

Ocjena stanja premaza na čeliku u uvjetima kontrolirane vlažnosti i temperature zraka

Čugalj, Antonela

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:149:273106>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-21**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Antonela Čugalj

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Antonela Čugalj

OCJENA STANJA PREMAZA NA ČELIKU U
UVJETIMA KONTROLIRANE VLAŽNOSTI I
TEMPERATURE ZRAKA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Sanja Martinez

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Sanja Martinez

prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

Zagreb, rujan 2023.

*“U NASA-inom svemirskom znanstvenom centru postoji poster bumbara koji kaže:
"Aerodinamično tijelo bumbara nije pogodno za letenje, ali dobro je što to bumbar ne zna".*

*Zakon fizike, aerodinamički princip kaže da je širina krila premala da bi zadržala svoje
ogromno tijelo u letu, ali pčela ne zna, ne zna za fiziku ili njezinu logiku i dalje leti.*

*To je nešto što svi možemo učiniti, letjeti i pobijediti bilo kad prije bilo kakvih poteškoća i pod
bilo kojim okolnostima, unatoč onome što kažu.*

Bumbari, bez obzira na veličinu krila, lete i uživaju u životu.”

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Sanji Martinez na predanoj pomoći, strpljenju i svim savjetima prilikom pisanja ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se asistenticama mag.appl.chem. Ivani Šoić i mag.appl.chem. Ines Bera na pomoći u laboratoriju pri izradi eksperimentalnoga dijela rada.

Srdačno zahvaljujem svim kolegama, asistentima i profesorima na Zavodu za elektrokemiju na susretljivosti i pokojem savjetu.

Hvala roditeljima, baki i cijeloj obitelji na svemu, što su mi omogućili studij i uvijek bili uz mene kao najveća podrška. Ništa od ovoga ne bi bilo moguće bez njih.

Hvala kolegama i prijateljima koji su uvijek bili tu te me bodrili tijekom cijelog studiranja.

I na kraju, jedno veliko hvala dragom i svemogućem Bogu koji mi je snaga i zaštita kroz cijeli život.

SAŽETAK

Ocjena stanja premaza na čeliku u uvjetima kontrolirane vlažnosti i temperature zraka

Moderan svijet koji poznajemo ne bi imao istu vizuru da se u njemu ne nalaze ogromne metalne konstrukcije koje su najčešće građene od čelika. Kako bi se održala njihova dugovječnost za naredne generacije, čelične konstrukcije se štite premazima koji im osiguravaju zadovoljavajuću zaštitu od korozije koja je prisutna na svakom koraku djelovanjem kemijskih i fizikalnih čimbenika odnosno biološkim agensima. Neki od čimbenika koji utječu na brzinu korozije su: temperatura i relativna vlažnost zraka.

U ovom radu opisan je eksperiment koji je proveden kako bi se odredila djelotvornost zaštitnog premaza na čeliku pod utjecajem kontrolirane temperature i vlažnosti zraka. Eksperiment je proveden u laboratoriju korištenjem metode elektrokemijske impedancijske spektroskopije na četiri različita premaza. ReCorr® QCQ uređajem pratio se modul impedancije u ovisnosti o faznom kutu i frekvenciji nakon kondicioniranja premaza pri odabranoj temperaturi i vlažnosti zraka. Na temelju izmjerene impedancije i dobre ponovljivosti metode može se donijeti zaključak o tome koji je premaz najkvalitetniji te pri kojim uvjetima će doći do oštećenja premaza.

Ključne riječi: korozija, čelik, premazi, vlažnost, temperatura

ABSTRACT

Assessment of the condition of the coating on steel under conditions of controlled humidity and air temperature

The modern world as we know it would not have the same vision if it did not contain huge metal structures, which are mostly made of steel. In order to maintain their longevity for future generations, steel structures are protected with coatings that provide them with satisfactory protection against corrosion, which is present at every step due to the action of chemical and physical factors, i.e. biological agents. Some of the factors that affect the rate of corrosion are: temperature and relative humidity.

This paper describes an experiment that was carried out to determine the effectiveness of a protective coating on steel under the influence of controlled temperature and humidity. The experiment was carried out in the laboratory using the electrochemical impedance spectroscopy method on four different coatings. The ReCorr® QCQ device was used to monitor the impedance modulus as a function of phase angle and frequency after conditioning the coating at the selected temperature and air humidity. Based on the measured impedance and the good reproducibility of the method, a conclusion can be made about which coating is of the highest quality and under which conditions the coating will be damaged.

Key words: corrosion, steel, coatings, humidity, temperature

Sadržaj

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO.....	3
2.1. Korozija.....	3
2.2. Čelik	4
2.3. Premazi.....	7
2.3.1. Sustavi premaza.....	10
2.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	11
2.5. Norme.....	16
2.5.1. Klimatski uvjeti.....	18
2.6. Utjecaj relativne vlažnosti na brzinu korozije.....	20
2.7. Utjecaj temperature na brzinu korozije	21
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	24
3.1. Mjerenje elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom	26
3.2. Mjerenja u impedancijskih spektara.....	26
3.3. Mjerenja pri 0.1 Hz	27
4. REZULTATI.....	28
4.1. Rezultati mjerenja suhих premaza	28
4.2. Rezultati mjerenja vlažnosti na premaze A,B,C i D	29
4.3. Rezultati mjerenja vlažnosti i temperature na premaze A,B,C i D	32
5. RASPRAVA.....	34
5.1. Usporedba impedancije suhих premaza	34
5.2. Usporedba utjecaja vlažnosti na impedanciju premaza A,B, C i D	34
5.3. Usporedba utjecaja vlažnosti i temperature na impedanciju premaza A, B, C i D	35
5. ZAKLJUČAK	38
6. LITERATURA	39

1. UVOD

Od prapovijesti čovjek u prirodi pronalazi i uzima materijale koji mu koriste za izradu raznih predmeta poput oruđa i oružja. U današnje vrijeme kamo god se okrenemo okruženi smo konstrukcijskim materijalima. Takvi materijali podvrgnuti su slučajnim oštećenjima i učestalim štetnim promjenama koji dovode do kraćeg života trajanja konstrukcije. Promjene su stalne, od trenutka dobivanja materijala pa do njegovog odlaska na otpad.¹

Sve sirovine su u prirodi u stanju koje je termodinamički stabilno. Čovjek svojim djelovanjem ili unosom određene energije, preradom i oblikovanjem dovodi do mijenjane sastava tvari odnosno čovjek stvara konstrukcijski materijal sa svojstvima koja su mu potrebna. Zbog toga dobiveni materijal prelazi u stanje koje za njega nije termodinamički optimalno odnosno u metastabilno stanje te zato materijal teži povratku u svoje prvobitno stanje.

Na prirodnom materijalu u ravnoteži su kemijske reakcije koje se odvijaju djelovanjem vlage, kisika, vode i drugih atmosferskih faktora pa bilo kakva prerada za njega predstavlja pomak iz ravnoteže. Preradom, u strukturi materijala dolazi do promjena kako bi materijal dobio svrhu. Kod proizvodnje velikim unosom energije metalno stanje poprima visoku energiju. Prirodna težnja metala je da reagira s drugim tvarima te time dolazi do oslobađanja energije koja prelazi u niže stanje. Upravo se taj prelazak naziva pokretačkom silom procesa korozije i prikazan je na slici 1.^{1,2}



Slika 1. Korozijski ciklus³

Korozijom nazivamo postupak prelaska materije iz nestabilnog u stabilno stanje. Sama riječ, korozija dolazi od latinske riječi „corrodare“ što bi značilo nagrizzati. “Prema HRN EN ISO 8044:2001 Korozija i zaštita metala i legura - Osnovni nazivi i definicije: Korozija je fizikalno kemijska interakcija između materijala i okoliša, čiji rezultat su promjene u svojstvima materijala koja mogu voditi k slabljenju nosivosti i funkcionalnosti konstrukcije.”¹ Također i drugi materijali poput keramike, stakla, polimernih materijala i betona mogu korodirati.¹

Kao konstrukcijski metal najčešće se upotrebljava čelik pa samim je time i u najvećoj opasnosti od korozije. Kako bi se čelične konstrukcije zaštitile koriste se premazi koji trebaju osigurati bolju kvalitetu materijala i dugovječnost konstrukcije. Najvažniji faktori koji utječu na brzinu korozije, a samim time i na stanje zaštitnog premaza su relativna vlažnost zraka i temperatura.

U ovom radu dat će se proučavana je djelotvornosti zaštitnih premaza na čeliku pri različitim uvjetima temperature i vlažnosti koji su kontrolirani provedbom u laboratorijskim uvjetima.

2. OPĆI DIO

2.1. Korozija

Najštetnije tehnološki značajne redoks reakcije današnjega vremena su spontani korozijski procesi (slika 2.). Njihova spontanost se ne može spriječiti, već samo usporiti. Povezanost korozije i okoliša je takva da oni mijenjaju jedno drugo. Kada metal prelazi iz elementarnog stanja u spojeve poput iona, soli, oksida i hidroksida koji se obično nalaze u prirodi dolazi do korozije odnosno skupa kemijskih i elektrokemijskih promjena. Mehanizam korozijskog procesa se sastoji od najmanje dvije elektrokemijske parcijalne reakcije koje su međusobno povezane i odvijaju se istodobno na metalnoj površini koja je u interakciji s okolinom pri čemu se metal oksidira (anodna reakcija), a tvar iz okoline reducira (katodna reakcija).⁴



Slika 2. Šteta uzrokovana korozijom ⁵

Brzina korodiranja metalnog materijala proporcionalna je pokretačkoj sili, te ovisi o termodinamičkim i kinetičkim uvjetima. Pojava i oblik nastale korozije ovisi o unutarnjim i vanjskim čimbenicima.

Pod unutarnje čimbenike ubrajamo :

- ✓ Sastav materijala
- ✓ Stanje površine

- ✓ Strukturu kristalne rešetke
- ✓ Zaostala naprezanja u materijalu
- ✓ Oblik predmeta

Pod vanjske čimbenike koje dijelimo na fizikalne, kemijske, biološke te električne ubrajamo:

- ✓ Sastav okolnog medija
- ✓ Prisutnost vlage
- ✓ Mehanička opterećenja
- ✓ Djelovanje mikroorganizama
- ✓ Tlak
- ✓ Temperaturu¹

U ovome radu fokus će biti stavljen na dva vanjska čimbenika, a to su: prisutnost vlage i temperatura.

U vremenu koje slijedi trebalo bi više pažnje biti usmjereno ka koroziji zbog:

- ✓ Brzog razvoja i upotrebe novih metalnih proizvoda za posebne namjene koji zahtijevaju konstrukcijske materijale s boljim karakteristikama
- ✓ Upotrebe metalnih konstrukcija tanjih dimenzija
- ✓ Veće agresivnost okoliša potaknute povećanim onečišćenjima vode, tla i zraka

Sveobuhvatnost područja korozije se očituje u nekoliko podjela:

- ✓ Prema mehanizmu djelovanja
- ✓ Prema uvjetima odvijanja korozijskog procesa
- ✓ Prema obliku korozijskog oštećenja^{6,7}

2.2. Čelik

Čelik predstavlja leguru željeza s ugljikom (do 2,0%) te se smatra najbitnijim konstrukcijskim materijalom zbog svoje široke primjene u gotovo svim područjima tehnike. Tijekom vremena se mijenjala definicija čelika, ali nepobitan ostaje zaključak da je riječ o najvažnijem metalnom tj. konstrukcijskom metalu. Čelik se po upotrebi nalazi na trećem mjestu odmah iza proizvoda od drveta i cementa.⁸ Svoju upotrebu je pronašao kao konstrukcijski materijal u kemijskoj,

farmaceutskoj i prehrambenoj industriji, građevinarstvu te brodogradnji. Npr. od njega se izrađuju različiti dijelovi opreme brodske novogradnje, koji su u dodiru s morskom vodom (cjevovodi, ventili, pumpe, kondenzatori, hladnjaci ulja, isparivački uređaji itd.).

Odlična svojstva čelika poput velike čvrstoće, tvrdoće, elastičnosti, otpornosti na koroziju i toplinu te magnetska permeabilnost i toplinska vodljivost omogućuju mu ogromnu primjenu u suvremenom svijetu. Prednost čelika je što navedena svojstva nemaju drugi metali koji su puno jeftiniji i jednako pristupačni. Druga prednost čelika je da se njegova svojstva mogu poboljšati legiranjem, toplinskom obradom (kaljenjem, žarenjem, popuštanjem), površinskom obradbom (cementiranjem, cijanizacijom, nitriranjem), hladnim oblikovanjem ili nanošenjem prevlake što znači da je čelik materijal sklon prilagodbi na sve vrste primjene. Čelik se može oblikovati u toplome ili hladnome stanju, valjanjem, prešanjem, kovanjem i rezanjem.⁹ Nažalost, čelik je u velikoj mjeri podložan koroziji (slika 3.), pa se u današnje vrijeme na infrastrukturnim objektima te u industrijskim postrojenjima velika se važnost pridodaje problemu korozije i mjerama zaštite od korozije.⁸



Slika 3. Primjer korozije na čeliku ¹⁰

Dobivanje čelika je oksidacijski proces pročišćavanja sirovog željeza koje sadrži 3,5% do 4% ugljika te silicij (0,2 do 0,4%), mangan (0,3 do 0,5%), fosfor (do 0,1%) i sumpor (do 0,03%). Ovim postupkom nastaje željezova legura s malim udjelom ugljika i još manjim udjelom drugih

elemenata. Navedeni proces je zapravo oksidacija i izgaranje prisutnih elemenata u talini i izdvajanje nastalih oksida u obliku troske ili plina.⁹

Čelik je bitan dio ljudske povijesti tisućama godina, od primitivnih ljudi koji su se prvi susreli s njim od meteorita, do Rimskog Carstva, stare Kine, sve do industrijske revolucije i sadašnjosti. Bio je skrojen za vojne, građevinske, ukrasne ili radne instrumente, budući da je dio gotovo svakog važnog napretka ljudske inovacije.

