postoji već 75 godina.



Slika 4. Prikaz CMS senzora⁸

2.3. Senzori na principu elektrokemijske impedancijske spektroskopije

Eletromagnetska impedancijska spektroskopija (EIS) uz već spomenutu definiciju opisuje kinetiku i mehanizam elektrokemijskih naprava i pojava kao što su korozija, poluvodički procesi, baterije, elektrokataliza, elektroplatiranje i elektro-organske sinteze.

Prednosti EIS tehnike u odnosu na ostale spomenute tehnike razvoja korozijskih senzora su:

1) Primjena vrlo malih pobudnih amplituda često u rasponu potencijala od 5 do 10 milivolta (mV) od vrha do vrha vala. Pobudni val takve amplitude uzrokuje minimalno narušavanje ispitivanog elektrokemijskog sustava, umanjujući pogreške uzrokovane mjernom tehnikom¹⁰.

2) Dobivanje dragocjenih mehanističkih informacija, budući da elektrokemijsko-impedancijski eksperimenti pribavljaju podatke i o elektrodnom kapacitetu i o kinetici prijenosa naboja.

Uvjeti površine elektroda se ne mijenjaju tijekom mjerenja EIS-a zbog upotrebe vrlo malih pobudnih amplituda, a struja koja prolazi takvim elektrodama je izuzetno mala¹¹. Stoga se EIS može primijeniti za praćenje korozije u stvarnim uvjetima.

Pored gore navedenih prednosti postoji i nedostatak ove tehnike. To je intuitivni pristup analizi što znači da se impedancijski spektar dobiven za određeni elektrokemijski sustav može povezati s jednim ili više ekvivalentnih krugova¹⁰. Ta informacija može se upotrijebiti za potvrdu mehanističkog modela sustava ili barem za odbacivanje netočnih modela.

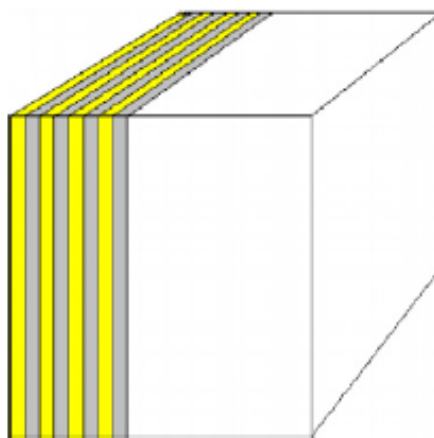
Tehnika elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) u koroziji koristi se za:

- a) ispitivanje atmosferske korozije pod različitim realnim uvjetima vlage
- b) proučavanje pomorske atmosferske korozije pod različitim uvjetima relativne vlažnosti
- c) određivanje brzine korozije metala pod tankim filmom elektrolita.

2.3.1 Ispitivanje atmosfere korozijske pod različitim uvjetima relativne vlažnosti

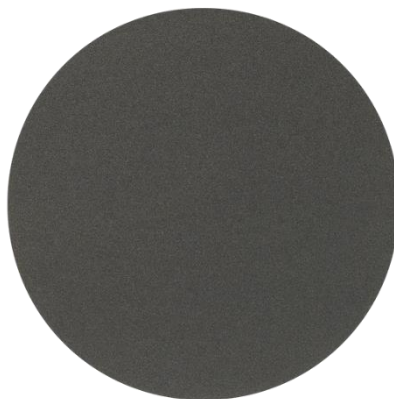
Trošak propadanja materijala zbog korozijske u atmosferskom okruženju je ogroman i zbog toga se danas atmosferska korozijska široko istražuje. Budući da je proces korozijske pretežno nadziran elektrokemijskim reakcijama, atmosferska korozijska na temelju elektrokemijskih mjerenja privukla je pozornost mnogih istraživača¹². Iako elektrokemijsko praćenje atmosferskog korozijskog procesa otežanim čine tanki filmovi ili apsorbirani slojevi elektrolita, nekoliko tehnika praćenja atmosfere korozijske prilagođeno je za takve svrhe. U laboratorijskim simuliranim okruženjima s varijabilnom relativnom vlagom i određenim sadržajem klora tehnika EIS uspješno se koristi za proučavanje atmosfere korozijske ispod tankog filma elektrolita debljine 10 – 1000 μm .

Autori Chunling Li, Yuantai Ma, Ying Li , Fuhui Wang¹² u svom su istraživanju opisali korištenje EIS metode za proučavanje atmosferskog korozijskog ponašanja Cor-ten A čelika pod utjecajem različite relativne vlage u laboratorijskim simuliranim okruženjima. Cilj istraživanja bio je utvrditi atmosfere uvjete koji će dati pouzdane EIS podatke i pojasniti potrebne parametre koji bi mogli poslužiti kao signali za primjenu EIS u atmosferskoj korozijskoj u stvarnim terenskim uvjetima. Uzorci su pripremljeni od čelika (Cor-ten A), a u elektrokemijskom mjerenju korišten je dvoelektrodni sustav. Elektroda je pripremljena od čeličnih ploča dimenzija 10 mm x 10 mm x 0.5 mm. Svaka ploča je bila odvojena od susjedne tankim izolatorom debljine 0,5 mm, a zatim su ploče postavljene u epoksidnu smolu (slika 5).



Slika 5. Shematski prikaz elektrode¹²

Epoksidne smole su kemijski inertni polimeri s najmanje dvije epoksidne skupine koji se povezivanjem lančastih molekula mogu prevesti u visokomolekulske polimerne materijale. Elektroda je složena na SiC papir kako bi se dobila glatka površina (slika 6).

