

Ovisnost zaštitnih svojstava vodorazrjedivog premaza o načinu izlaganja okolišu

Burazin, Matea

Undergraduate thesis / Završni 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:149:804958>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-27**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Matea Burazin

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Matea Burazin

Predala je izrađen završni rad dana: 18. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Zvonimir Katančić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 21. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
ZAVRŠNI RAD

Matea Burazin

Ovisnost zaštitnih svojstava vodorazrjedivog premaza o načinu izlaganja okolišu

ZAVRŠNI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković
2. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković
3. prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

Zagreb, rujan 2023.

Zahvala

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Heleni Otmačić Ćurković za mentorstvo, pružene savjete i uloženo vrijeme tijekom izrade ovog završnog rada.

Također se zahvaljujem i asistentici Angeli Kapitanović, mag. ing. cheming. za strpljenje i detaljnu pomoć u izvršavanju eksperimentalnog dijela ovog rada.

Zahvaljujem se i svojoj obitelji i prijateljima na podršci i vjerovanju u moje sposobnosti.

Ovaj rad je financirala Hrvatske zaklade za znanost (HrZZ) projektom IP-2019-04-5030



SAŽETAK

Korozija predstavlja značajan problem za očuvanje kulturne baštine, a izloženost korozivnom okolišu može uzrokovati ozbiljno oštećenje ovih objekata. Korištenje premaza jedna je od brojnih metoda koje se danas provode kako bi se metalne konstrukcije zaštitile od korozije. Iako mnogi premazi osiguravaju dobru zaštitu, njihovo korištenje može doprinjeti onečišćenju okoliša zbog emisije hlapivih organskih tvari.

S ciljem korištenja ekološki prihvatljivijeg rješenja za zaštitu metalnih materijala, u ovom radu ispitivana su svojstva vodorazjeditivog akrilatnog premaza na brončanoj površini u tri korozivna okoliša. Ispitivanja su provedena na uzorcima koji su bili kontinuirano ili ciklički izlagani simuliranoj kiseloj kiši, kao i vlažnoj komori u vremenskom periodu od 22 dana. Uzorci su periodički karakterizirani elektrokemijskim tehnikama - metodama linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Iz dobivenih rezultata je zaključeno da kod kontinuiranog izlaganja dolazi do pada zaštite u vremenu dok kod cikličko izlaganja dolazi do porasta korozijske zaštite.

KLJUČNE RIJEČI: korozivni okoliš, zaštita od korozije, vodorazjeditivi premaz, bronca, linearna polarizacija, elektrokemijska impedancijska spektroskopija

ABSTRACT

Corrosion represents a significant problem for the preservation of cultural heritage and exposure to a corrosive environment can cause the serious damage to these objects. The application of coatings is one of the many methods used today to protect metal structures from corrosion. Although many coatings provide good protection, their widespread use can contribute to environment pollution due to the emission of volatile organic compounds.

With the aim of using a more environmentally friendly solution for protection of metallic materials, in this work, the properties of acrylic waterborne coating on a bronze surface were examined in three corrosive environments. Measurements were conducted on samples that were either continuously or periodically immersed in simulated acid rain or exposed in condensation chamber over a period of 22 days. Samples were periodically characterized by electrochemical techniques –linear polarization method and electrochemical impedance spectroscopy. The obtained results showed that continuous exposure results in decrease of corrosion protection in time while cyclic exposure resulted in increase of corrosion protection.

KEY WORDS: corrosive environment, corrosion protection, waterborne coating, bronze, linear polarization, electrochemical impedance spectroscopy