U 20. stoljeću proizvodnja čelika je skočila s 200 milijuna tona 1950. na 1578 milijuna tona 2017.godine. Od ukupnog čelika koji se danas proizvodi u svijetu, 51% se koristi za građevinarstvo, 15% za strojarску opremu, 12% za automobilsku industriju, 11% za metalne proizvode, a ostatak za druge namjene kao što je prikazano na slici 4. Međutim, postoje neke industrije koje imaju ograničenu upotrebu ovog nevjerojatnog materijala, kao što je zrakoplovna industrija zbog nužne potrebe za korištenjem lakših materijala, te biomedicinska i prehrambena industrija zbog loše biokompatibilnosti i osjetljivosti na koroziju. Ova posljednja karakteristika također je utjecala na druge sektore gospodarstva i glavni je razlog što od kada se čelik koristi, ljudi pokušavaju pronaći načine kako ga na vrijeme sačuvati od korozije.



Slika 4. Tržišta i uporaba čelika ¹¹

Tijekom vremena pojavio se veliki izbor rješenja za zaštitu čelika od djelovanja okoline od kojih je najčešći nanošenje boje ili slojeva premaza na površinu i stvaranje fizičke barijere između podloge i okoline. Druga uobičajena tehnika za zaštitu čelika je galvanizacija, koja daje zaštitni sloj temeljen na cinku (Zn) za zaštitu podloge od korozije (slika 5.), prvo pružanjem fizičke barijere, a također i pružanjem elektrokemijske zaštite zbog ponašanja cinka kao žrtvene anode. Treća uobičajena tehnika zaštite koja se naširoko koristi je katodna zaštita. Postoji i katodna zaštita s vanjskim izvorom bez žrtvovane anode, a ako se koristi žrtvovana anoda ona ne mora nužno biti na konstrukciji već može biti i uz konstrukciju, a na nju električki spojena. Doista, postoji veliki izbor strategija zaštite čelika od korozije, svaka ima svoje posebnosti u pogledu troškova, izvedbe i primjene.¹¹



Slika 5. Stup javne rasvjete podvrgnut galvanizaciji cinkom¹²

2.3. Premazi

Nanošenje organskih premaza na površinu metala je najraširenija metoda zaštite od korozije. Na slici 6. je prikazan jedan od primjera nanošenja organskih premaza. Zaštitni premazi omogućavaju dugotrajnost i pouzdanost metalnoj konstrukciji ako je zaštita premazima

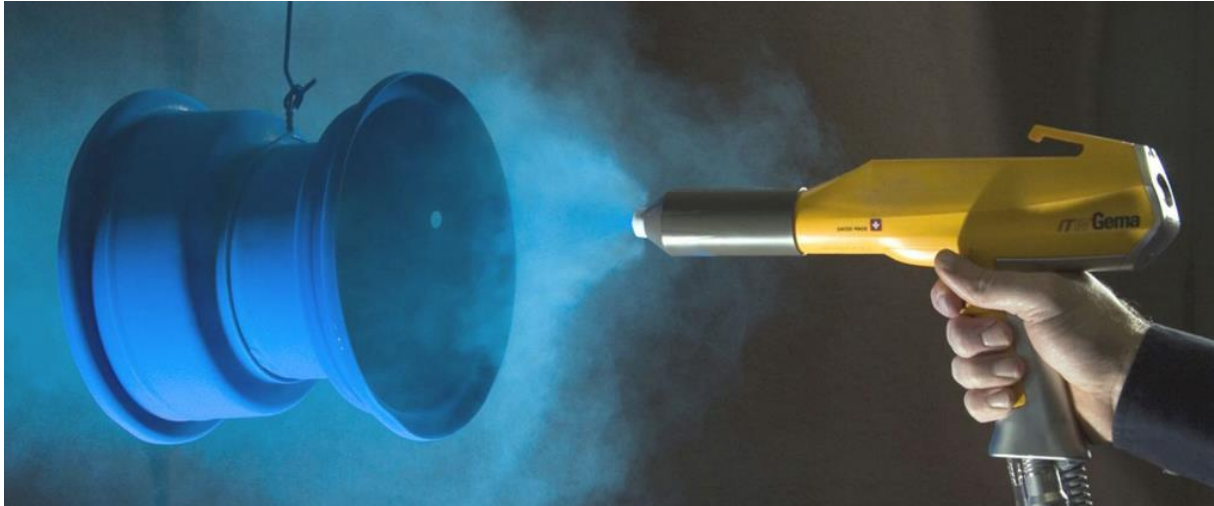
provedena na pravilan način. Zbog toga su važni za životni vijek konstrukcije. Od premaza se osim toga da štite metalnu konstrukciju očekuje da udovolje strogim zahtjevima zelene kemije odnosno zabranjuje se primjena toksičnih i kancerogenih pigmentata u premazima kako ne bi došlo do štetnih djelovanja na okoliš.

Čimbenici koji utječu na antikorozivno djelovanje premaza su: debljina, propusnost, prionjivost na metal te različite druge karakteristike. Kod najvećeg broja slučajeva upravo je prionjivost na podlogu ta koja je zaslužna za zaštitu metalnih površina. Zbog navedenog može se uočiti kako priprema površine igra glavnu ulogu u osiguravanju dobrog prijanjanja premaza na metalnu površinu.^{7,13}

Uobičajeni primjeri primjene premaza su u transportu (automobili, zrakoplovi, brodovi) i infrastrukturi (cjevovodi, mostovi, zgrade). Zaštitni organski premazi složeni su proizvodi koji se sastoje od raznih diskontinuiranih čvrstih funkcionalnih aditiva, poznatih kao "pigmenti" koji se nalaze unutar kontinuirane polimerne faze poznate kao "vezivo". Pigmenti pridonose funkcionalnosti premaza na brojne načine koji nisu uvijek nedvojbeno eksperimentalno dokazani. Na primjer: inhibicija korozije teško topljivim vrstama ispranim iz pigmentata (za što postoji dobra potpora) i učinak pigmentne barijere koji isključuje vanjsko okruženje (za što postoji više ograničenih dokaza). Polimerno vezivo je također važno i pretpostavlja se da pridonosi prijanjanju premaza na podlogu (za što postoje neki dokazi, posebno kao mehanička veza na hrapavim ili sačmarenim površinama). Također se smatra da je važna intrinzična polimerna heterogenost, pri čemu se pretpostavlja da će se varijacije u gustoći umreženosti mreže u 3D polimernom volumenu povećavati tijekom vremena (kao rezultat utjecaja okoliša) što naposljetku osigurava perkolacijski put za ulazak vode i iona. Stoga, unatoč više od stotinu godina istraživanja i testiranja, mehanizmi degradacije premaza još uvijek ostaju donekle nejasni.

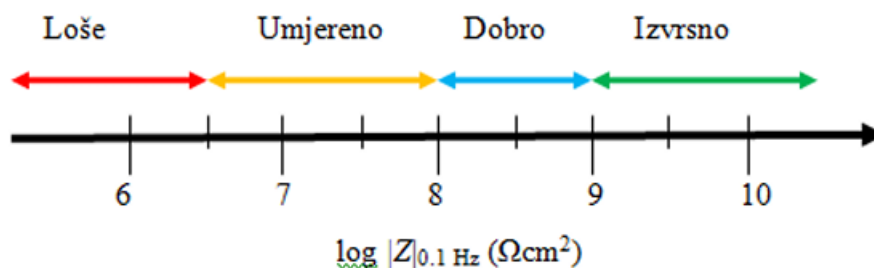
Općenito se smatra da premazi funkcioniraju tako što stvaraju barijeru između podloge i okoliša, idealno pružajući visoku otpornost kretanju iona. Osim ovih svojstava, pretpostavlja se da dobro prijanjanje ovisi o dobroj izvedbi, bilo izravno ili putem temeljnog premaza na metalnu podlogu. Kako bi se utvrdila relevantnost pretpostavljenih mehanizama djelovanja premaza, mora se odgovoriti na niz važnih pitanja. Na primjer, može li se mjeriti heterogenost (defekti) u premazima boje i kakav je njihov utjecaj na učinak premaza? Na kojoj skali duljine postoji heterogenost u premazima? Kakav je utjecaj heterogenosti u podlozi? Pitanje zašto organski premazi ne uspijevaju također je središnje. Propadanje premaza može biti posljedica jednog ili

više razloga: unutarnjih nedostataka, oštećenja nakupljenih tijekom eksploatacije ili površinske kontaminacije podloge ispod premaza. Unatoč tome, propadanje premaza često se događa neočekivano na naizgled netaknutim područjima.¹⁴



Slika 6. Nanošenje organskih premaza procesom plastifikacije¹⁵

Logaritamska vrijednost modula impedancije, $\log |Z|$ pri frekvenciji 0.1 Hz daje procjenu kvalitete, odnosno djelotvornost zaštitnih premaza. Da bi se dobila ocjena djelotvornosti premaza treba izmjerenu vrijednost modula impedancije usporediti sa skalom koja je prikazana na slici 7. Ako je vrijednost otpora manja od 6.5 to znači da je zaštitno svojstvo premaza loše, dok vrijednosti veće od 9 znače da premaz omogućuje najbolju moguću zaštitu. Vrijednosti modula impedancije između 6.5 i 8 govore o umjerenj zaštitu, a ako se one popnu iznad 8, već se može zaključiti da je riječ o dobrim zaštitnim karakteristikama premaza.¹⁶



Slika 7. Skala za ocjenu djelotvornosti zaštitnih premaza¹⁶

2.3.1. Sustavi premaza

Zaštitni sustav premaza na čeliku obično se sastoji od tri sloja od kojih svaki ima svoju specifičnu primjenu i ulogu: temeljni premaz, međupremaz i završni premaz (slika 7.). U agresivnim korozivskim uvjetima, sustavu premaza predstavlja dugotrajno rješenje.

Temeljni zaštitni premaz je univerzalna komponenta gotovo svih antikoroziivnih premaza i smatra se jednim od najvažnijih elemenata zaštitnog sustava. Dobar temeljni premaz općenito pruža mogućnost sprječavanja ili usporavanja širenja diskontinuiteta izazvanih korozijom kao što su rupice, praznine ili lomovi u filmu. Da bi imali zadovoljavajući učinak, premazi moraju dobro prijanjati na osnovni metal ili bilo koji prethodni premaz koji bi mogao biti prisutan. Također, temeljni premazi trebali bi sadržavati odgovarajuću koncentraciju inhibitora gdje se to smatra važnom značajkom zaštitnog sustava, a to je u mnogim slučajevima kromatni pigment koji se u današnje vrijeme pokušava zamijeniti manje štetnim inhibirajućim tvarima. Primarne funkcije temeljnog premaza ili primera su:

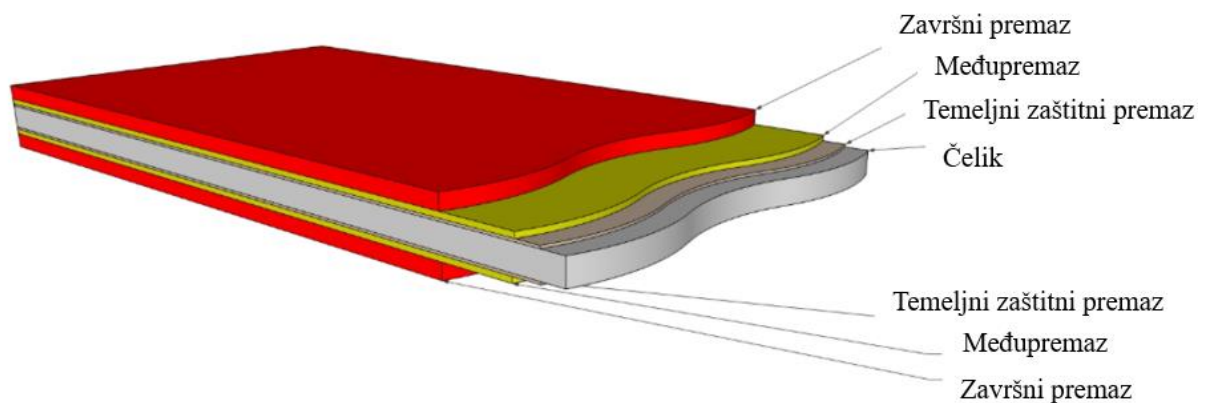
- ✓ Adhezija ili jaka veza s podlogom
- ✓ Kohezija ili jaka veza unutar sloja
- ✓ Inertnost prema okolini
- ✓ Visoko prijanjanje na međupremaz
- ✓ Odgovarajuća fleksibilnost