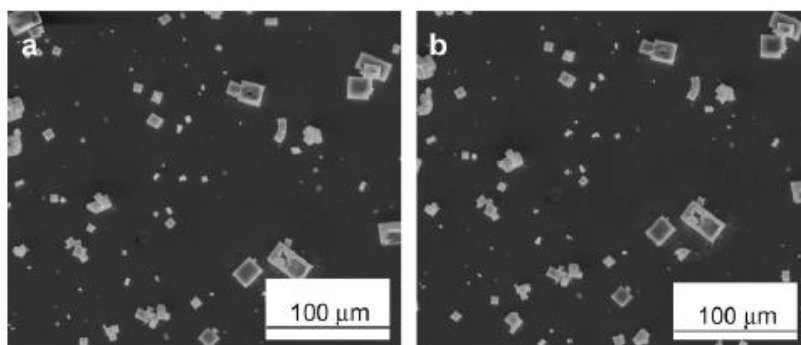


Slika 6. Prikaz SiC papira¹²

U simulaciji okoline korištene su paralelne atmosferske komore. Relativna vlažnost od 5-60 % RH postignuta je s određenim količinama silikagela u atmosferskoj komori. Relativna vlažnost od 70-100 % u simuliranom okolišu postignuta je s mješavinama vode i glicerola ubrizgavanjem u ispitnu komoru. Temperatura prostora održavana je na $22 \pm 0,5$ °C. Kako bi se simulirale čestice NaCl u zraku uzorci s česticama bili su vodoravno smješteni u simuliranoj atmosferskoj komori. Dan kasnije, simulirano okruženje bilo je prikladno za upotrebu.

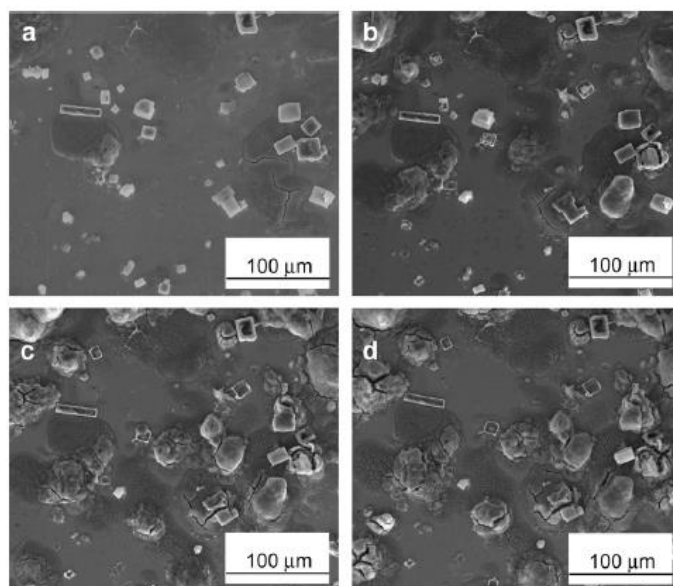
Karakterizacija hrđe je postignuta pomoću infracrvene spektroskopije, dok su površine elektrode karakterizirane skeniranjem pomoću elektronskog mikroskopa SEM (XL30FEG). Za infracrvenu spektroskopijsku analizu pomoću noža uklonio se produkt hrđe. Oko 3 mg hrđe pomiješano je s oko 100 mg čistog bezvodnog KBr u fini prah. Smjesa je potom prešana u jednostavni kružni disk debljine od oko 1 mm. Produkti korozije na površinama uzoraka čelika koji su stavljeni u paralelnu testnu atmosfersku komoru nakon atmosferske korozije uklonjeni su kemijski uranjanjem u specifičnu otopinu (500 ml HCl + 500 ml destilirane vode + 3,5 g heksametilentetramina) koja se snažno miješa 10 s pri 25 °C. Nakon potpunog uklanjanja korozijskih produkata, uzorci su isprani destiliranom vodom, osušeni na toplom zraku i zatim vagani kako bi se odredio njihov gubitak mase.

Iz slike 7 primjećuje se da u roku od 216 h nije nastao nikakav korozijski produkt kod 60 % relativne vlažnosti. Sve čestice NaCl ostale su u izvornom stanju.



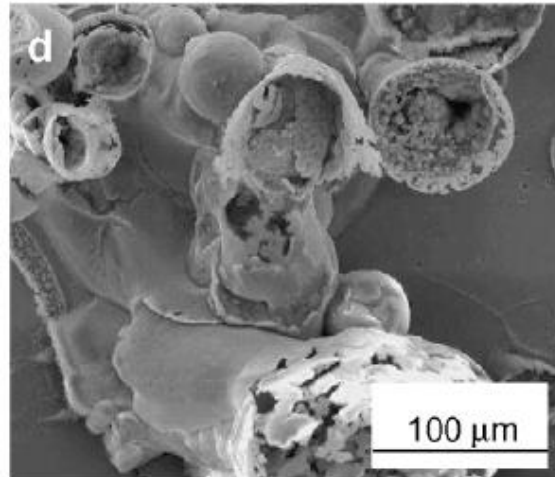
Slika 7. Morfologija uzoraka čelika (Cor-ten A) na vremenske uvjete pri 60 % relativne vlažnosti: a) 0 h i b) 216 h¹²

Kod 70 % relativne vlažnosti (slika 8) postoje dokazi o koroziji s nestankom nekih čestica NaCl. U tom trenutku očituju se i male količine korozijskog produkta, koje se dižu iz metalne površine poput membrane s malim pukotinama. Iako je 70 % relativne vlažnosti bilo ispod točke otapanja NaCl (75 % relativne vlažnosti), neke čestice su nestale. To može biti uzrokovano mikrostrukturiranim korozijskim produktima koji povećavaju kapilarnu koheziju molekula vode na površini, što može potaknuti otapanje čestica NaCl.



Slika 8. Morfologija sloja hrđe na uzorcima čelika (Cor-ten A) nakon različitih razdoblja izloženosti na 70 % RH: (a) 2 h, (b) 24 h, (c) 144 h i (d) 216 h¹²

Pri 80 % relativne vlažnosti čestice NaCl otopljene su u sloju elektrolita vlage, a produkti korozije bili su nodularni (kugličasti). Kod 100 % - tne relativne vlažnosti zabilježen je sličan učinak. Nodule su rasle i oblikovale cvjetne latice korozijskog produkta (slika 9).



Slika 9. Prikaz cvjetne latice korozijskog produkta¹²

EIS mjerenjem ispitivao se karakter ispitnih elektroda u uvjetima od 5 % do 100 % relativne vlažnosti. Pri 5 % do 30 % relativne vlažnosti, na površini elektrode nije nastao korozijski produkt, a adsorbirana voda bila je manja od jednog monosloja što upućuje na postojanje suhih uvjeta na njezinoj površini. Kod raspona od 40 % do 60 % relativne vlažnosti jedina razlika u odnosu na prethodni raspon bila je u debljini adsorbirane vode koja je iznosila dva ili čak tri monosloja. Kad je relativna vlažnost iznad 70 %, adsorbirani vodeni film i raspadanje NaCl omogućuju povoljne uvjete za elektrokemijsku reakciju, što dovodi do pojave korozijskog procesa (slika 8).