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI UVOD.....	2
2.1. Korozija.....	2
2.2. Podjela korozije.....	3
2.2.1. Podjela korozije prema mehanizmu djelovanja	3
2.2.2. Podjela korozije prema izgledu korozijskog napada.....	5
2.2.3. Podjela korozije prema korozivnim sredinama.....	6
2.3. Metode zaštite od korozije	6
2.3.1. Katodna i anodna zaštita	7
2.3.2. Inhibitori	8
2.3.3. Zaštitne prevlake i premazi	9
2.4. Organski premazi	10
2.4.1. Boje	11
2.5. Vodorazrjedivi premazi.....	12
2.6. Metode ispitivanja premaza	14
2.6.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS).....	14
2.6.2. Linearna polarizacija	18
3. EKSPERIMENTALNI DIO	20
3.1. Postupak rada.....	20
3.1.1. Priprema elektroda.....	20
3.1.2. Priprema otopine	21
3.1.3. Mjerenje debljine nanesenog premaza	22
3.1.4. Provođenje mjerenja	23
4. REZULTATI I RASPRAVA	26
4.1. Rezultati debljine nanesenog premaza	26
4.2. Rezultati polarizacijskog otpora dobiveni metodom linearne polarizacije.....	27
4.3. Rezultati mjerenja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS).....	28
4.3.1. Rezultati mjerenja kod kontinuiranog izlaganja.....	28
4.3.2. Rezultati mjerenja kod cikličkog izlaganja	31
4.3.3. Rezultati mjerenja izlaganja u vlažnoj komori.....	33
5. ZAKLJUČAK.....	35
6. POPIS SIMBOLA	36
7. LITERATURA.....	38
8. ŽIVOTOPIS.....	40

1. UVOD

Korozija je proces koji može dovesti do raznih negativnih promjena konstrukcijskih materijala, stoga se u posljednjih nekoliko desetljeća provode brojna istraživanja za korištenje premaza kao jednog od načina zaštite od korozije. Premazi se primjenjuju radi zaštite, estetike ili kombinacije oba faktora. Obično se koristi složeni sustav premaza koji se sastoji od temeljnog sloja i jednog ili više slojeva koji se nanose preko njega. Svaki od tih slojeva ima svoju specifičnu ulogu. Primarna svrha premaza je stvaranje barijere između metala i okoline. Na taj se način sprječava neposredan kontakt metala s vanjskim čimbenicima. Zaštitna funkcija premaza je višestruka: pruža povišeni električni otpor unutar elektrokemijskog sustava korozije, djelujući kao barijera između anode i katode. Na površini metala, premaz usporava ulazak vode i kisika, koji su ključni za koroziju, čime usporava katodnu reakciju. Također, smanjuje brzinu kojom metalni ioni napuštaju aktivna mjesta na površini metala, čime se usporava anodna reakcija. U konačnici, premaz štiti metalne konstrukcije od korozije tako što smanjuje brzinu ključnih reakcija koje je potrebno za taj proces [1].

Najčešće korišteni premazi za zaštitu metala od korozije na tržištu su organski, od kojih većina njih sadrži otapalo te prilikom njihovog sušenja, dolazi do hlapljenja otapala u okoliš što može dovesti do daljnjeg onečišćenja atmosfere i ljudskog zdravlja. Iz tog se razloga, u zadnjih nekoliko godina, razvijaju vodorazrjedivi premazi čija svojstva nisu štetna za okoliš te se smanjuje emisija štetnih spojeva u atmosferu. Nedostatak ovakvih premaza je teže sušenje, a zbog potrebe usavršavanja vodorazrjedivih premaza, još nisu primaran odabir za zaštitu od korozije.

Cilj ovog rada bio je istražiti kako izlaganje različitim okolišnim uvjetima utječe na zaštitna svojstva vodorazrjedivog akrilatnog premaza. Metodama elektrokemijske impedancijske spektroskopije i linearne polarizacije, ispitivalo se starenje premaza i njegova učinkovitost u zaštiti brončane podloge. Uzorci su izlagani simuliranoj kiseloj kiši, kontinuirano i ciklički te uvjetima u vlažnoj komori. Ispitivanja su se provodila u vremenskom periodu od 22 dana s ciljem karakterizacije ispitivanog vodorazrjedivog premaza. Također, mjerila se debljina premaza prije i poslije izlaganja kako bi se utvrdilo da li dolazi do povećanja debljine uslijed ulaska vode u premaz.

2. TEORIJSKI UVOD

2.1. Korozija

Korozija je kemijsko ili elektrokemijsko međudjelovanje metala i okoliša u kojem se on nalazi koje može dovesti do promjena svojstava i trajnog oštećenja metala. Suprotno tome, erozija je propadanje metala uzrokovano fizikalnim djelovanjem okoliša na metal. Kako bi znali opisati korozijsko ponašanje određenog metala, važno je poznavanje okoliša u kojem se on nalazi. Mnogi metali su podložni koroziji u prirodnim uvjetima, ali postoje i oni koji su na nju otporni poput titanija, platine i zlata. Razlog tome je njihovo nisko energetska stanje.