Međupremaz ili srednji premazi obično se koriste u sustavima premaza dizajniranim za posebne primjene gdje su debljina i struktura premaza prednost. Međupremazi sa crvenim olovom i inertnim pigmentima daju premazima otpornost u najzahtjevnijim primjenama. Primarna svrha međupremaza je osigurati:

- ✓ Debljinu zaštitnog premaza
- ✓ Jaku kemijsku otpornost
- ✓ Otpornost na prijenos pare vlage
- ✓ Visoki električni otpor premaza
- ✓ Jaku koheziju
- ✓ Jaku vezu s temeljnim i završnim premazom

Završni sloj osigurava smolasto brtvljenje međuslojeva i temeljnog premaza. Prvi završni sloj može zapravo prodrijeti u međusloj, osiguravajući tako sustavu premaza nepropusnu gornju

površinu. Završni premaz je prva linija obrane mnogih premaza od agresivnih kemikalija, vode ili okoliša. Općenito je gušći od međuslojeva jer su završni premazi formulirani s nižim omjerom pigmenta i veziva. Završni premazi koji se obično koriste uključuju boje koje se suše na zraku i lakove na bazi ulja koji se stvrdnjavaju oksidacijom; akrilne i druge lakove, koji se suše isparavanjem otapala; i poliuretanske i epoksi boje, koje se suše kemijskim reakcijama hladnog stvrdnjavanja. Stvrdnjavanje na visokoj temperaturi također se može koristiti s određenim vrstama epoksida kako bi se dobila tvrđa završna obrada, ali to također otežava njihovo uklanjanje.¹⁷



Slika 7. Zaštitni sustav premaza na čeliku¹⁸

2.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je atraktivna metoda zato što je relativno brza, jeftina i nedestruktivna. Upravo zbog tih svojih karakteristika, ona se može koristiti u različitim sustavima pa se tako može koristiti za proučavanje raznih klasa materijala i elektrokemijskih procesa. EIS je jedina metoda koja na nedestruktivan način može dati detaljne podatke o kontaktu faza. U posljednje vrijeme je najčešće korištena metoda u karakterizaciji premaza jer se njome vrši analiza i premaznih i korozivskih karakteristika što doprinosi istraživanju organskih premaza.^{19,20}

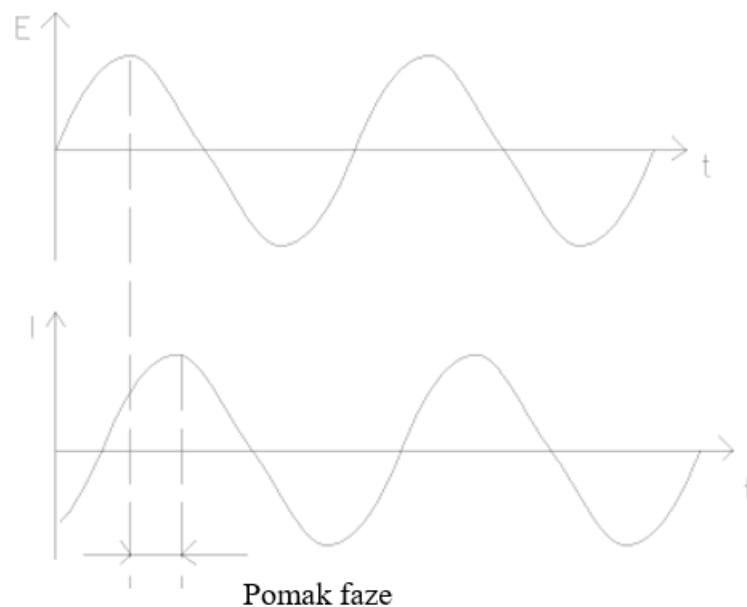
Gotovo svi znaju za koncept električnog otpora. To je sposobnost elementa kruga da se odupre protoku električne struje. Ohmov zakon (1) definira otpor u smislu omjera između napona, E , i struje, I .

$$R \equiv \frac{E}{I} \quad (1)$$

Iako je ovo dobro poznat odnos, njegova je upotreba ograničena na samo jedan element kruga, idealni otpornik. Idealan otpornik ima nekoliko pojednostavljujućih svojstava:

- ✓ Slijedi Ohmov zakon na svim razinama struje i napona.
- ✓ Njegova vrijednost otpora ne ovisi o frekvenciji.
- ✓ Signali izmjenične struje i napona kroz otpornik su u fazi jedan s drugim.

Međutim, stvarni svijet sadrži električne elemente koji pokazuju mnogo složenije ponašanje. Ovi elementi nas tjeraju da napustimo jednostavan koncept otpora, a umjesto njega koristimo impedanciju, općenitiji parametar kruga. Poput otpora, impedancija je mjera sposobnosti kruga da se odupre protoku električne struje, ali za razliku od otpora, nije ograničena pojednostavljenim svojstvima navedenim gore. Elektrokemijska impedancija obično se mjeri primjenom AC potencijala na elektrokemijsku ćeliju i zatim mjerenjem struje kroz ćeliju. Pretpostavimo da primjenjujemo sinusoidnu potencijalnu pobudu. Odgovor na ovaj potencijal je signal izmjenične struje. Strujni signal može se analizirati kao zbroj sinusnih funkcija. Elektrokemijska impedancija se obično mjeri pomoću malog pobudnog signala. U linearnom sustavu, trenutni odgovor na sinusoidni potencijal bit će sinusoida na istoj frekvenciji, ali pomaknuta u fazi (slika 8). Linearnost je detaljnije opisana u sljedećem odjeljku.



Slika 8. Odziv sinusne struje u linearnom sustavu ²¹

Signal pobude, izražen kao funkcija vremena, ima oblik

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (2)$$

gdje je E_t potencijal u trenutku t , E_0 je amplituda signala, a ω je radijalna frekvencija. Odnos između radijalne frekvencije ω (izražene u radijanima/ sekundi) i frekvencije f (izražene u hercima) je:

$$\omega = 2 \pi f \quad (3)$$

U linearnom sustavu, signal odziva, I_t , pomaknut je u fazi (ϕ) i ima različitu amplitudu, I_0 .

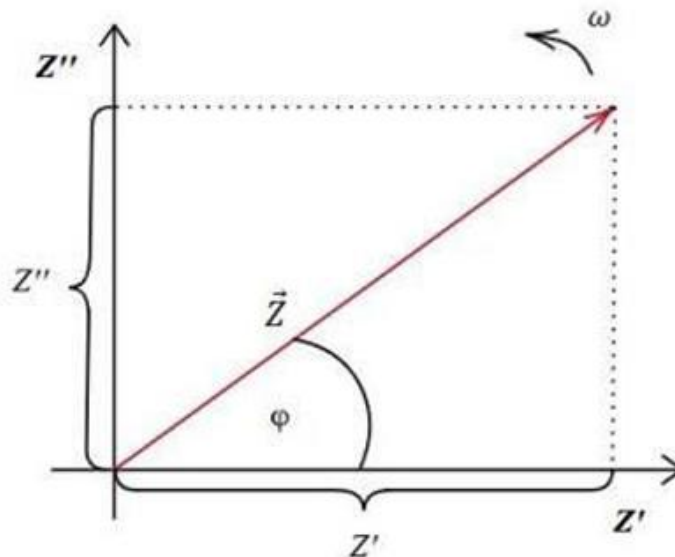
$$I_t = I_0 \sin (\omega t + \phi) \quad (4)$$

Izraz analogan Ohmovom zakonu omogućuje nam da izračunamo impedanciju sustava kao:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (5)$$

Impedancija se stoga izražava kao veličina, Z_0 , i fazni pomak, ϕ .²²

Impedancija (Z) predstavlja vektor pa ju je potrebno prikazati u kompleksnoj ravnini. Kompleksna ravnina se sastoji od realne (Z') i imaginarne (Z'') komponente kako je prikazano na slici 9. Realna (Z') komponenta će predstavljati otpornik dok imaginarna (Z'') predstavlja kondenzator i zavojnicu.^{23,24}



Slika 9. Impedancija kao vektor u kompleksnoj ravnini²³

U Kartezijevom te u polarnom koordinatnom sustavu može se izraziti impedancija elektrokemijskog sustava zato što je ona kompleksnog oblika, a količnik potencijalnog i strujnog vektora predstavlja impedancijski vektor.²¹

$$\vec{Z} = \frac{\vec{E}}{\vec{I}} = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (6)$$

Da bi se definirala realna i imaginarna komponenta naponskog ili strujnog vala potreban je referentni val. Zahvaljujući tome, iznos vektora impedancija se može izražavati kao modul impedancije $|Z|$.

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (7)$$

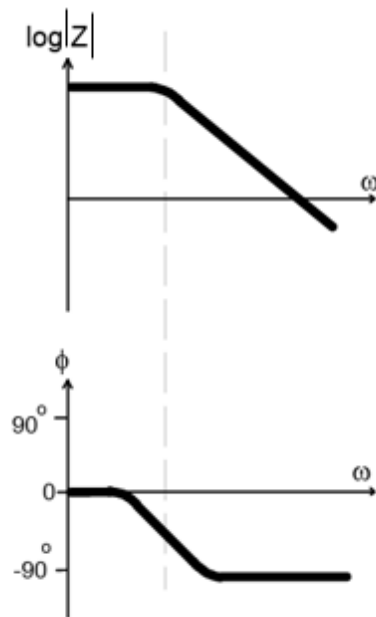
A fazni kut odnosno fazni pomak predstavlja:²⁵

$$\tan \varphi = \frac{Z''}{Z'} \quad (8)$$

Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom dobiju se rezultati mjerenja koje je moguće prikazati na dva načina:

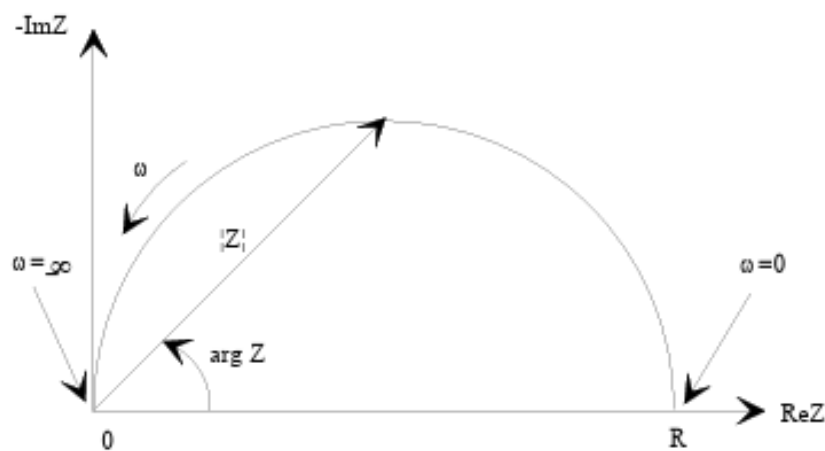
- ✓ Bodeovim dijagramom i
- ✓ Nyquistovim dijagramom

Bodeov dijagram (slika 10.) pokazuje ovisnost logaritima apsolutne vrijednosti impedancije, $\log|Z|$, o kružnoj frekvenciji, ω , te ovisnost faznog kuta, φ , o kružnoj frekvenciji, ω .



Slika 10. Bodeov dijagram ²¹

Nyquistov dijagram (slika 11.) prikazuje ovisnost imaginarne komponente, Z_{img} , o realnoj komponenti impedancije, Z_{re} .²⁶



Slika 11. Nyquistov dijagram ²¹

Prilagodba Nyquistova polukruga eksperimentalnim podacima može biti otežana zbog velikog rasipanja točaka pa se tada uzima Bodeov dijagram kao nadopuna Nyquistovom dijagramu. Zahvaljujući navedenim dijagramima mogu se iščitati informacije poput debljine i kapaciteta električnog dvosloja te priroda ispitivanog elektrokemijskog sustava. Osim navedenog rezultati mjerenja daju podatke o otporima odnosno o otporu elektrolita, polarizacijskom otporu te otporu prijenosu naboja na granici faza.²⁷

Pogodno svojstvo impedancije je da njezina vrijednost govori o djelotvornosti premaza. Ako je ta vrijednost mala znači da premazi nisu dovoljno dobri za zaštitu od korozije. U suprotnom slučaju, velika vrijednost impedancije osigurat će dobru zaštitu od korozije. Premaz predstavlja barijerni sloj velike vrijednosti impedancije između površine metala i korozivnog okoliša. Praćenjem stanja premaza može se ustvrditi ako dođe do prodiranja vode i kretanja iona kroz sloj premaza jer time dolazi do smanjenja impedancije, a samim time i do povećanja vodljivosti što rezultira početkom korozije ako dođe do daljnjeg prodiranja vode i iona do podloge.¹⁹

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija posjeduje određene nedostatke koji utječu na kvalitetu mjerenja. Jedna od opasnosti je relativna vlažnost okoliša jer ako je vlažnost visoka može doći do mikrokondenzacije u elektronicima uređajima kojim se vrši mjerenje. Ako se mjere niske razine struje koje su česte u slučaju premaza, to će dovesti do pogreške u mjerenju. Druga prijetnja kvaliteti mjerenja su električne instalacije i elektronički uređaji koja proizvode elektromagnetski šum pa samim time može doći do nepreciznih rezultata mjerenja, Također pojava velikih naponskih prijelaza iz napajanja uređaja može stvoriti probleme pri mjerenju.²⁰

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je izuzetno prikladna za praćenje pogoršanja svojstava polimernih premaza i upravo zbog toga se nalazi u ISO normi.^{26,28} Kako premazi imaju sve širu primjenu tako se radi na razvitku novih senzora koji bi omogućili povremeno ili neprekidno praćenje djelotvornosti premaza. Takvi senzori bi trebali biti nedestruktivni i prijenosni.²⁹

2.5. Norme

ISO 12944 (svi dijelovi) bavi se zaštitom sustavima premaza, te u različitim dijelovima, obuhvaća sve aspekte važne za postizanje odgovarajuće zaštite od korozije.