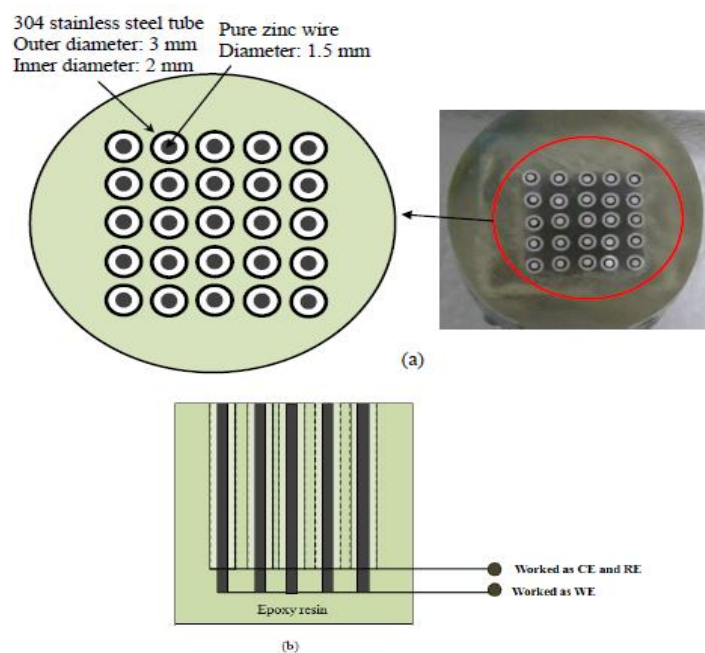
2.3.2 Proučavanje pomorske atmosferske korozije pod različitim uvjetima relativne vlažnosti

Korozija metalnih konstrukcija može nanijeti značajnu štetu infrastrukturi, transportu, komunalnim i proizvodnim djelatnostima, osobito u obalnim područjima gdje je doprinos slanosti zraka u strukturnoj degradaciji metala veći od one industrijskih onečišćujućih tvari¹¹. Stoga je detekcija morske atmosferske korozije od velike praktične važnosti.

Višelektrodni senzori temeljeni na elektrokemijskoj impedancijskoj spektroskopiji (EIS) razvijeni su za praćenje morske atmosferske korozije u simuliranom morskom okolišu s različitim relativnim vlažnostima i površinskim sadržajem kloridnih iona.

Autori Xiumin Ma, Qingli Cheng, Meng Zheng, Fangying Cui i Baorong Hou¹¹ u svom su istraživanju koristili dva elektronska sustava s višeelektrodnim sensorima za praćenje morske atmosferske korozije cinka.

Dizajn višeelektrodnog senzora uključivao je 25 identičnih radnih elektroda izrađenih od čistih cinkovih žica (masenog udjela cinka 99,99 %) i 25 identičnih protuelektroda izrađenih od 304 nehrđajućeg čelika. Raspoređene su kao matrice veličine 5 x 5 pomoću bakelitne smole. Radne elektrode s promjerima od 1,5 mm pojedinačno su ugrađene u središte protuelektroda unutarnjeg promjera 2 mm i vanjskog promjera 3 mm te odvojeni od njih tankim izolatorom od 0,15 mm (slika 10). Sve radne elektrode i protuelektrode bile su ugrađene u epoksidnu smolu. Prije elektrokemijskih ispitivanja, konstruirani višeelektrodni senzori postupno su brušeni pomoću SiC papira, premazani acetonom 2 minute, a zatim sušeni pod hladnim strujanjem zraka. Nakon toga, senzor je stavljen u eksikator 24 h.



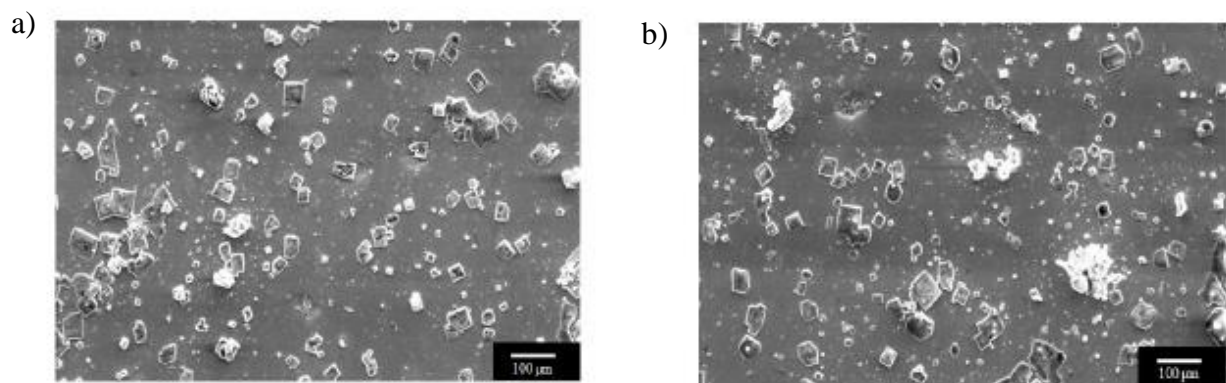
Slika 10. Dizajn višeelektrodnog senzora: a) gornji pregled i b) bočni pregled¹¹

Raspon relativne vlažnosti od 40 % do 100 % održavan je korištenjem zasićene otopine soli. Čestice NaCl ostaju u izvornom stanju ispod 40 % relativne vlažnosti, a na površini uzorka ne nastaju proizvodi korozije. Tako je u ovom istraživanju korišteno 40 % - tno do 100 % - tno područje relativne vlažnosti. Kako bi se simulirale čestice NaCl u zraku pronađene u morskoj atmosferi, čestice NaCl bile su jednoliko nanosene na višeelektrodne senzorske površine. Senzori su zatim stavljeni u različite vlažne komore pri konstantnoj temperaturi (25 °C). Brzina protoka čistog vlažnog zraka koji prolazi kroz komoru za izlaganje bio je 100 mL min⁻¹.

Za mjerenje gubitka mase upotrijebljen je uzorak velike površine cinka (50 mm × 10 mm × 1 mm), a izmjerena je masa prije i poslije korozije. Produkti korozije su kemijski uklonjeni uranjanjem u otopinu NH₄Cl (100 g L⁻¹) na 70 °C. Nakon potpunog uklanjanja korozijskih produkata, uzorci su isprani s velikom količinom destilirane vode, osušeni, a potom izvagani kako bi se odredio njihov gubitak mase.