Čisti metal ponekad nema idealna svojstva pa se iz tog razloga proizvode legure. Legura je homogena smjesa ili čvrsta otopina dva ili više metala koja se proizvodi s ciljem poboljšanja fizikalnih ili kemijskih svojstava metala poput čvrstoće, tvrdoće, podložnosti koroziji i slično. [2,3].

Korozija je spontan ireverzibilan proces u kojem metal reagira egzotermno s okolinom, a prilikom toga prelazi u niže energetska stanje. Metal se dobiva iz ruda rudarenjem, metalurškom obradom ili ekstraktivnom metalurgijom [2]. Na slici 1. prikazan je termodinamički uzrok odvijanja korozije.



Slika 1. Termodinamički uzrok odvijanja korozije [2]

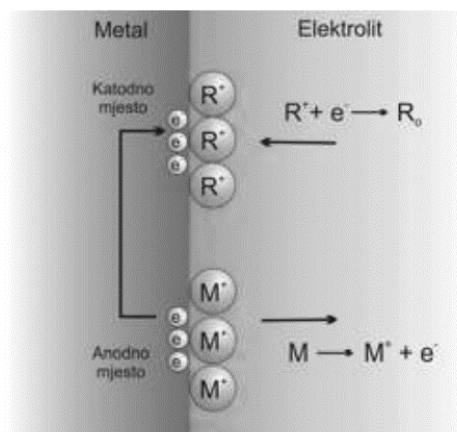
2.2. Podjela korozije

2.2.1. Podjela korozije prema mehanizmu djelovanja

S obzirom na mehanizam djelovanja, razlikujemo dvije osnovne vrste korozije, kemijska i elektrokemijska korozija. Kemijska korozija, vrlo često zvana i visokotemperaturna korozija, događa se prema zakonitosti kemijske kinetike heterogenih reakcija u plinovima ili u potpunoj odsutnosti kondenzacije vodene pare na površini metala pa se ponekad ovaj oblik korozije još može nazvati i suhom korozijom. Problem je koji se javlja u elektranama pri proizvodnji električne energije, u automobilske industriji, toplinske obradi, industriji papira, sagorijevanju otpada i slično. Elektrokemijska korozija odvija se u elektrolitskim otopinama prema zakonitosti elektrokemijske kinetike [2]. U skladu s time, definicija elektrokemijske korozije prema hrvatskoj normi HRN EN ISO 8044 glasi:

“Elektrokemijska korozija je korozija koja se odvija putem barem jedne anodne i jedne katodne reakcije.”

Iz rada Wagnera i Trauda iz 1938. godine potječe osnovno razumijevanje elektrokemijskog mehanizma korozije. Za odvijanje procesa korozije na površini ultračistih metala nije potrebna prisutnost nekih drugih nečistoća, već je dovoljan uvjet da se na granici faza metal/elektrolit odvija jedna reakcija oksidacije, otapanje metala ili deelektronacija, i jedna reakcija redukcije, elektronacija oksidativnog sredstva. Na slici 2. prikazane su reakcije koje se odvijaju na granici faza metal/elektrolit.



Slika 2. Elektrokemijska korozija na granici faza metal/elektrolit [2]

Obzirom da se taloženje metala neće odvijati jer je termodinamički nepovoljan proces, neophodna je prisutnost oksidativnog sredstva u otopini kako bi došlo do katodne korozijske reakcije (1):



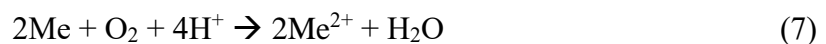
Oksidativno sredstvo koje sudjeluje u katodnoj reakciji još se naziva i katodni depolarizator, a takva reakcija reakcijom depolarizacije. Kada je granica faza metal/elektrolit u stanju ravnoteže, tada uspostavljenu razliku potencijala nazivamo korozijskim potencijalom.

Elektrokemijska korozija može se odvijati u različitim otapalima. Ovisno o tome je li otopina kisela, blago kisela, lužnata ili neutralna, katodne (KR) i anodne reakcije (AR) bit će različite za svaki od uvjeta u kojima metal korodira kao što je prikazano u navedenim jednadžbama [2].