Kako bi se osigurala učinkovita zaštita čeličnih konstrukcija od korozije, vlasnici takvih konstrukcija, projektanti, konzultanti, tvrtke koje izvode radove na zaštiti od korozije, inspektori zaštitnih premaza i proizvođači premaza moraju raspolagati najnovijim informacijama u sažetom obliku o zaštiti od korozije sustavima boja. Od vitalne je važnosti da takve informacije budu što potpunije, nedvosmislene i lako razumljive kako bi se izbjegle poteškoće i nesporazumi između strana uključenih u praktičnu provedbu zaštite.

ISO 12944 (svi dijelovi) namijenjen je pružanju ovih informacija u obliku niza uputa. Obuhvaća konstrukcije izložene atmosferi, kao i one uronjene u vodu ili zakopane u tlo. Za različita

atmosferska okruženja, također je predstavljen sustav klasifikacije koji se temelji na kategorijama korozivnosti. Također su opisana različita okruženja za uronjene i ukopane konstrukcije. Sva su ova okruženja relevantna za izbor zaštitnih sustava boja.

Prema ISO 9223, atmosferski okoliši klasificirani su u šest atmosferskih korozivnih kategorija:

- a) C1- vrlo niska korozivnost
- b) C2- niska korozivnost
- c) C3- srednja korozivnost
- d) C4- visoka korozivnost
- e) C5- vrlo visoka korozivnost
- f) CX- ekstremna korozivnost (pokriva različita ekstremna okruženja npr. pučina) ³⁰

Procjena korozijske prijetnje i brzine kojom će korodirati konstrukcije izložene atmosferi može se napraviti pomoću tabličnih podataka (tablica 1) danih u normi HRN EN ISO 12944 – 2.³¹

Tablica 1. Kategorije korozivnosti prema HRN EN ISO 12944-2³¹

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	Atmosfera 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.	

2.5.1. Klimatski uvjeti

Obično se iz vrste klime mogu izvući samo opći zaključci o vjerojatnom korozijskom ponašanju. U hladnoj ili suhoj klimi, brzina korozije bit će niža nego u umjerenj klimi; za razliku od one u vrućoj, vlažnoj ili morskoj klimi gdje će brzina korozija biti najveća. Naravno, često postoji mogućnost pojave lokalnih razlika. Glavna briga je duljina vremena tijekom kojeg

je struktura izložena visokoj vlažnosti, što se također opisuje kao vrijeme vlažnosti. Tablica 2. pruža informacije o izračunatom vremenu vlažnosti i odabranim karakteristikama različitih vrsta klime.³⁰

Tablica 2. Izračunato vrijeme vlažnosti i odabrane karakteristike različitih vrsta klime³⁰

	Srednja vrijednost godišnjih ekstremnih vrijednosti			
Tip klime	Niska temperatura /°C	Visoka temperatura /°C	Najviša temperatura sa relativnom vlažnošću >95%	Izračunato vrijeme moćenja pri relativnoj vlažnosti > 80% i temperaturi > 0°C / h/godini
Izuzetno hladno	-65	32	20	0 do 100
Hladno	-50	32	20	150 do 2500
Umjereno hladno	-33	34	23	2500 do 4200
Umjereno toplo	-20	35	25	
Toplo i suho	-20	40	27	10 do 1600
Blago toplo i suho	-5	40	27	
Izuzetno toplo i suho	3	55	28	
Toplo i vlažno	5	40	31	4200 do 6000
Konstantno toplo i vlažno	13	35	33	

2.6. Utjecaj relativne vlažnosti na brzinu korozije

Brzina atmosferske korozije uglavnom je određena elektrokemijskom reakcijom u filmu elektrolita na metalnoj površini. Film elektrolita nastaje kada je relativna vlažnost okoline viša od kritične razine vlažnosti. Pod ovim uvjetima, depolarizacija kisika može teći glatko i elektrokemijska korozija se događa s velikom brzinom. Ispod kritične relativne vlažnosti, reakcija korozije gotovo se zaustavlja bez filma elektrolita.

Relativna vlažnost zraka najvažniji je okolišni čimbenik koji utječe na proces atmosferske korozije. Učinak relativne vlažnosti na koroziju je složen. Više studija pokazalo je da povećanje relativne vlažnosti dovodi do povećanja brzine korozije^{32,33,34} na čistoj površini bez nataloženih soli. Na primjer, korozija magnezijevih legura značajno se ubrzava kada se relativna vlažnost poveća sa 75 na 95%.³⁵ Studije su također pokazale da povećane vlažnosti s 53 na 92%³⁶ ili sa 40 na 90%³⁵, povećava struju korozije približno eksponencijalno.

Međutim, kada je relativna vlažnost zraka niža od određene vrijednosti, gotovo da i ne dolazi do korozije. Ta se vrijednost naziva kritična relativna vlažnost (CRH). Studije su pokazale da na ugljičnom čeliku korozije gotovo da nema kada je relativna vlažnost niža od 80-85% ako površina nije kontaminirana solima. To je zato što je reakcija korozije elektrokemijski proces, a temeljni uvjet je da se na metalnoj površini mora formirati film elektrolita koji će pospješiti katodnu i anodnu reakciju.

Vanjski okoliši općenito predstavljaju najslabiju vrstu okoliša s gledišta atmosferske korozije. U stvarnom vanjskom okruženju na CRH utječu različiti čimbenici, kao što su vrsta materijala, sastav produkta korozije, koncentracija onečišćujućih tvari u atmosferi i taloženje čestica soli. Studije su pokazale da je CRH oko 70% za čelik, cink i nikal i oko 76% za aluminij kada je površina čista. CRH će se znatno smanjiti kada je metalna površina prekrivena prašinom ili proizvodima korozije. Znanstvenici su otkrili da do vlaženja dolazi kada površinska RH premašuje otopinsku RH (DRH) soli koje čine kontaminante, a DRH za različite soli varira u širokom rasponu od 35,0% za $MgCl_2$ do 84,2% za Na_2SO_4 .

Iako je mehanizam utjecaja relativne vlage na proces korozije vrlo kompliciran u vanjskom okruženju, postoje neki modeli koji se mogu koristiti za opisivanje efekta ubrzanja ili relativne vlage u kontroliranim laboratorijskim uvjetima. U mnogim primjenama koristi se Peckov model koji se izražava kao:

$$AF(RH) = \left(\frac{RH}{RH_0} \right)^A \quad (9)$$

gdje je $AF(RH)$ faktor ubrzanja, RH je relativna vlažnost okoline, RH_0 je referentna vrijednost relativne vlažnosti, a A je konstanta.

Ako se zamijeni RH sa $RH/(1-RH)$, a gornji model je promijenjen u

$$AF(RH) = \left[\frac{RH(1-RH_0)}{RH_0(1-RH)} \right]^A \quad (10)$$

U stvarnom okruženju na terenu, relativna vlažnost može biti vrlo blizu jedan ili čak jednaka jedan, a gornji model više neće biti primjenjiv. Stoga se učinak ubrzanja relativne vlažnosti također može opisati eksponencijalnim modelom kao

$$AF(RH) = \exp \{ A \cdot (RH - RH_0) \} \quad (11)$$

U stvarnim inženjerskim primjenama, najprikladniji model može se odabrati iz (9)–(11) prema prilagodbi eksperimentalnih podataka.³⁷

2.7. Utjecaj temperature na brzinu korozije

Utjecaj temperature u većini slučajeva govori o povećanju temperature okoliša, a ne materijala te se odnosi na promjenu brzine korozijskih procesa uzrokovanu promjenama temperature.¹

Temperatura uz njezinu promjenu djeluje kao još jedan važan čimbenik koji utječe na atmosfersku koroziju. Općenito se vjeruje da je utjecaj temperature na atmosfersku koroziju zanemariv kad je relativna vlažnost niža od CRH i ne stvara se film elektrolita. Međutim, kada je relativna vlažnost zraka viša od CRH, povećanje temperature dovodi do povećanja brzine korozije. Stoga je u kišnoj sezoni tropskih područja korozija prilično ozbiljan problem. Osim toga, fluktuacije temperature također imaju veliki utjecaj na atmosfersku koroziju. Što je veća fluktuacija temperature, to će kondenzacija vlage lakše formirati film elektrolita.

Utjecaj temperature na proces korozije ogleda se dvojako:

- ✓ izravnim utjecajem na brzinu korozije
- ✓ utjecajem na stvaranje i isparavanje filma elektrolita.³⁷

Teoretski, atmosferska korozija je elektrokemijski proces s katodnim i anodnim reakcijama. Odnos između brzine korozije i temperature okoline može se opisati Arrheniusovim modelom. Povećanje temperature rezultira povećanjem brzine korozije.

Na primjer, znanstvenici su proveli ubrzana ispitivanja korozije na tri ugljična čelika i predložili model predviđanja korozije temeljen na Arrheniusovom modelu.¹ Struja korozije cinka također raste s porastom temperature. Provedena terenska ispitivanja korozije na legurama magnezija su pokazala da temperatura ima značajan pozitivan učinak na povećanje brzine korozije.

Općenito, u laboratorijskom okruženju bez razmatranja interaktivnih učinaka između različitih čimbenika, učinak temperature na proces korozije može se opisati Arrheniusovim modelom, koji je

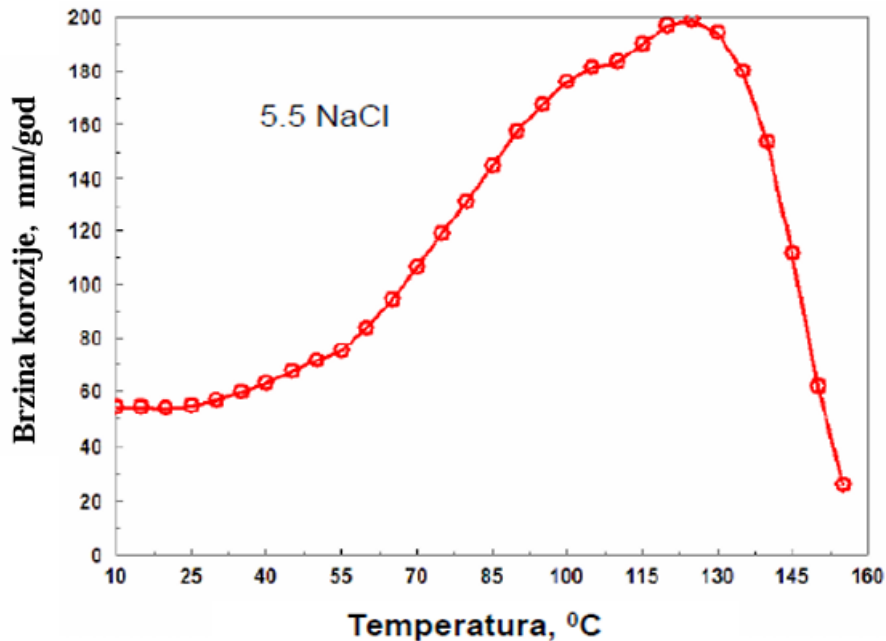
$$\log K = A - \frac{C}{T} \quad (12)$$

gdje su A i C konstante, T je apsolutna temperatura medija, a K je konstanta brzine reakcije.¹

Jedna od tehnika za ubrzavanje korozije bila bi povećanje temperature površine koja reagira. Neki mehanizmi korozije uključuju reakciju metalne površine s kisikom. U većini slučajeva kisik ubrzava koroziju metala. Otpornost nehrđajućeg čelika na koroziju, na primjer, ovisi o činjenici da se kisik spaja s komponentama u leguri i stvara čvrst, zaštitni oksidni film na metalnoj površini. Stoga će količina kisika dostupna metalu koji korodira također utjecati na brzinu korozije. Brzine korozije određenih metala mogu se ubrzati uklanjanjem kisika iz njihovog okruženja.³⁸

U stvarnom vanjskom okruženju, reakcija korozije može se dogoditi samo ako postoji film elektrolita na metalnoj površini. Stoga, budući da na kondenzaciju i isparavanje vlage utječu stalne promjene različitih čimbenika okoliša u vanjskom okruženju, reakcija atmosferske korozije postaje vrlo kompliciran proces. Općenito, metalna površina prolazi kroz cikluse moko-suho svaki dan. Temperatura se noću smanjuje i metalna površina se hladi, što je pogodno za kondenzaciju vlage koja stvara film elektrolita i potiče reakciju korozije. Tijekom dana, kako se temperatura povećava, sloj elektrolita lakše isparava iako se apsolutna vlažnost okoline također povećava. Iako može postojati pozitivan učinak zbog povećane koncentracije elektrolita tijekom procesa isparavanja, reakcija korozije će se konačno usporiti ili čak zaustaviti nakon što film elektrolita nestane. Ali u nekim vrlo vlažnim područjima (tropske klime), budući da je vlažnost vrlo visoka i metalna je površina većinu vremena vlažna, povećanje temperature može povećati koncentraciju vlage u zraku i promiču proces korozije.