Površinske morfologije elektrode cinka nakon određivanja gubitka mase u simuliranom morskom okolišu pokazuju da nakon 168 h izlaganja ispod 40 % i 60 % relativne vlažnosti na površini uzorka nisu nastali nikakvi produkti korozije (slika 11). Sve čestice NaCl ostale su u izvornom stanju jer su relativne vlažnosti bile znatno ispod točke raspadanja NaCl. Pri 75 % relativne vlažnosti produkti korozije sporadično su raspršeni na površini elektrode, a čestice NaCl su otopljene u sloju vlage (slika 12). Kod 85 % - tne relativne vlažnosti čini se da je uzorak

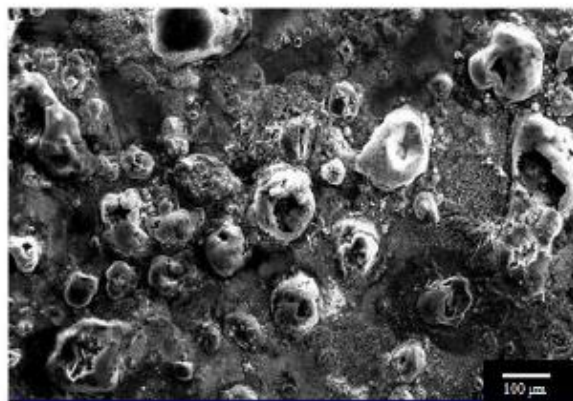
prolazio kroz tešku lokalnu koroziju, koja se manifestirala u obliku cvjetnih latica koje su na kraju gotovo pokrivala cijelu površinu elektroda (slika 13). Sličan učinak zabilježen je pri 97 % relativne vlažnosti međutim korozija na površini elektroda bila je općenitija u usporedbi s onima koje su se pojavile na 75 % i 85 % relativne vlažnosti. Korozijski učinci postaju jači jer se apsorbira veća količina vode, a na cijeloj površini elektroda nastaju veći slojevi elektrolita.



Slika 11. Morfologija korozijskih produkata na uzorku cinka: a) 40 % relativne vlažnosti i b) 60 % relativne vlažnosti¹¹



Slika 12. Morfologija korozijskih produkata na uzorku cinka pri 75 % relativne vlažnosti¹¹

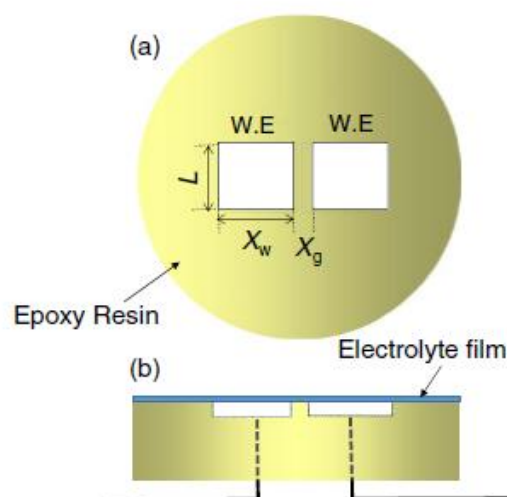


Slika 13. Morfologija korozivskih produkata na uzorku cinka pri 85 % relativne vlažnosti¹¹

2.3.3 Određivanje brzine korozije metala pod tankim filmom elektrolita

Atmosferska korozija metala proizlazi iz iznimno tankog elektrolitskog filma formiranog na metalnoj površini zbog vlage u zraku ili kiši. Soli i zagađivači koji se nalaze u zraku mogu dovesti do formiranja debljeg elektrolita¹³. Stupanj atmosferske korozije u velikoj mjeri ovisi o debljini elektrolitskog filma. Međutim, u takvim uvjetima iznimno je teško primijeniti konvencionalne elektrokemijske tehnike. Najveći problem je izuzetno visoka otpornost otopina, što dovodi do neravnih strujnih raspodjela preko radne elektrode u elektrokemijskim mjerenjima i ozbiljnih pogrešaka u mjerenju brzine atmosferske korozije.

Autori Yanzhuo Shi, Eiji Tada i Atsushi Nishikata¹³ u svom su istraživanju objasnili primjenu EIS za proučavanje korozije metala koji su prekriveni tankim elektrolitskim filmom. Korišten je sustav dviju elektrodnih ćelija. Par identičnih metalnih ploča (10 mm x 10 mm) ugrađen je paralelno s razmakom od 0,2 mm u epoksidnu smolu. Kao elektroda korištena je ploča od ugljičnog čelika ili ploča 316 L nehrđajućeg čelika (niski udio ugljika). Kako bi se spriječila korozija u pukotinama, sve metalne ploče su premazane zaštitnim premazom prije nego što su ugrađene u epoksidnu smolu. Ćelija je brušena SiC papirom, odmašćena etanolom i isprana destiliranom vodom prije eksperimenta. Jedna elektroda spojena je na radni elektrodni kabel elektrokemijske mjerne jedinice, a druga elektroda na referentne i protuelektrodne kabele (slika 14).

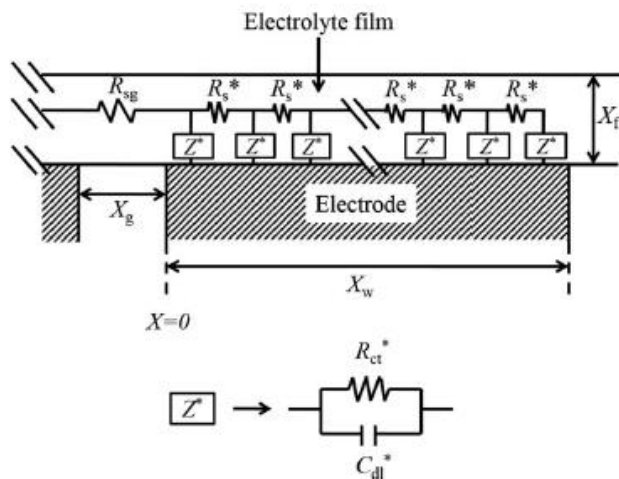


Slika 14. Shematski prikaz dvoelektrodne ćelije za EIS mjerenje metala prekrivenog tankim elektrolitnim filmom: a) gornji i b) bočni pogled¹³