Korozija metala u kiseljoj otopini (2,3,4):



Korozija metala u blago kiseljoj otopini koja sadrži kisik (5,6,7):

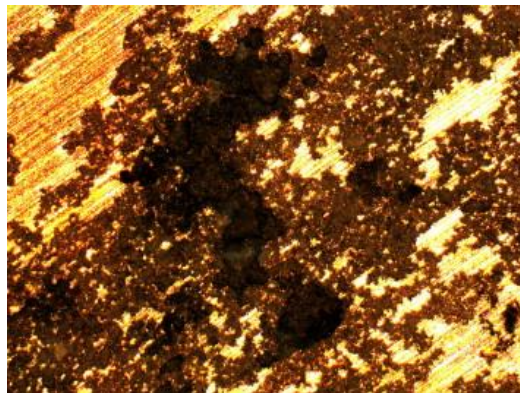


Korozija metala u neutralnoj i lužnatoj otopini (8,9,10):

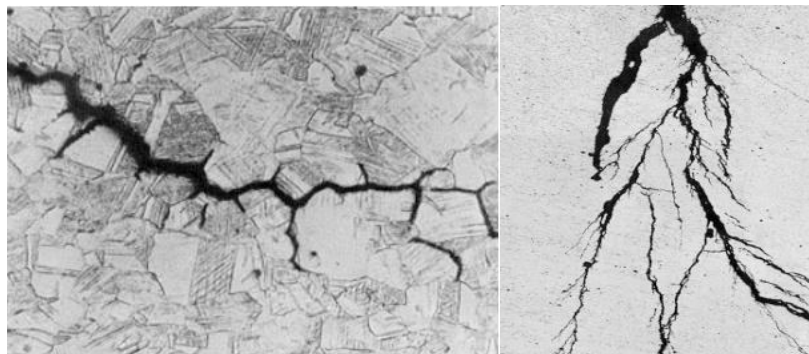


2.2.2. Podjela korozije prema izgledu korozijskog napada

Korozija se prema izgledu korozijskog članka može podijeliti na 6 vrsti. Jednolika korozija je vrsta korozije u kojem nastaju produkti po cijeloj površini metala te se time sprječava daljnje korodiranje metala. Pjegasta, jamičasta i točkasta korozija podvrsta su lokalizirane korozije, odnosno one nastaju samo na jednom dijelu površine metala. Točkastu koroziju možemo izdvojiti kao jednu od najopasnijih vrsta korozije jer prodire duboko u materijal i time stvara teško povrativa oštećenja, dok pjegasta i jamičasta korozija uglavnom utječu samo na estetski izgled metala [4]. Ovakve podvrste korozije često se javljaju u prisutnosti kloridnih, bromidnih i jodidnih iona te fluorovodika, a dubina pukotine koju stvaraju značajno je veća od njezinog promjera [5]. Jamice koje nastaju prilikom djelovanja jamičaste korozije često ostanu sakrivene ispod sloja korozijskog produkta sve dok ne dođe do perforacije stijenke. Intergranularna korozija ukazuje na nehomogenost na granicama zrna poput segregacije nekog anorganskog elementa na granicama zrna metala. Transgranularna korozija događa se kada se nastala pukotina širi duž neke kristalne plohe. Djelovanjem ovakvih vrsta korozija i naprezanja dolazi do korozijskog raspucavanja uz naprezanje (SCC) [6].



Slika 3. Jamičasta korozija na metalu [7]



Slika 4. Intergranularno (*lijevo*) i transgranularno (*desno*) korozijsko raspucavanje [6]

2.2.3. Podjela korozije prema korozivnim sredinama

Korozija se može podijeliti i prema sredini u kojoj djeluje pa tako može biti prisutna u tlu, suhim plinovima, neelektrolitima i elektrolitima. Može biti kontaktna, naponska ili zbog lutajućih struja, ali najrašireniji oblik korozije je atmosferska korozija. Takav oblik korozije nastaje kao rezultat djelovanja kisika ili vlage prisutnih u atmosferi te će biti različitog intenziteta ovisno o tome radi li se o industrijskoj, gradskoj, morskoj ili ruralnoj sredini [4].

Obzirom na različite atmosferske uvjete u svakoj od sredina te različitom ponašanju pojedinačnog metala u svakoj od njih, neki od metala neće korodirati u jednoj sredini, dok u nekoj drugoj hoće. Na primjer, pocinčano željezo dobro je otporno na koroziju u ruralnim atmosferama, dok se u industrijskim sredinama otpornost smanjuje. S druge strane, olovo je vrlo otporno na koroziju u industrijskoj sredini jer na površini dolazi do stvaranja sloja olovnog sulfata. U svim atmosferama, osim u onim najkorozivnijim, prosječne brzine korozije metala bit će niže kada su izloženi zraku nego kada su izloženi prirodnim vodama ili u tlu [3]. Brzina atmosferske korozije ovisi o sastavu metala koji korodira, temperaturi, sastavu i fizikalnim svojstvima elektrolita, produktima korozije, pasivnim filmovima te debljini elektrolita [4].