Zimi, kada temperatura padne ispod točke smrzavanja, film elektrolita se smrzava. Kisik ne može doprijeti do metalne površine i reakcija korozije jenjava. Na slici 12. prikazan je dijagram promjene brzine korozije s temperaturom. Sa slike 12. se može zaključiti da postoji područje gdje brzina korozije raste porastom temperature. Kada se dosegne kritična temperatura, zahvaljujući gubitku kisika iz elektrolita, dolazi do pada brzine korozije porastom temperature.



Slika 12. Promjena brzine korozije s temperaturom medija (elektrolita) ¹

Štoviše, u vanjskom okruženju utjecaj temperature je kompliciraniji u prisutnosti drugih atmosferskih čimbenika okoliša. Na primjer, otkriveno je da koncentracija ugljikovog dioksida u atmosferi i promjena temperature imaju mali učinak na brzinu korozije cinka. Za drugi primjer, kada je sadržaj dušične kiseline u atmosferi visok, stopa korozije bakra također ne ovisi o temperaturi³⁵. Osim toga, otkriveno je da utjecaj temperature na proces korozije aluminijskih legura kompliciraniji u morskom atmosferskom okruženju. Kad se temperatura poveća, topljivost kisika se smanjuje, a produkt korozije je kompaktniji, reakcija korozije se kao posljedica toga usporava. Međutim, povećanje temperature također dovodi do povećanja brzine difuzije iona kisika i klorida, što ubrzava reakciju korozije. Stoga, kada su vanjski uvjeti okoliša složeniji, potrebna je posebna analiza mogućih interaktivnih učinaka između ovih čimbenika okoliša.³⁷

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Svrha ovog eksperimentalnog rada bila je dati ocjenu stanja premaza na čeliku u uvjetima kontrolirane vlažnosti i temperature. Da bi se to postiglo provedeno je više mjerenja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije uređajem ReCorr® QCQ kako je prikazano na slici 13.



Slika 13. Prikaz provedbe mjerenja

Za mjerenja su korištena četiri uzorka (A, B, C i D) premaza različite kvalitete. Mjerenja su provedena pri različitim temperaturama i vlažnostima zraka te na suhim premazima. Niska temperatura je postignuta hlađenjem u hladnjaku, a visoka grijanjem. Određene vrijednosti postotka relativne vlažnosti su dobivene na način da se u eksikator stavila posudica s redestiliarnom vodom ili otopina natrijeva klorida (75% vlažnosti), eksikator bi se zatvorio s uzorcima koji se kondicioniraju i ostavio da stoji tjedan dana (slike 14. i 15.). Nakon toga bi se iščitala vrijednost relativne vlažnosti i temperature te bi se svaki pojedini uzorak podvrgao mjerenju. Na taj način su se mjerili impedancijski spektri i pojedinačna mjerenja pri 0.1 Hz.



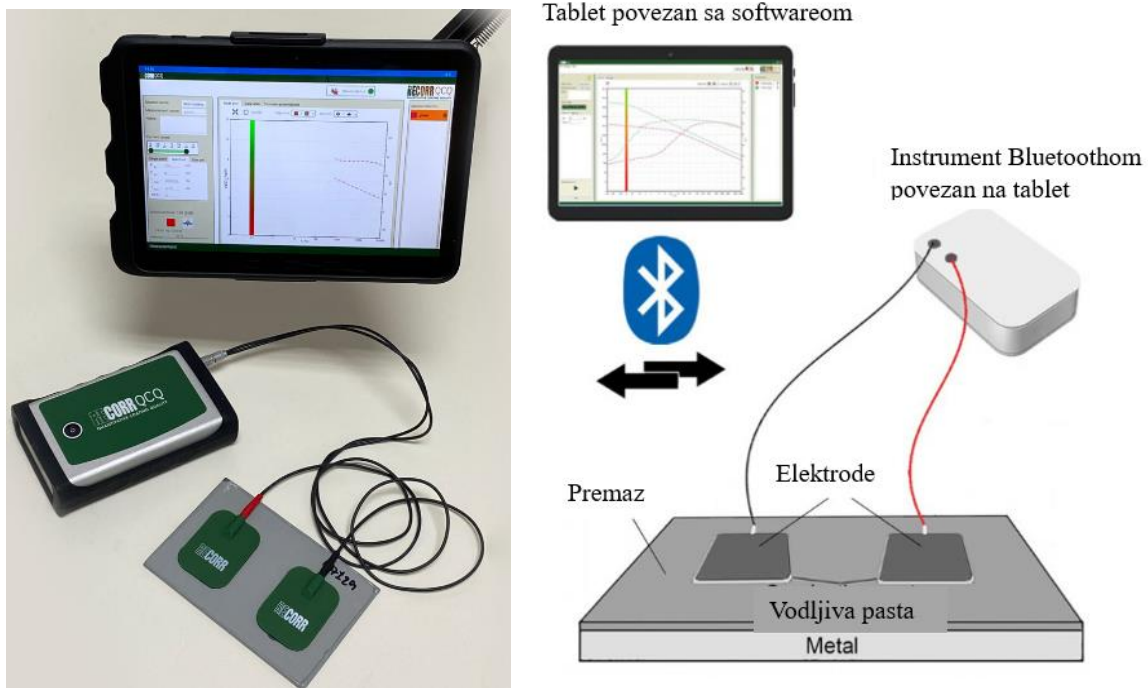
Slika 14. Prikaz eksikatora s uzorcima



Slika 15. Prikaz zagrijavanja eksikatora i mjerenje uzorka

3.1. Mjerenje elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

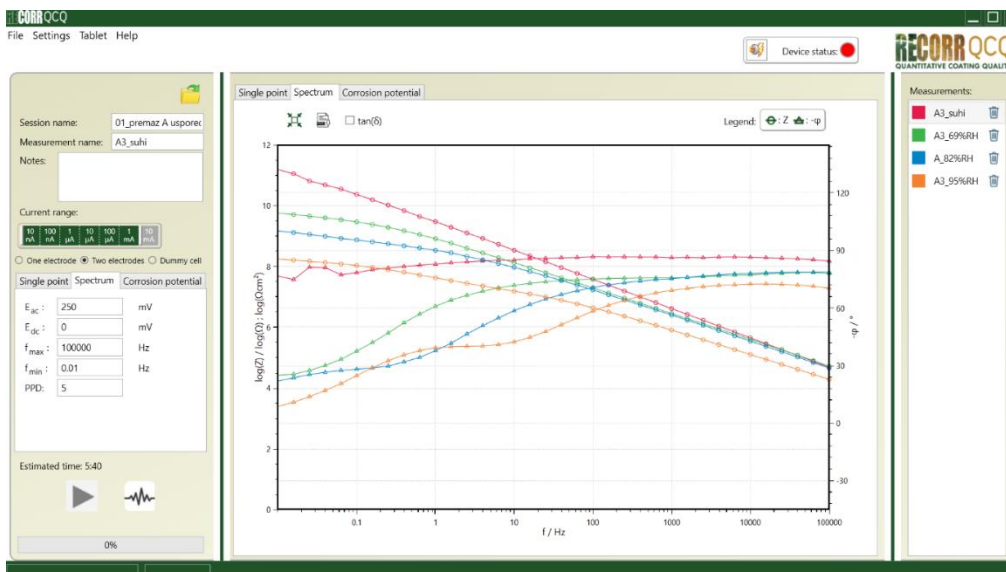
ReCorr® QCQ se sastoji od potenciostata sa analizatorom frekvencija i dvije plošne elektrode fiksirane na površinu premaza pomoću visoko vodljive elektrolitske paste. Potenciostat je pomoću Bluetootha spojen na Android tablet kojim se diktiraju uvjeti mjerenja, i očitavaju rezultati (slika 16.).



Slika 16. ReCorr® QCQ uređaja za mjerenje impedancije i njegova shema³⁹

3.2. Mjerenja u impedancijskih spektara

Mjerenja su provedena u spektru frekvencija od 0,01 do 10^5 Hz. Iznos izmjeničnog napona moguće je podesiti u rasponu od 0 do 250 mV, a istosmjerni napon namješten je tijekom mjerenja na nulu jer se pretpostavlja da su dvije elektrode identične. Iznos očitane struje kreće se u rasponu od 10 pA do 10 nA (slika 17.).



Slika 17. Izgled sučelja za impedancijski spektar

3.3. Mjerenja pri 0.1 Hz

Mjerenja su provedena pri 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 18.



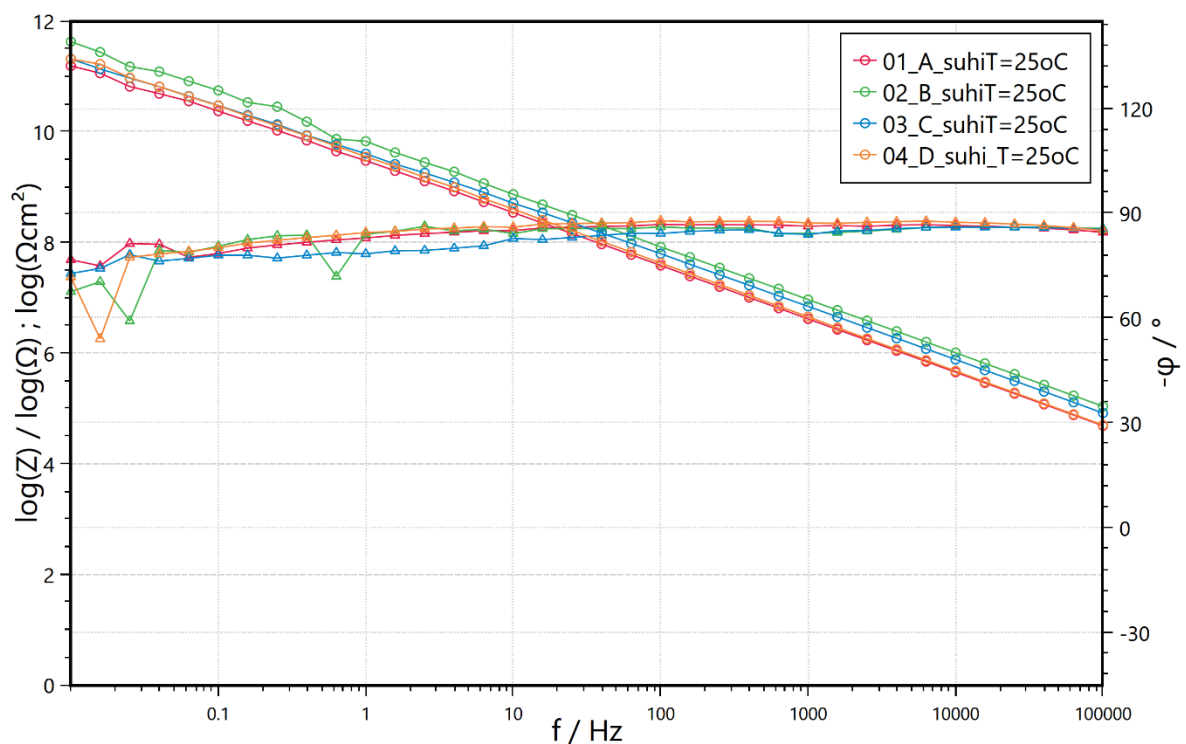
Slika 18. Izgled sučelja mjerenja single pointa

4. REZULTATI

U ovom radu ispitivana su četiri različita premaza: A, B, C i D. Premazi su podvrgnuti različitim utjecajima vlažnosti zraka i temperature te je na kraju dana usporedba dobivenih impedancijskih rezultata u različitim uvjetima.

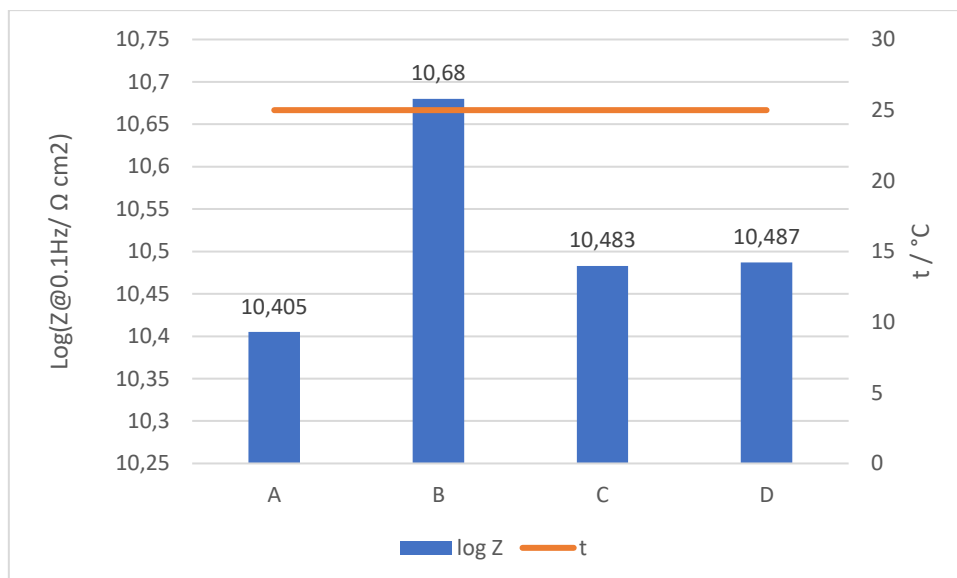
4.1. Rezultati mjerenja suhих premaza

Na slici 19. su prikazani Bodeov dijagram za premaze A - D u laboratoriju pri suhim uvjetima $RH < 50\%$ i $t = 25^\circ\text{C}$.