Kao elektrolitni film koristila se otopina NaCl ili NaNO₃. Za filmove deblje od 50 μm, korištena je 20 mM otopina NaCl. Kako bi se smanjilo isparavanje elektrolita tijekom EIS mjerenja i na dnu dvoelektrodne ćelije stavljena je ista otopina NaCl. Volumen otopine NaCl (V_f) stavljenog na površinu željene debljine filma (X_f) definiran je jednačom:

$$V_f = \pi r^2 X_f \quad (1)$$

gdje je r radijus ćelije. Za filmove tanje od 25 μm korištena je smjesa 2 M otopine NaNO₃ i etanola. Uzorak je bio izložen 95 % - tnoj relativnoj vlažnosti tijekom jednog sata prije mjerenja EIS. Da bi se smanjile količine korozivskih produkata na površini uzorka, korištena je blaga otopina NaNO₃. Samo je etanol ispario jer je ravnotežna koncentracija NaNO₃ približno 2 M pri 95 % relativne vlažnosti. Tako je na elektrodnoj površini formiran ravnomjerni elektrolitni film od 2 M NaNO₃. V_f (NaNO₃) izračunava se iz jednačbe 1. EIS mjerenja provedena su na potencijalu otvorenog kruga amplitude 10 mV. Impedancija na granici faza metala i elektrolita (Z ukupno) dobivena je dijeljenjem izmjerene impedancije dvije elektrodne ćelije (slika 14) s dva. Tanki sloj elektrolita u dodiru s metalom može se prikazati jednodimenzionalnim distribuiranim konstantnim ekvivalentnim krugom, tj. TML krugom, kao što je prikazano na slici 15.



Slika 15. TML krug za metal pokriven tankim elektrolitskim filmom¹³

Ukupna impedancija, Z ukupno (Ω), granice faza elektroda / elektrolit dana je na sljedeći način:

$$Z_{\text{total}} = Z_w \coth(\gamma X_w) + \frac{R_{sg}}{2}, \quad (2)$$

$$\gamma = \sqrt{\frac{R_s^*}{Z^*}}, \quad (3)$$

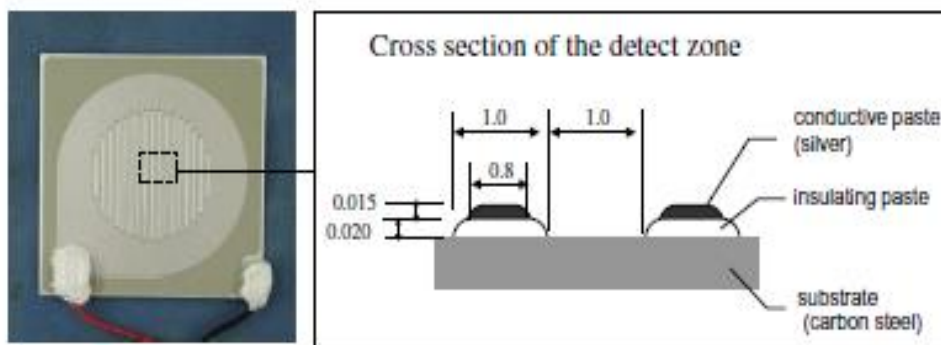
$$Z_w = \sqrt{R_s^* Z^*} \quad (4)$$

gdje je X_w (cm) širina i duljina elektrode prikazane na slici 15, R_s^* (cm^{-1}) otpornost otopine preko elektrode po jedinici duljine i Z^* (cm) međufazna impedancija po jedinici duljine, R_{sg} (Ω) je otpor otopine u području između razmaka dviju elektroda. Simbol (*) daje se parametrima definiranim za model jednodimenzionalnog ekvivalentnog kruga. Kada je vrijednost (Z ukupno) mala uspostavlja se ravnomjerna raspodjela struje preko površine elektrode. S druge strane, kada je (Z ukupno) iznimno velik struja se koncentrira na najbližim rubovima dviju elektroda (slika 15) i smanjuje s udaljenosti od ruba.

2.4. Nadzor atmosfere korozije za automobilsku industriju senzorom koji radi na galvanskom principu

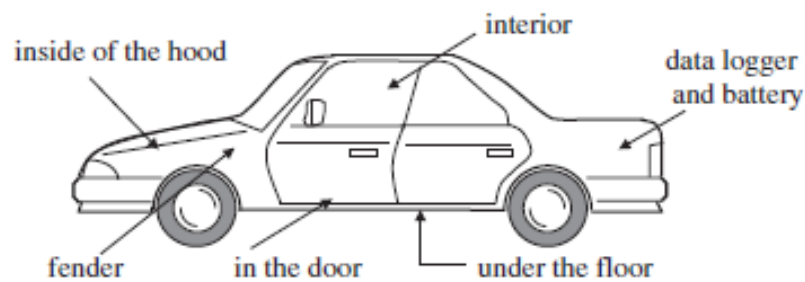
Posljednjih godina automobilski poslovi i tržišta za automobilsku industriju prošireni su diljem svijeta. Dok je prodaja usporena u razvijenim zemljama, rast prodaje u Kini i Indiji je izuzetan. Smatra se da, s poboljšanjem infrastrukture, potražnja za kvalitetom vozila postaje sve jača. 1970 - ih zaštita od korozije vozila bila je u središtu pozornosti jer je sol korištena na cestama kako bi se spriječile prometne nesreće zimi često izazvala korozijske probleme. Budući da opseg oštećenja korozije ovisi o konstrukciji vozila, klimatskim i cestovnim uvjetima u okolini korištenja, svi automobili ne moraju nužno zahtijevati isti visoki stupanj prevencije korozije. Kvantitativna procjena korozijskih okolina pojedinih dijelova izuzetno je korisna za razumijevanje fenomena korozije u automobilima i odabir materijala za optimalan dizajn protiv korozije.