2.3. Metode zaštite od korozije

Brojna istraživanja koja se provode, s ciljem spriječavanja korozije i razumijevanja mehanizama koji se prilikom nje događaju, važna su za uviđanje važnosti očuvanja i sigurnosti konstrukcijskih materijala. Tako na primjer, korozija može ugroziti sigurnost radne opreme uzrokujući kvar koji može dovesti do katastrofalnih i razornih posljedica kod metalnih spremnika za otrovne kemikalije ili toksične plinove, dijelova aviona ili upravljačkih mehanizama automobila, kotlova, mostova i slično.

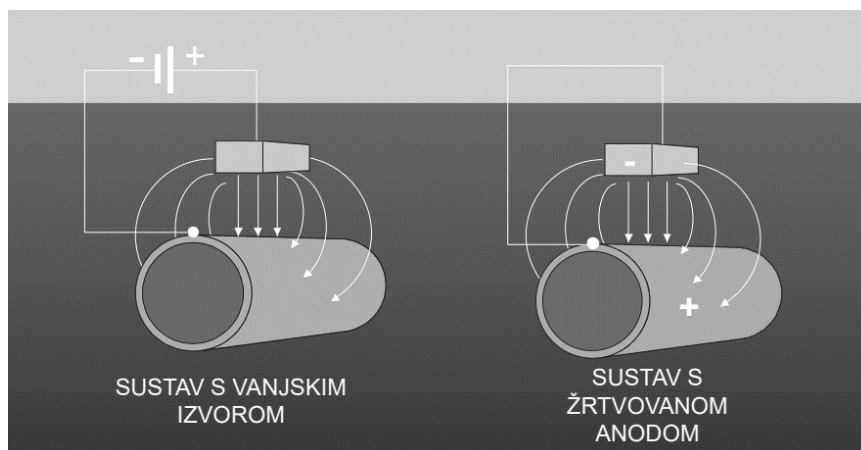
Znanstvenici se bave proćavanjem mehanizma korozije kako bi poboljšali razumijevanje njenog uzroka i unaprijedili načine spriječavanja ili minimaliziranja štete koja nastaje kao posljedica korozije. S druge strane, inženjeri primjenjuju znanstvena saznanja za kontrolu korozije [3].

Korozija je proces koji se vrlo teško može u potpunosti spriječiti, ali korištenjem metoda zaštite može se značajno smanjiti i dugoročno zaustaviti. Kao metode za zaštitu od korozije koriste se zaštitni premazi, korozijski otporne legure, korozijski inhibitori, plastika i polimeri te katodna i anodna zaštita [2,3].

2.3.1. Katodna i anodna zaštita

Katodna zaštita jedna je od najvažnijih pristupa korozijske zaštite koja koristi vanjski izvor električne struje za njeno spriječavanje. Katodno zaštićena metalna površina može se održavati u korozivnom okruženju dugi vremenski period. Razlikujemo dvije vrste sustava katodne zaštite, sustav s vanjskim izvorom istosmjernje struje i sustav sa žrtvovanom anodom koji je još poznat po nazivu galvanske katodne zaštite. Kod katodne zaštite s vanjskim izvorom struje polarizira se cijela površinu metala na termodinamički potencijal anode. Tada površina metala postaje ekvipotencijalna odnosno potencijali anode i katode su jednaki te je korozija na taj način zaustavljena. U sustavu katodne zaštite sa žrtvovanom anodom polarizacija površine ostvaruje dovođenjem štice metala u kontakt s neplemenitijim metalom. Žrtveni metali koji se koriste su najčešće legure na bazi magnezija, aluminija i cinka [3]. Skladno tome, prema hrvatskoj normi HRN EN ISO 8044, opća definicija glasi:

“Katodna zaštita je elektrokemijska metoda zaštite metalnih konstrukcija od korozije koja se zasniva na polarizaciji štice konstrukcije na potencijale pri kojima se na cijeloj konstrukciji odvija katodna reakcija, a anodna reakcija se ne odvija ili se odvija zanemarivo malom brzinom.”