Slika 19. Bodeov dijagram za premaze A - D u laboratoriju pri suhim uvjetima $RH < 50\%$ i $t = 25^\circ\text{C}$.

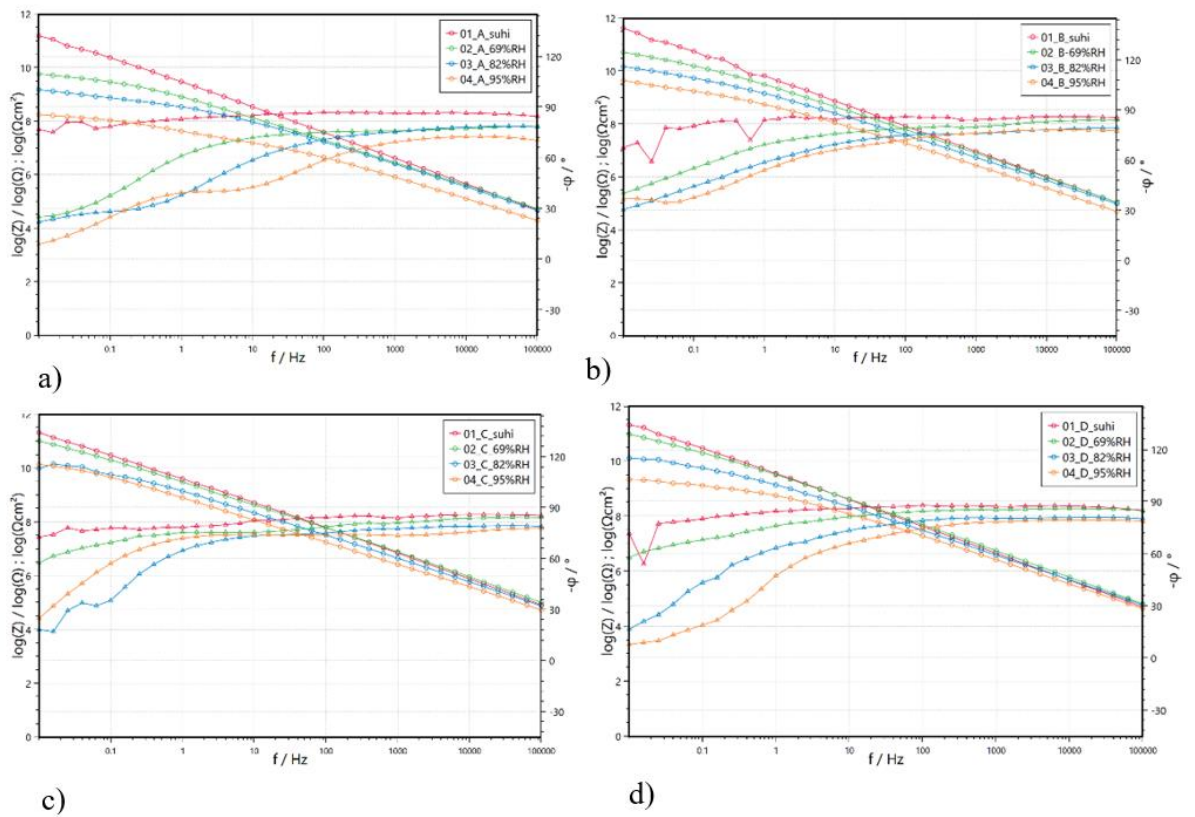
Na slici 20. nalazi se prikaz ovisnosti modula impedancije pri 0,1 Hz o temperaturi za suhe premaze A-D pri $RH < 50\%$ i $t = 25^\circ\text{C}$.



Slika 20. Grafički prikaz ovisnosti modula impedancije pri 0,1 Hz o temperaturi pri suhim uvjetima $RH < 50\%$ i $t = 25^{\circ}\text{C}$.

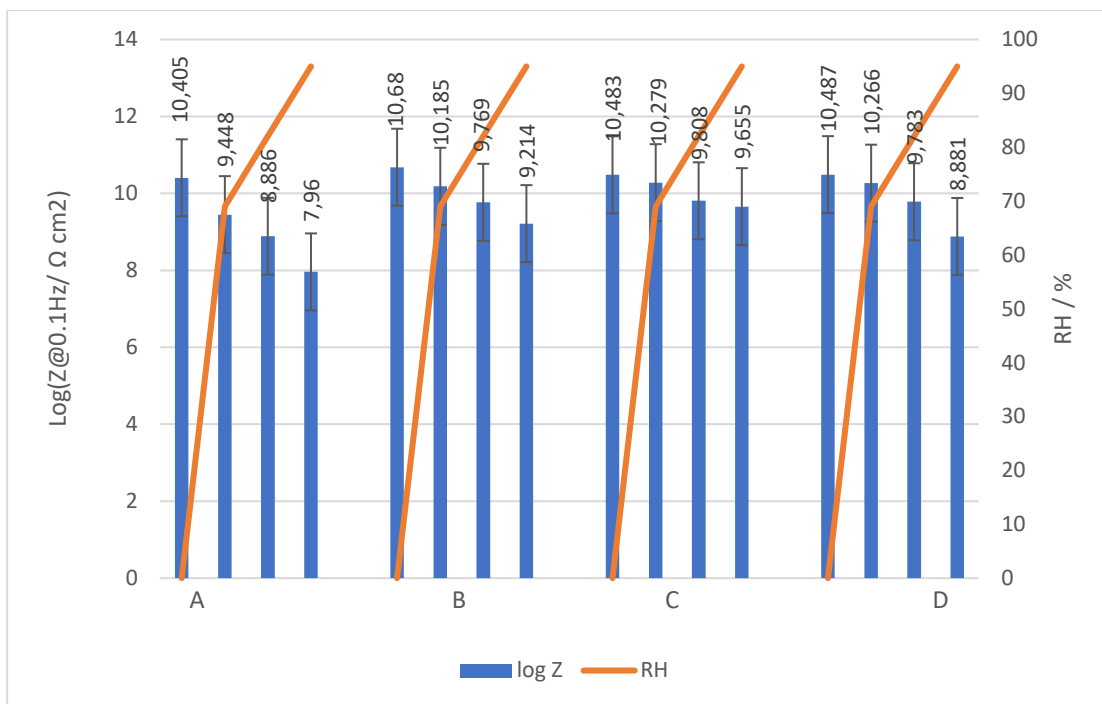
4.2. Rezultati mjerenja utjecaja vlažnosti na premaze A,B,C i D

Na slici 21. su prikazani Bodeovi dijagrami za premaze oznaka A (a), B (b), C (c) i D (d) u laboratoriju pri suhim uvjetima te nakon tjedan dana stabilizacije pri 69, 82 i 95% RH. U svim slučajevima $t = 25^{\circ}\text{C}$.



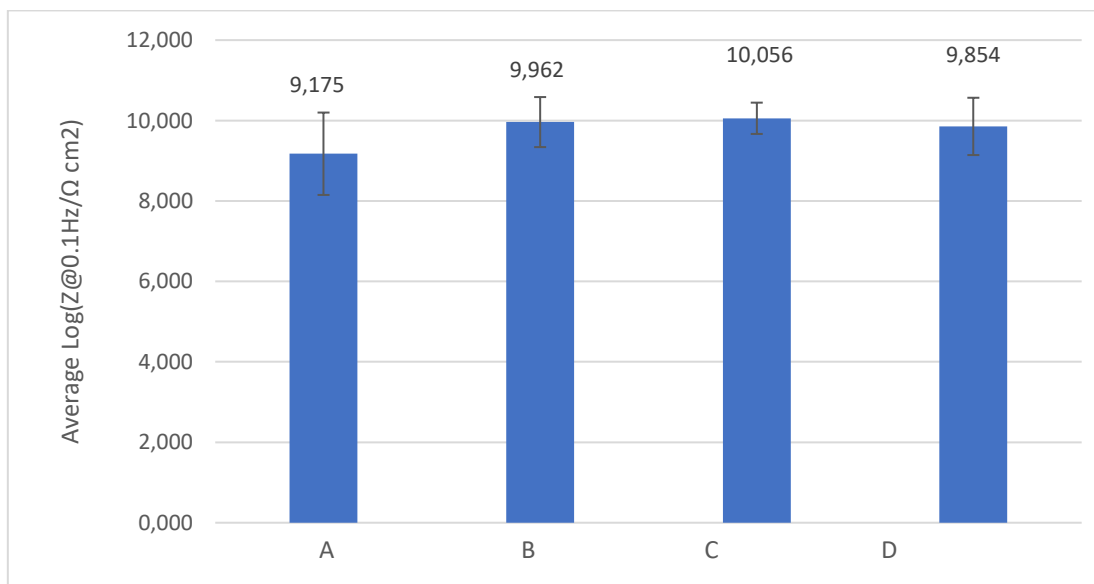
Slika 21. Bodeovi prikazi za sustave premaza A (a), B (b), C (c) i D (d) u laboratoriju pri suhim uvjetima nakon tjedan dana stabilizacije pri 69, 82 i 95% RH.

Na slici 22. prikazan je odnos modula impedancije i vlažnosti zraka premaza A-D pri 0,1 Hz.



Slika 22. Ovisnost modula impedancije pri 0,1 Hz o vlažnostima zraka za premaze A-D. U svim slučajevima $t = 25^{\circ}\text{C}$.

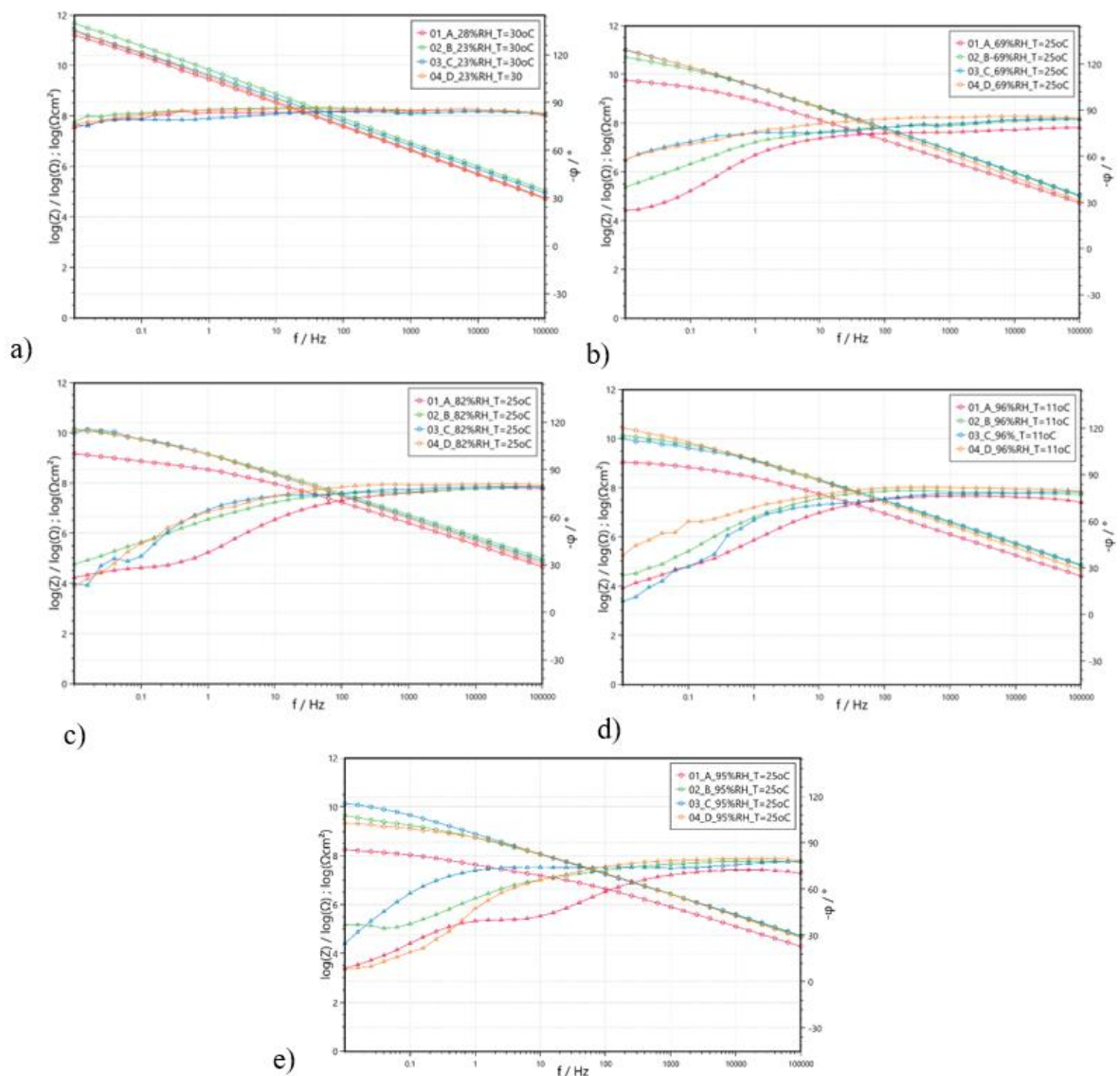
Na slici 23. su prikazane vrijednosti impedancije pri 0,1 Hz usrednjene po svim ispitivanim uvjetima za pojedinu vrstu premaza A-D.