Daisuke Mizuno, Sachiko Suzuki, Sakae Fujita i Hara Nobuyoshi¹⁴ su u istraživanju koristili Fe-Ag senzor za praćenje atmosfere korozije (ACM senzor) kako bi se kvantificirala korozivnost u okruženju automobilske korozije. Slika 16 daje shematski prikaz ACM senzora Fe-Ag tipa. ACM senzor sastoji se od srebrnog sloja (Ag) koji je oblikovan u obliku češlja na čeličnoj podlozi (ugljični čelik) s međuslojem izolacijske paste. Kada se na površini ACM osjetnika stvori tanki vodeni film kao rezultat kiše ili rose, galvanska struja prolazi između srebrnog sloja i čelične podloge. Ova galvanska struja pokazuje dobru korelaciju s korozijskom brzinom stvarnih metala poput čelika i cinka. Drugim riječima, mjerenjem ACM senzora moguće je procijeniti korozijsku okolinu.



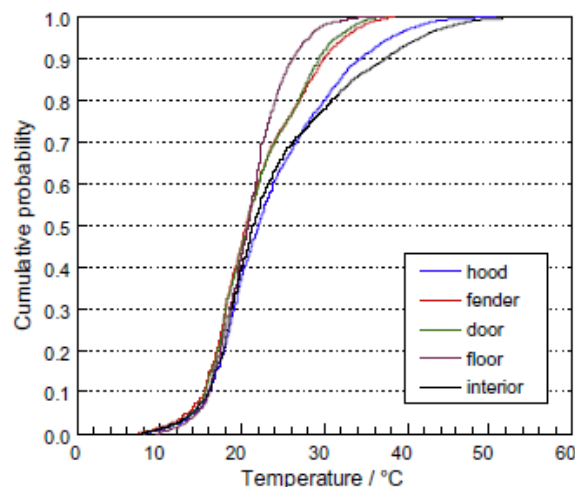
Slika 16. Prikaz Fe-Ag tipa ACM senzora¹⁴

U istraživanju je korišteno osobno vozilo. ACM senzori instalirani su na nadzornim mjestima, na vanjskoj površini blatobrana, unutarnjoj površini poklopca motora, unutar vrata, podnici i u unutrašnjosti automobila (slika 17). ACM senzori bili su povezani olovnim žicama s uređajem za ispisivanje podataka koji je bio postavljen za snimanje izlaza galvanske struje u intervalima od 10 minuta. U blizini ACM senzora, za ispitivanje odnosa između izlaza senzora i lokalnih atmosferskih uvjeta u svakom djelu za praćenje, ugrađeni su senzori vlage i temperature. Kako bi se usporedila korozivnost u različitim okruženjima, slana voda i čista voda su jednom tjedno raspršene na vanjsku površinu automobila i podnice.



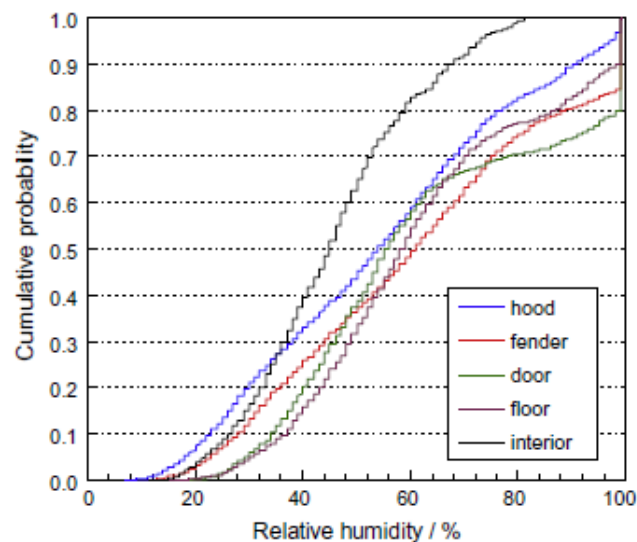
Slika 17. Položaji ACM senzora ugrađenih u automobil¹⁴

Tendencija korozije pojedinih dijelova može se grubo procijeniti iz mjerenja temperature i relativne vlažnosti, budući da su ovi parametri okoliša snažno povezani s formiranjem vodenog filma na metalnoj površini. Unutrašnjost automobila i unutrašnjost poklopca motora imali su veće raspodjele temperature u odnosu na ostale dijelove. Unutrašnjost automobila zbog izloženosti sunčevoj svjetlosti, a unutrašnjost poklopca motora zbog same topline iz motora. Vrata i podnica imali su manje raspodjele temperature jer nisu bili izravno izloženi sunčevoj svjetlosti (slika 18).



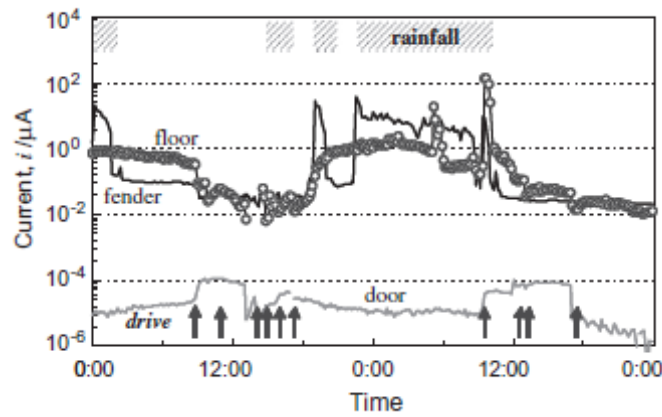
Slika 18. Krivulje vjerojatnosti temperature za promatrane dijelove automobila¹⁴

Očigledna razlika u relativnoj vlazi vidljiva je između unutrašnjosti i vanjskih položaja automobila (slika 19). Tijekom više od 80 % ukupnog vremena mjerenja, relativna vlažnost bila je iznad 60 % na vratima i podnici automobila. Nadalje, trajanje relativne vlage iznad 80 % na vratima bilo je oko 30 % ukupnog vremena ispitivanja. Stoga, čini se da je senzor na vratima bio izložen ozbiljnoj korozivskoj okolini s gledišta visoke vlažnosti.