Slika 5. Sustav katodne zaštite kao elektrokemijski sustav [8]

Prema hrvatskoj normi HRN EN ISO 8044, opća definicija anodne zaštite glasi:

“Anodna zaštita je elektrokemijska zaštita povećanjem korozijskog potencijala na vrijednosti kod kojih se metal nalazi u pasivnom stanju.”

Kinetički učinak povišenja potencijala konstrukcije dovodi metal iz aktivnog u pasivno stanje. Zbog utjecaja anodne struje dolazi do formiranja zaštitnog sloja oksida na anodi [8].

2.3.2. Inhibitori

Korozijski inhibitor kemijska je tvar koja je prisutna u korozijskom sustavu te u odgovarajućoj koncentraciji služi za smanjivanje brzine korozije, a da time ne mijenja koncentraciju korozivne tvari. Komercijalni inhibitori najčešće su smjese inhibitora, a u proizvodnji komercijalnog proizvoda još se dodaju i regulatori pH, potrošači kisika, skidači naslaga, de-emulgatori i slično [8]. Inhibitori se sve češće koriste u mnogim industrijama za sprječavanje korozije, posebno u industriji nafte i plina. Zbog ekološkog utjecaja organskih inhibitora, danas se sve više istražuju inhibitori koji ne djeluju štetno na okoliš poput biopolimera i soli lantanida [9,10]. Osnovni mehanizmi djelovanja inhibitora u korozijskom okruženju su adsorpcija, pasivacija i precipitacija.

Adsorpcijom inhibitora na površinu metala koji se nalazi u kiseloj otopini dolazi do usporavanja reakcija. Formiranjem filma na površini sprječava se dovođenje reaktanata i odlaženje produkata te se time usporava korozijska reakcija. Katodna reakcija razvijanja vodika sprječava se rekombinacijom atoma vodika u molekulu vodika. Osim usporavanja korozijske i katodne reakcije, stvaranjem kompleksa s metalnim ionima na površini može se usporiti i anodni proces.

Pasivacija je mehanizam djelovanja inhibitora u kojem se potiče odvijanje korozijskog procesa na anodnoj površini sve do nastajanja zaštitnog sloja oksida odnosno pasivacije površine. Inhibitor je nužno dodati u točno određenoj koncentraciji jer ako je dodan u nedovoljnoj, može doći do lokalne korozije. Prilikom djelovanja na korozijsku reakciju, inhibitor mijenja svoj kemijski sastav, ali se može obnavljati pa služi i kao katalizator. Najčešće korišteni inhibitori za ovakav tip mehanizma zaštite od korozije su kromati, nitriti, fosfati, borati i drugi.

Precipitacija je mehanizam u kojem se inhibitori talože na katodu zbog lokalnog povećanja pH te time sprječavaju odvijanje katodne reakcije. Primjer ovakvog inhibitora su cinkove soli gdje dolazi do taloženja cinkovog hidroksida na katodu [8].

2.3.3. Zaštitne prevlake i premazi

Za postizanje korozijske otpornosti nekog metala sve je češća upotreba prevlaka i premaza. Prevlake mogu biti metalne, anorganske ili organske. Vruće uranjanje, elektrodepozicija, štrcanje, difuzija i oblaganje samo su neke od tehnika nanošenja metalnih prevlaka. Ovisno o tome kako štite metalnu površinu razlikujemo anodne i katodne prevlake. Kod anodnih prevlaka, površina metala prevlači plemenitijim materijalom poput srebra, zlata i platine. S druge strane, kod katodnih prevlaka koriste se manje plemeniti materijal poput cinka, aluminija ili mangana. Prije su se koristile i kadmijeve prevlake, no zbog svoje toksičnosti više nisu u upotrebi. Osim prevlačenja plemenitijim metalom, danas se kao prevlake koje smanjuju elektromotornu silu koriste organski, vodorazrjedivi i premazi za privremenu zaštitu s mastima i uljima [8].

Korištenje premaza jedna je od često korištenih metoda za zaštitu konstrukcijskih materijala od korozije. Kada druge preventivne metode nisu primjenjive, premazi se koriste kako bi se spriječilo odvijanje reakcija između metala i vlage, kisika i zagađivača koji su glavni i odgovorni čimbenici za koroziju. Ovakva metoda zaštite ograničena je svojom učinkovitošću i vremenom te se provodi sve više istraživanja kako bi se osigurala što dulja zaštita. Međutim, u području očuvanja metalne baštine postoje ograničenja u odabiru premaza jer je potrebno uzeti sve kriterije u obzir. Ovi kriteriji uključuju potrebu očuvanja estetskog i povijesnog aspekta objekta kako bi se osigurala reverzibilnost nakon nanošenja premaza te niska toksičnost i jednostavnost nanošenja [11].