Slika 23. Srednje vrijednosti impedancije pri 0,1 Hz usrednjene po svim vrijednostima RH za pojedinu vrstu premaza A-D.

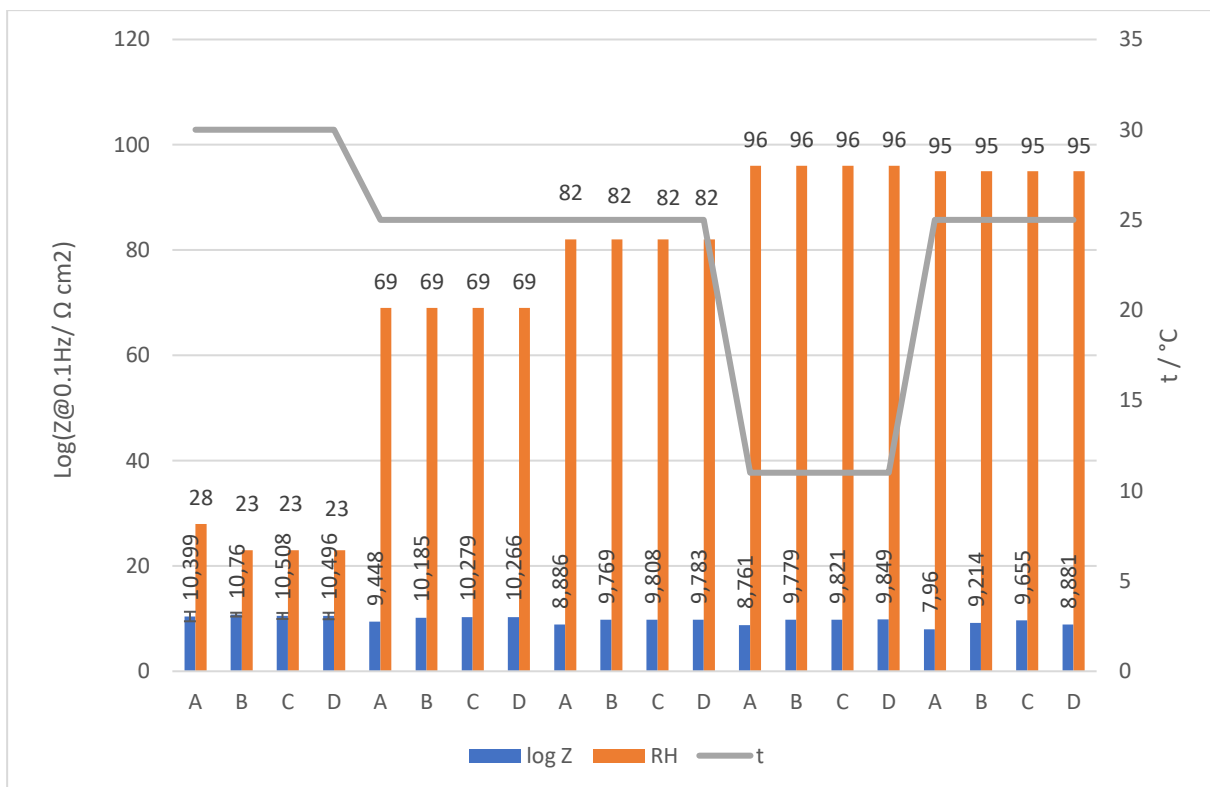
4.3. Rezultati zajedničkog utjecaja vlažnosti i temperature na premaze A,B,C i D

Na slici 24. su prikazani Bodeovi dijagrami za premaze A pri 28 % RH i $t = 30^\circ\text{C}$ te B-D pri 23% RH i $t = 30^\circ\text{C}$ (a), A-D pri 69% RH i $t = 25^\circ\text{C}$ (b), A-D pri 82% RH i $t = 25^\circ\text{C}$ (c), A-D pri 96% RH i $t = 11^\circ\text{C}$ (d) i A-D pri 95% RH i $t = 25^\circ\text{C}$ (e)



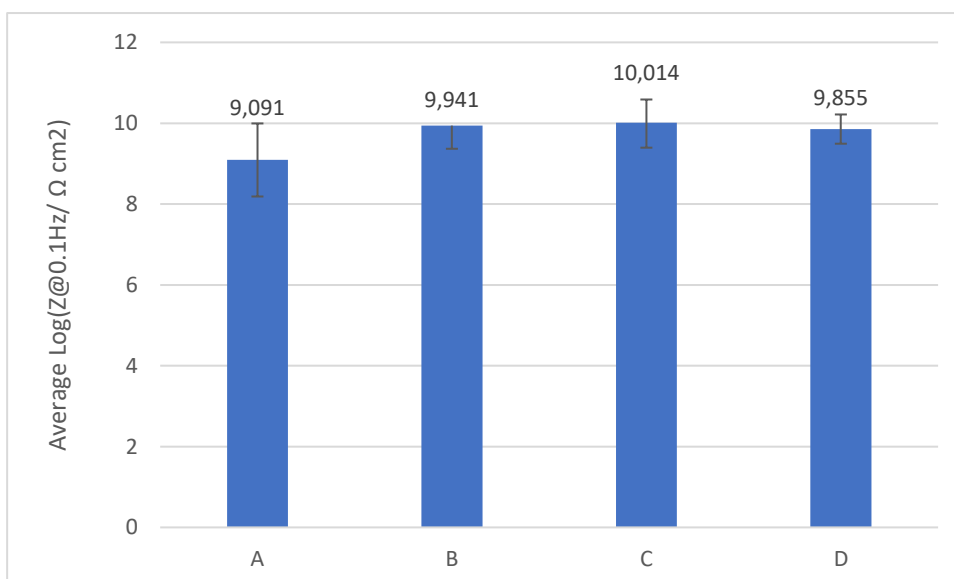
Slika 24. Bodeovi prikazi za sustave premaza A, B, C i D u laboratoriju pri različitim vlažnostima i temperaturama

Slika 25. prikazuje odnos modula impedancije pri 0,1 Hz relativne vlažnosti zraka i temperature.



Slika 25. Ovisnost modula impedancije pri 0,1 Hz relativne vlažnosti zraka i temperature.

Na slici 26. su vrijednosti impedancije premaza (A-D) pri 0,1 Hz usrednjene po svim ispitivanim uvjetima.



Slika 26. Impedancije premaza (A-D) pri 0,1 Hz usrednjena po svim ispitivanim uvjetima zajedničkog utjecaja relativne vlažnosti zraka i temperature.

Jedan od faktora koji je određen mjerenjem je i RSD ili relativno standardno odstupanje. Ako je ono manje od 5 % znači da je postavljen uvjet prihvatljivosti za ponovljivost mjerenja. EIS omogućava zadovoljavajuću ponovljivost pošto su sva mjerenja manja od 5%. Najveća vrijednost iznosila je 0,79 % i potvrđuje dobru ponovljivost metode.

5. RASPRAVA

Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom su provedena mjerenja na 4 sustava premaza u laboratorijskim uvjetima pri različitim uvjetima temperature i vlažnosti zraka kako bi se dala ocjena djelotvornosti zaštite premaza na čeliku.

5.1. Usporedba impedancije suhих premaza

Na slici 19. su prikazani Bodeovi dijagrami za suhe premaze pri $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Iz dijagrama se iščitavaju vrijednosti faznog kuta od oko 80° do oko 90° i $\log Z > 10$. Navedene vrijednosti faznog kuta i logaritma impedancije ukazuju na dobra barijerna svojstva premaza prije izlaganja različitim temperaturama i vlažnostima zraka.

Iz slike 20. može se zapaziti da najveću vrijednost modula impedancije pri suhim uvjetima pokazuje premaz B, a najmanju premaz A. Za premaz B $\log Z = 10,68\ \Omega\ \text{cm}^2$, a za premaz A $\log Z = 10,41\ \Omega\ \text{cm}^2$. Vrijednost modula impedancije za premaz C iznosi $\log Z = 10,48\ \Omega\ \text{cm}^2$, a za premaz D je $\log Z = 10,49\ \Omega\ \text{cm}^2$. Može se ustvrditi da je redoslijed modula impedancije premaza $A < C < D < B$.

5.2. Usporedba utjecaja vlažnosti na impedanciju premaza A,B, C i D

Bodeovi dijagrami prikazani na slici 21. za premaze A-D u laboratoriju pri suhim uvjetima te pri 69, 82 i 95% RH pokazuju da porastom relativne vlažnosti zraka od suhих uvjeta do 95% RH kod svih premaza dolazi do pada impedancije premaza što je najočitije u niskofrekventnom području. Također u niskofrekventnom području dolazi i do značajnog pada faznog kuta dok kod srednjih frekvencija on iznosi oko 90° . Pri nižim frekvencijama je pad faznog kuta izraženiji nego pri višim frekvencijama.

Slika 22. nam daje brojčane vrijednosti modula impedancije pa tako možemo reći da najmanju vrijednost modula impedancije ima premaz A te ona iznosi $\log Z = 7,96\ \Omega\ \text{cm}^2$, zatim premaz D ($\log Z = 8,88\ \Omega\ \text{cm}^2$) pa zatim premaz B ($\log Z = 9,21\ \Omega\ \text{cm}^2$) te na kraju premaz C ($\log Z$

= $9,66 \Omega \text{ cm}^2$) pri vlažnosti od 95 %. Samim time se potvrđuje teza da porastom relativne vlažnosti dolazi do pada modula impedancije koja će ukazati na to koji premaz ima najslabiju učinkovitost.

Zbog jednostavnije usporedbe impedancije i premaza, razmatrane su srednje vrijednosti logaritma modula impedancije izmjerene pri 0,1 Hz u simuliranim uvjetima laboratorija (slika 23.). Premaz C postiže najveću srednju vrijednost modula impedancije koja iznosi $\log Z = 10,06 \Omega \text{ cm}^2$), dok premaz A postiže najmanju srednju vrijednost modula impedancije koja iznosi $\log Z = 9,18 \Omega \text{ cm}^2$. Iz toga se zaključuje da je redoslijed srednje vrijednosti logaritma modula impedancije premaza $A < D < B < C$ pri različitim uvjetima vlažnosti zraka.

5.3. Usporedba utjecaja vlažnosti i temperature na impedanciju premaza A, B, C i D

U laboratorijskim uvjetima pri EIS mjerenjima kontrolirani su temperatura i vlažnost zraka. Poznato je da promjena temperature utječe na pokretljivost molekula i transportna svojstva premaza, a time i na njegovu impedanciju. Kako temperatura raste, djelotvornost premaza je lošija.⁴⁰ Bez obzira na temperaturu, sve vrijednosti logaritma impedancije su iznosile više od 8 što premaze klasificira kao dobre.

Na barijerna svojstva premaza koja dolaze do izražaja u niskofrekventnom području utječu relativna vlažnost i temperatura. Povišenjem temperature dolazi do smanjenja modula impedancije (Z). Za smanjenje otpora premaza (R_c) i porast kapaciteta premaza (C_c) potreban je rast relativne vlažnosti. Ako u epoksidnom premazu dođe do povećanja volumnog udjela adsorbirane vode dolazi i do rasta kapaciteta. Rast temperature i relativne vlažnosti zraka dovodi do rasta volumnog udjela adsorbirane vode zato što se molekule vode vežu na hidroksilne i karbonilne skupine epoksida premaza zbog njihovih hidrofilnih svojstava. Također može doći do pojave malog broja molekula vode u izoliranim klasterima što će dovesti do velike vrijednosti otpora premaza pri niskoj temperaturi i niskoj relativnoj vlažnosti zraka. U obrnutom slučaju nastaju veliki klasteri molekula vode pri povišenoj temperaturi i povišenoj relativnoj vlažnosti zraka. Ako se povisi temperatura, raste slobodni volumen epoksida jer započinje termalno kretanje polimernih lanaca. Kako je slobodni volumen epoksidisa veći tako je i više vodenih klastera koji su povezaniji što dovodi do naglog smanjenja otpora premaza. Smanjeni otpor premaza i rast kapaciteta će dovesti do degradacije premaza.⁴¹

Ako se premaz nađe u kontaktu s korozivnim medijem, doći će do smanjenja faznog kuta. Smanjenje faznog kuta ovisit će o frekvenciji koja se primjenjuje. Ako je frekvencija mala, fazni kut se smanjuje sa smanjenjem R_c . No, ako je frekvencija velika to će dovesti i do velike vrijednosti faznog kuta. Ako je riječ o vrlo visokofrekventnom području onda može također doći do smanjenja faznog kuta kada je R_c manji od C_c . Kada dođe do naglog pada faznog kuta i otpora premaza zapravo počinje odvijanje korozije na čeliku ispod premaza.⁴²

Agresivno prirodno okruženje dovodi do degradacije premaza pa tako dolazi do cijepanja polimernih molekularnih lanaca epoksidne smole odnosno formiranja malih molekula. Time nastaje hrapava površina pokrivnog premaza što uočavamo kao promjenu boje te nestanak sjaja. Mikropukotine i pore u premazu tijekom njegove razgradnje povećavaju adsorpciju vode u premaz. Dolazi do zadržavanja otapala u temeljnom sloju premaza, a samim time i do stvaranja mjehura u premazu. Prilikom adsorpcije vode na međupovršini između metala i premaza stvara se sila koja uzrokuje nastanak mjehura. Kako vrijeme odmiče raste površina mjehura te time premaz polako gubi prijanjanje odnosno slabi njegova djelotvornost.⁴³

Do degradacije premaza dolazi prodiranjem vode kroz premaz. Organski premazi predstavljaju efektivnu barijeru koja će usporiti prodiranje agresivnih tvari do međufazne površine metal/premaz.⁴⁴

Na slici 24. se nalaze Bodeovi dijagrami koji govore o odnosu različitih premaza (A-D) pri različitim uvjetima relativne vlažnosti i temperature zraka. Pa tako dijagram na slici 24. a) prikazuje odnos modula impedancije premaza A-D pri $t = 30\text{ °C}$ i $RH = 28\%$ odnosno $RH = 23\%$ iz čega se iščitava da je fazni kut za promatrani premaz oko 85° te je skoro jednak kroz cijelo frekvencijsko područje. Kod slike 24. b) fazni kut pri $t = 25\text{ °C}$ i $RH = 69\%$ se znatno smanjuje u niskofrekventnom području pogotovo kod premaza A gdje pada čak do 30° . To ujedno govori kako je premaz najvjerojatnije upio vodu pri navedenim uvjetima. U slučaju 24. c) još se povećava relativna vlažnost na 82% pa zbog toga dolazi do pada faznog kuta već kod vrijednosti srednjih frekvencija. Ako se usporede situacije na dijagramu 24. d) i 24. e) vidi se da je relativna vlažnost skoro pa jednaka odnosno 95% i 96% , ali temperatura je povećana s 11 °C (24. d)) na 25 °C (24. e)) što rezultira time da npr. premaz D ima puno veći pad faznog kuta kad temperatura iznosi 25 °C . To se najjasnije vidi pri niskim vrijednostima frekvencije.