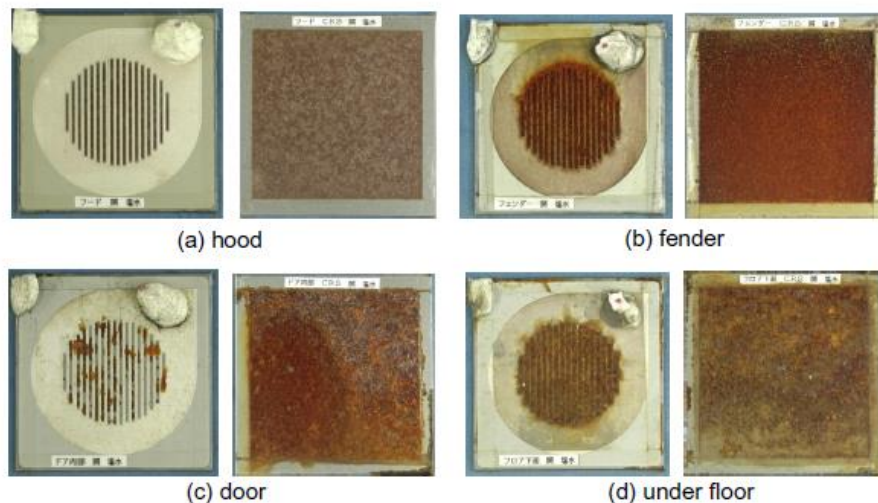
Slika 19. Krivulje vjerojatnosti relativne vlažnosti za promatrane dijelove automobila¹⁴

ACM senzori na odgovarajućim dijelovima (vanjskoj strani branika, vrata i podnice) na slici 20 prikazuju različita ponašanja struje izlaza. Linije i strelice predstavljaju razdoblja oborina i vrijeme putovanja vozila. Na vanjskoj površini branika vrhovi izlaza struje senzora podudarali su se s vremenima prskanja čistom vodom, što ukazuje na to da je odgovor izlaza uzrokovan čistom vodom koja izravno vlaži senzor. S druge strane, na unutrašnjoj strani vrata i podnici ne postoji veza između izlaza i razdoblja oborina jer voda ne vlaži te dijelove izravno nego vanjski zrak, isporučujući vlagu na površinu senzora. Slučajno vlaženje senzora može uzrokovati brzi porast vrha izlaza struje. Na podnici, izlazna struja u senzoru postepeno se povećavala tijekom razdoblja prskanja čistom vodom, što se pripisuje činjenici da se voda raspršila za vrijeme kretanja automobila i time navlažila senzor uzrokujući povećanje vrha izlaza struje.



Slika 20. Prikaz izlazne struje ACM senzora prskan čistom vodom¹⁴

Na strani slane vode, kao i na strani čiste vode, ACM senzor na vanjskom dijelu branika također se podudara s vremenom prskanja. Čim se „kiša“ prskanja zaustavila, izlazna struja u senzoru se smanjila, što ukazuje na to da se nataložena sol na površini lako isprala kišom. U ovom slučaju, ponašanje senzora gotovo je jednako onome na strani čiste vode. Nasuprot tome, izlazne struje na unutarnjoj strani vrata i podnice bile su visoke i ostale na visokim razinama čak i nakon zaustavljanja kiše u usporedbi s onima na strani čiste vode. Razlog tome je formiranje tankog vodenog filma na soli koja se istaložila jer je kiši bilo teško isprati naneseu sol ispod podnice. Izgledi ACM senzora nakon ispitivanja izloženosti slanoj vodi prikazani su na slici 21.



Slika 21. Prikaz ACM senzora izloženih prskanju slanom vodom¹⁴

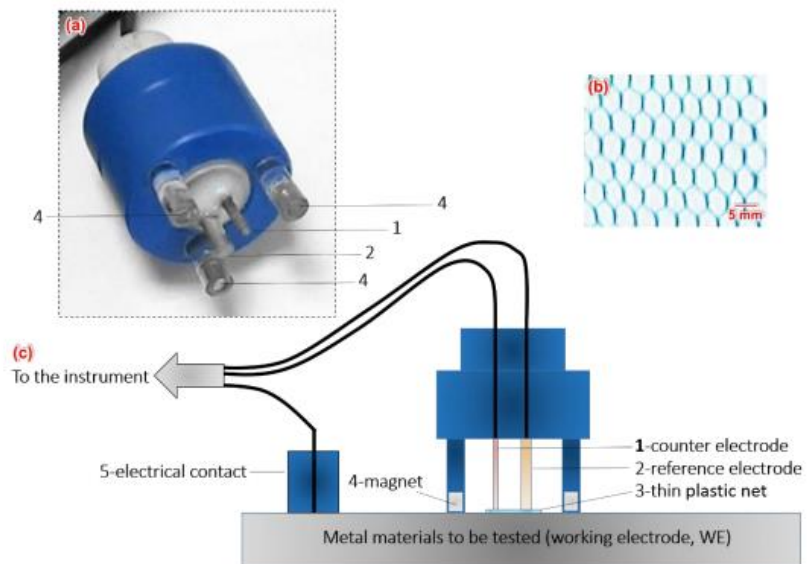
Opseg oštećenja korozije ovisi o položajima na kojima su priključeni senzori. Velika količina crvene hrđe je zabilježena na strani slane vode, a ta je hrđa očito bila jače prionjiva nego na strani čiste vode.

2.5. Novi senzor na principu tehnike elektrokemijskog šuma

Praćenju atmosferske korozije primjenom elektrokemijskih metoda pridaje se velika važnost zbog mogućnosti procjene trenutne otpornosti na koroziju ili brzine korozije u određenom vremenu. Elektrokemijski šum je generički pojam s obzirom na fluktuacije struje i potencijala metala tijekom korozije. Široko se koristi kao metoda praćenja korozije i prepoznata je kao obećavajuća elektrokemijska metoda koja ne ometa istraživani sustav.

Jedan od načina mjerenja atmosferske korozije je korištenje atmosferske sonde tehnikom elektrokemijskog šuma¹⁵. Međutim, nedostatak korištenja atmosferske korozijske sonde je da ispitani materijali moraju biti izrezani i proizvedeni kao sonda. Zbog toga su Da-Hai Xia, Chao Ma, Shizhe Song, Li Ma, Jihui Wang, Zhiming Gao, Cheng Zhong, Wenbin Hu¹⁵ u svom radu predstavili novu ideju za izradu elektrokemijskog senzora za otkrivanje atmosferske korozije metala u stvarnim uvjetima. Pomoću senzora mogla se ocijeniti trenutačna otpornost na koroziju metala i atmosferska korozija metalne konstrukcije.