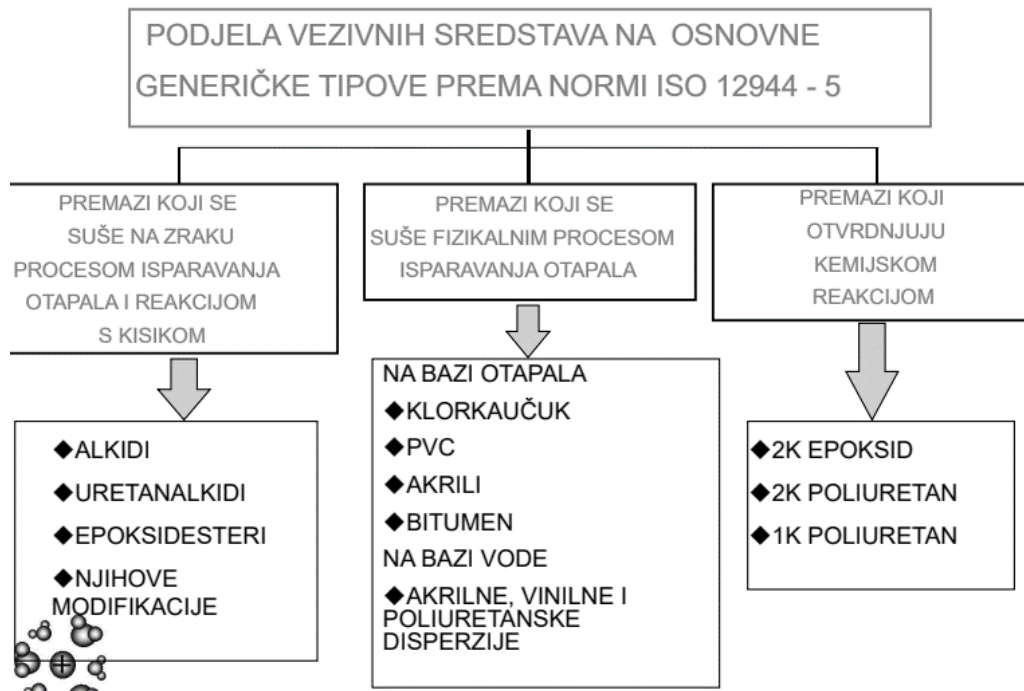
Prevlake i premazi sve se više koriste kao jedna od osnovnih metoda zaštite metalnih površina jer se mogu koristiti u raznim korozijskim uvjetima poput čistih i slanih voda i tla, u atmosferskim uvjetima u kojima vlaga, zagađenje, temperatura, svjetlost i drugi parametri utječu na poticanje korozije te u posebnim korozijskim uvjetima gdje je prisutno mehaničko i kemijsko naprezanje, erozija, kondenzacija i visoke temperature.

Premazi imaju brojna svojstva koja su značajna za zaštitu od korozije poput prionjivosti i kompatibilnosti, apsorpcije i propusnosti te mehaničkih i toplinskih svojstava. Samo neka od mehaničkih svojstva premaza koja su od posebnog značaja su tvrdoća, fleksibilnost, krtost i otpornost na abraziju i lom. Za premaze je važno da bitno ne mijenjaju svoja svojstva u uobičajnom temperaturnom intervalu eksploatacije [8].

2.4. Organski premazi

Organski premazi jedni su od najčešće upotrebljivanih vrsta premaza u zadnjih nekoliko desetljeća zbog svoje relativno niske cijene na tržištu, mogućnosti nanašanja u radionicama ili mjestima gdje se nalazi objekt koji je potrebno zaštititi. Oni se nanose na površine metala u dva ili više slojeva, a na taj se način povećava otpor prodiranja kisika, vlage i drugih neželjenih komponenti do površine i time se omogućava sprječavanje korozije. Organski premazi štite metalni objekt na tri načina. Prvo, premaz sprječava difuziju korozivnog medija do metala. Iako male molekule vode i kisika ponekad mogu proći kroz pore, premaz sprječava prodiranje drugih većih korozivnih iona. Drugo, inhibitor i čestice pigmenta sadržane u organskom premazu mogu se pasivirati ili reagirati s korozivnih ionima te na taj način spriječiti metal od korodiranja. Treće, većina organskih premaza ima dobru prionjivost na površinu metala te na taj način sprječava ljuštenje uslijed nakupljanja korozivnih produkata [8, 12].