Slika 25. predstavlja sumarni prikaz odnosa modula impedancije za sve premaze pri $0,1\text{ Hz}$ u odnosu o različitim temperaturama i relativnim vlažnostima zraka. Još jednom se pokazuje da visoka temperatura i relativna vlažnost zraka imaju utjecaj na opadanje modula impedancije, a

samim time i na smanjenje otpora što na kraju može dovesti do degradacije premaza. Ako se pogleda dijagram na slici 25. može se uočiti trend pada modula impedancije porastom temperature i relativne vlažnosti zraka. Također se može primijetiti da pri jednakim uvjetima relativne vlažnosti i temperature zraka najdjelotvorniji premaz A dok je najdjelotvorniji premaz C. Također vidi se da kod uvjeta niske vlažnosti zraka (23%) i visoke temperature (30°C) iznosi modula impedancije za sve premaze su veći od $10^{10} \Omega \text{ cm}^2$. U slučaju male temperature (11°C) i velike vlažnosti (96%) dolazi do značajnog pada modula impedancije.

Slika 26. daje zaključak o tome koji premaz je najkvalitetniji zahvaljujući srednjim vrijednostima logaritma modula impedancije te tako se ustvrđuje da redosljed premaza iznosi $A < D < B < C$.

Mjerenja provedena u laboratoriju su ukazala da su premazi na čeliku su dobra metoda zaštite od korozije, ali djelovanjem povećane vlažnosti zraka i temperature njihova djelotvornost se smanjuje. Od četiri navedena premaza kao najbolja zaštita pokazao se premaz C, a kao najlošija premaz A. Zahvaljujući metodi elektrokemijske impedancijske spektroskopije jednostavnim i brzim mjerenjem razlučio se najbolji od najlošijeg premaza.

6. ZAKLJUČAK

Korozija kao pojava prisutna je u svakoj industriji te iz godine u godinu se izdvajaju značajni novčani iznosi kako bi se spriječio njezin nastanak. Sve metalne konstrukcije koje nas okružuju su podložne koroziji te upravo iz tih razloga koriste se mjere predostrožnosti koje će ih štititi od pojave korozije. Jedna takva mjera su i premazi. Na koroziju i premaze prvenstveno djeluju temperatura i vlažnost zraka pa tako je u ovom radu dan pregled utjecaja temperature i vlažnosti zraka na premazom zaštićeni čelik u laboratoriju pod kontroliranim uvjetima.

U eksperimentu su se koristila četiri premaza te je na kraju dana ocjena njihove djelotvornosti. Mjerenja su provedena metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije gdje je kvaliteta premaza ocijenjena na temelju frekvencijske ovisnosti impedancije i faznog kuta kao i impedancije pri frekvenciji od 0,1 Hz.

Utvrđeno je da povišenjem relativne vlažnosti iznad 69 % općenito može doći do pada modula impedancije i faznoga kuta ako je premaz slabije kvalitete. Kako se vlažnost povećava na npr. 95 %, premaz poprima još lošije karakteristike. Ako se promatra utjecaj temperature može se ustvrditi da će njezinim povećanjem također doći do pada niskofrekventnog modula impedancije odnosno do smanjenja faznoga kuta. Ako kombiniramo visoku temperaturu i visoku relativnu vlažnost zraka to će imati vrlo negativan ishod na djelotvornost premaza. Time je kvantitativno potvrđeno opažanje da najbrže propadaju premazi dugo izloženi uvjetima visoke vlažnosti i temperature kao u nekim područjima koja imaju tropsku klimu. Nasuprot tome, najmanje štetni učinak na premaz imat će suha i hladna atmosfera.

Navedeno istraživanje je uspješno razlučilo premaz najbolje kvalitete C od premaza najlošije kvalitete A pa samim time se može potvrditi kako je metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije odlična za ovakva ispitivanja zato što je brza, nedestruktivna te se lako iščitavaju rezultati. Potrebno je i naglasiti kako je relativno standardno odstupanje za sva mjerenja bilo manje od 5 %. Najveća vrijednost iznosi 0,79% što znači da je ponovljivost metode zadovoljavajuća, a impedanciju premaza je moguće pouzdano utvrditi.

7. LITERATURA

1. I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović: Korozija i zaštita premazima, FSB, Zagreb, 2014.
2. I. Esih: Osnove površinske zaštite, FSB, Zagreb, 2010
3. https://www.grad.unizg.hr/_download/repository/TKM_02.predavanje_Mehanizam_korozije_metala.pdf (pristup 2.7.2023.)
7. Bos, W. M.. “Prediction of coating durability: Early detection using electrochemical methods.” (2008).
5. <https://www.burzanautike.com/upload/katalog/6038-borba-protiv-korozije-7678598600.jpg> (pristup 25.8.2023.)
6. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=33255> (pristup: 22.8.2023.)
7. E. Stupišek-Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
8. M. Gojić, Metalurgija čelika, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški Fakultet, Sisak 2006.
9. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=13250> (pristup 22.8.2023.)
10. <https://blog.inoxmare.com/eng/2020/11/11/corrosion-stainless-steel/> (pristup 25.8.2023.)
11. Hamdy Makhoul, A. S., & Prado, J. (2020). Recent developments in smart coatings for steel alloys, their impact in the steel industry, and applications. *Advances in Smart Coatings and Thin Films for Future Industrial and Biomedical Engineering Applications*, 39–55.
12. <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/29/Lamppost-singapore.jpg> (pristup 25.8.2023.)
13. Knudsen O. Ø., Forsgren A., *Corrosion Through Organic Coatings* (drugo izdanje) (2017.)
14. Lyon, S. B., Bingham, R., & Mills, D. J. (2017). Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know. *Progress in Organic Coatings*, 102, 2–7.
15. <https://limartpro.rs/wp-content/uploads/2021/02/plastifikacija2.png> (pristup 25.8.2023.)

16. Bubaš, Dino. "Ocjena djelotvornosti zaštitnih premaza in situ elektrokemijskim mjerenjima." Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2015.
17. Roberge, Pierre R.. "Handbook of Corrosion Engineering." (1999).
18. <https://th.bing.com/th/id/R.e1b822346e59d7494641a0ecb30060d4?rik=5xtgO%2bwQt0eTtw&riu=http%3a%2f%2fwww.usske.sk%2fsvc%2fstream%2fmedia%2fproducts%2forganic-coated%2flayer4%3b900x930&ehk=yGbzC28RL9ZvRvPQNZb93v%2f9uc6VjRPuYdkNfrV6uY%3d&risl=&pid=ImgRaw&r=0> (pristup 25.8.2023.)
19. 12. Ismail, L., Ramesh, K., Nor, N.M., Jamari, S.K.M., Vengadaesvaran, B., i Arof, A.K., Performance of polyester/epoxy binder coating system-studies on coating resistance, adhesion and differential scanning calorimetry, *Pigment & Resin Technology*, 45.3 (2016) 158-163.
20. Makhlof A.S.H., *Handbook of smart coatings for materials protection*, Elsevier, 2014.
21. Application Note AC-1, *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy*, (2003.)
22. <https://www.gamry.com/assets/Application-Notes/Basics-of-EIS.pdf> (pristup 23.8.2023.)
23. Barsoukov, E., Macdonald, J.R., *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications* (drugo izdanje), John Wiley & Sons, Inc., New Jersey (2005.) str. 18
24. Loveday, D., Peterson, P., Rodgers, B., *Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy, Part 1: Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Gamry Instruments (2004.)
25. Alexandros Ch. Lazanas and Mamas I. Prodromidis, *Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial*, *ACS Measurement Science Au* **2023** 3 (3), 162-193
26. Lasia A., *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer 2014.
27. HRN EN ISO 16773-2, *Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) na visokootpornim prevučenim uzorcima – 2. dio: Prikupljanje podataka*, (drugo izdanje) (2016.)
28. Kelly R. G. et al., *Electrochemical techniques in corrosion science and engineering*, CRC Press, 2002.
29. Cai, G., Wang, H, Jiang, D., & Dong Z., Impedance sensor for the early failure diagnosis of organic coatings, *Journal of Coatings Technology and Research*, 15.6 (2018)., 1259-1272

30. Boje i lakovi - Zaštita čeličnih konstrukcija od korozije zaštitnim sustavom boja - 2. dio: Razredba okoliša (ISO 12944 2:2017; EN ISO 12944-2:2017) Paints and varnishes — Corrosion protection of steel structures by protective coating systems - Part 2: Classification of environments (ISO 12944-2:2017; EN ISO 12944-2:2017), drugo izdanje, siječanj 2018.
31. 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.
32. LeBozec, N., Jonsson, M., and Thierry, D. (2004). Atmospheric corrosion of magnesium alloys: influence of temperature, relative humidity, and chloride deposition. *Corrosion* 60: 356–361
33. LeBozec, N., Blandin, N., and Thierry, D. (2008). Accelerated corrosion tests in the automotive industry: a comparison of the performance towards cosmetic corrosion. *Mater. Corros.* 59: 889–894
34. Samie, F., Tidblad, J., Kucera, V., and Leygraf, C. (2007). Atmospheric corrosion effects of HNO₃-Influence of temperature and relative humidity on laboratory-exposed copper. *Atmos. Environ.* 41: 1374–1382
35. Shinohara, T., Motoda, S., and Oshikawa, W. (2005). Evaluation of corrosivity in atmospheric environment by ACM (Atmospheric Corrosion Monitor) type corrosion sensor. In: *Processing of The Fifth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials*, Beijing, China.
36. Wang, X.M., Li, X.G., and Tian, X.L. (2015). Influence of temperature and relative humidity on the atmospheric corrosion of zinc in field exposures and laboratory environments by atmospheric corrosion monitor. *Int. J. Electrochem. Sci.* 10: 8361–8373.
37. Cai, Yikun, Xu, Yuanming, Zhao, Yu and Ma, Xiaobing. "Atmospheric corrosion prediction: a review" *Corrosion Reviews* 38, no. 4 (2020): 299-321.
38. . Pijanowski, Barbara S. and Iqbal Mahmud. "A STUDY OF THE EFFECTS OF TEMPERATURE AND OXYGEN CONTENT ON THE CORROSION OF SEVERAL METALS." (1969).
39. <https://www.recorrtech.com/qcqc-device/> (pristup 25.8.2023.)

40. Bierwagen, G., Tallman, D., Li, J., He, L., Jeffcoate, C., EIS studies of coated metals in accelerated exposure, *Prog. Org. Coat.*, 46(2) (2003) 149-158.
41. Hayashibara, H., Tada, E., Nishikata, A., Evaluation of epoxy coating for ballast tanks under thermal cycling by electrochemical impedance spectroscopy, *ISIJ Int.*, 56(11) (2016) 2029-2036.
42. Zuo, Y., Pang, R., Li, W., Xiong, J. P., Tang, Y. M., The evaluation of coating performance by the variations of phase angles in middle and high frequency domains of EIS, *Corros. Sci.*, 50(12) (2008) 3322-3328.
43. Zhang, Z., Wu, J., Su, T., Mo, X., Deng, H., Wu, Y., Zhang, Y., Life Prediction for Anticorrosive Coatings on Steel Bridges, *Corros. Sci.*, 76(8) (2020) 773-785.
44. Malviya, A. K., Tambe, S. P., Accelerated test methods for evaluation of WB coating system comprising of epoxy primer and polyurethane top coat, *Prog. Color, Color. Coat.*, 10(2) (2017) 93-104.