Slika 22 prikazuje senzor i njegove glavne dijelove, shematski prikaz projektiranog elektrokemijskog senzora i tanku plastičnu mrežu. Brojevi 1 – 5 prikazuju glavne dijelove senzora. Broj 1 je platinasta elektroda (mikrokatoda) koja se koristi kao protuelektroda. Broj 2 predstavlja referentnu elektrodu koja je izrađena od čistog cinka jer je korozijski potencijal čistog cinka stabilan u vlažnoj morskoj atmosferi. Broj 3 označava tanku izolacijsku plastičnu mrežu koja je izrađena od polietilen glikol tereftalata s debljinom od 180 μm . Ova mreža ima ključnu ulogu u otkrivanju korozije jer predstavlja barijeru između dviju elektroda u senzoru koje dolaze u kontakt s radnom elektrodom. Mikrokatoda je bila spojena na radnu elektrodu preko ampermetra za mjerenje galvanske struje. U tom slučaju galvanska struja mikrokatode se mogla zanemariti zato što ima malu površinu u odnosu radnu katodu. Broj 4 označava tri magneta koji su mali pa je učinak magnetskog polja na otkrivanje korozije zanemariv. Broj 5 označava električni kontakt koji povezuje radnu elektrodu s EN instrumentom.



Slika 22. Novi elektrokemijski senzor za praćenje atmosfere korozije: a) slika senzora, b) tanka plastična mreža i c) skica senzora¹⁵

3. ZAKLJUČAK

U svijetu danas postoji velik broj komercijalnih senzora. Znanstvenici se svakodnevno bave razvojem novih, a najveći razvoj pokazuju elektrokemijski senzori. U usporedbi s optičkim, masenim i termičkim sensorima, elektrokemijski senzori su vrlo privlačni zahvaljujući njihovoj osjetljivosti, jednostavnosti i relativno maloj cijeni.

Iz rada, pregledom senzora na bazi elektrokemijskih metoda koji su razvijeni za praćenje atmosferske korozije, može se zaključiti da je senzor s tankom izolacijskom mrežom najbolji za mjerenje atmosferske korozije. Jedan od razloga leži u radnoj elektrodi koja kod ostalih senzora mora biti ugrađena u sami senzor. Na primjer, ako želimo ispitati atmosfersku koroziju ugljičnog čelika, mora se uključiti elektroda ugljičnog čelika u senzor. Drugi razlog je duga izloženost senzora vlažnoj atmosferi što dovodi do oblikovanja korozijskih produkata koji utječu na elektrokemijske rezultate. Budući da je najveća udaljenost između susjednih elektroda kod ostalih senzora samo 2 mm, produkti korozije, koji nastaju na susjednim elektrodama, mogu uzrokovati kratki spoj. Senzor s izolacijskom mrežom bez navedenih nedostataka može mjeriti i atmosfersku koroziju metalnih konstrukcija i ima veliku osjetljivost za mjerenje korozijske brzine u stvarnom vremenu.

Da bi se razumjelo atmosfersko korozijsko ponašanje metala, moraju se uzeti u obzir svi parametri korozije od relativne vlažnosti, temperature, onečišćujućih tvari do vrste atmosfere (ruralna, urbana, industrijska i morska). Zbog kompleksnosti okoliša i poteškoća kod dizajna senzora ima još puno mogućnosti za daljnja znanstvena istraživanja.

4. LITERATURA

1. D. To, T. Shinohara, O. Umezawa, *Experimental Investigation on the Corrosivity of Atmosphere through the Atmospheric Corrosion Monitoring (ACM) Sensors*, ECS Transactions, 75 (2017) 1-10.
2. U.S. Pat. 7, 678, 253 (Mar. 16, 2010), M. Zamanzadeh, P. R. Warburton, (to Southwest Research Institute, San Antonio, TX (US))
3. M. Matulić, *Ocjena djelotvornosti zaštitnih premaza na ručno očišćenim metalnim površinama u uvjetima visoke korozivnosti*, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2015.
4. Yu. M. Panchenko, A. I. Marshakov, T. N. Igonin, V.V. Kovtanyuk, L. A. Nikolaeva, *Long-term forecast of corrosion mass losses of technically important metals in various world regions using a power function*, Corrosion Science, 88 (2014) 306–316.
5. J. Grgić, *Željezni stup cara Chandragupte*, Nova akropola za boljeg čovjeka i bolji svijet, <https://nova-akropola.com/znanost-i-priroda/fenomeni/zeljezni-stup-cara-chandragupte/> (Pristupljeno 10. rujna 2018.)
6. https://hr.wikipedia.org/wiki/%C5%BDeljezni_stup_u_Delhiju (Pristupljeno 10. rujna 2018.)
7. <https://www.cosasco.com/atmospheric-monitoring-er-corrosion-sensor-610.html> (Pristupljeno 11. rujna 2018.)
8. <http://www.alspi.com/ms.htm> (Pristupljeno 10. rujna 2018.)
9. <http://www.corrinstruments.com/aboutUs.html> (Pristupljeno 11. rujna 2018.)
10. A. Jukić, *Gorivni članci*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/Jukic_EM_5.pdf
11. M. Xiumin, C. Qingli, Z. Meng, C. Fangying, H. Baorong, *Monitoring Marine Atmospheric Corrosion by Electrochemical Impedance Spectroscopy under Various Relative Humidities*, Int. J. Electrochem. Sci., 10 (2015) 10402 – 10421.

12. L. Chunling, M. Yuantai, L. Ying , W. Fuhui, *EIS monitoring study of atmospheric corrosion under variable relative humidity*, *Corrosion Science*, 52 (2010) 3677–3686.
13. S. Yanzhuo, T. Eiji, N. Atsushi, *A Method for Determining the Corrosion Rate of a Metal under a Thin Electrolyte Film*, *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (2015) 135-139.
14. M. Daisuke , S. Sachiko, F. Sakae, H. Nobuyoshi, *Corrosion monitoring and materials selection for automotive environments by using Atmospheric Corrosion Monitor (ACM) sensor*, *Corrosion Science*, 83 (2014) 217–225.
15. X. Da-Hai, M. Chao, S. Shizhe, M. Li, W. Jihui, G. Zhiming, Z. Cheng, H. Wenbin, *Assessing atmospheric corrosion of metal by a novel electrochemical sensor combining with a thin insulating net using electrochemical noise technique*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2017.05.179> (Pristupljeno 10. rujna 2018.)

5. ŽIVOTOPIS

Marko Babić [REDACTED] Pohađao je Gimnaziju Matije Antuna Reljkovića, opći smjer. Maturirao je 2014. i iste godine upisao Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Primijenjena kemija.