Organski premazi se nanose u kapljevitom stanju, najčešće korištenjem četki, valjka ili prskanjem. Premazi koji se nanose tekući obično se stvrdnjavaju dok organsko otapalo isparava. Neki prolaze kroz polimerizaciju i umrežavanje tijekom stvrdnjavanja, dok se neki jednostavno tako stvrdnuti talože na površinu metala tijekom čega otapalo isparava. Mnogi industrijski premazi dodatno se stvrdnjavaju pečenjem na temperaturi ispod otprilike 300°C kako bi dodatno osušili smolu ili izbacili preostalo otapalo. Osnovne komponente koje čine sustav zaštitnog premaza su vezivo, otapalo, pigmenti, punila i ostali aditivi. Danas su najčešće korišteni premazi boje i lakovi [8, 13]. Na slici 8. prikazana je podjela vezivnih sredstava na osnovne generičke tipove prema hrvatskoj normi ISO 12944-5.



Slika 6. Podjela vezivnih sredstava prema hrvatskoj normi ISO 12944-5 [8]

2.4.1. Boje

Boje se sastoje od netopljivih čestica pigmenata suspendiranih u kontinuiranom organskom ili vodenom mediju odnosno vezivu. Pigmenti su najčešće metalni oksidi poput TiO_2 , Pb_3O_4 , Fe_2O_3 , ili druge komponente kao što su ZnCrO_4 , PbCO_3 , BaSO_4 , gline i drugo. Njihova uloga je da smanjuju propusnost i pružaju neprozirnost i boju, čime štite očvrslu smolu od destruktivnog ultraljubičastog zračenja te prekrivaju i „skrivaju“ metalnu podlogu ispod nje. Vezivo, ili sredstvo koje nosi pigmente i pomaže im da se lakše pričvrste za površinu, može biti prirodno ulje, a kada su ova ulja za sušenje izložena zraku, oksidiraju i polimerizuju u krutinu. Danas se često koriste sintetičke smole kao veziva za boje, posebno kada je potrebna otpornost na vodu, kiseline, lužine ili visoke temperature. Ovaj proces se može ubrzati dodavanjem male količine aditiva poput katalizatora koji ubrzavaju proces polimerizacije ili utjecajem topline. Sposobnost veziva da formira gusti, čvrsti film povezana je s njegovom molekulskom masom i složenom strukturom. Veziva koja imaju veću molekulsku masu formirat će filmove isparavanjem otapala, dok će veziva s manjom molekulskom masom reagirati 'in situ'. Veziva se mogu klasificirati obzirom na vrstu reakcije u kojoj sudjeluju. Tako se razlikuju veziva koja reagiraju s kisikom, a to su najčešće smole niske molekulske mase koje mogu tvoriti premaz

samo pomoću intermolekularne reakcije s kisikom koja je katalizirana metalnim solima (Pb, Co). Veziva za pretvaranje topline mogu se podijeliti na veziva koja tvore topljene premaze koji se nanose na površinu metala u vrućem tekućem stanju, organisole i plastisole koji dispergiraju u otapalo kako bi se pri zagrijavanju pretvorili u premaz te veziva koja tvore praškaste premaze. Uz navedena veziva značajna su još i koreaktivna veziva koja nastaju reakcijom dviju smola niske molekulske mase, kondenzacijska veziva koja se koriste za premazivanje cijevi i metalnih spremnika te koalescentna veziva u kojima različite vrste smola emulgiraju kako bi se formiralo tekuće vezivo. Ostali aditivi poboljšavaju tečnost premaza, stvaranje emulzije, ujednačenost i smanjuju taloženje pigmenata [3, 13, 14].

Boje nisu korisne za zaštitu metalnih konstrukcija koje se nalaze u tlu, a razlog tome je teško izbjegavanje mehaničkog oštećenja tankog premaza kada dođe u kontakt s tlom. Stoga su razna istraživanja pokazala da je njihov vijek relativno kratak. Stvaranje dugotrajne zaštite koja može opstati više godina pri normalnim temperaturama postiže se nanošenjem četiri ili čak pet slojeva sintetičke premazne boje, kako je uobičajeno u kemijskoj industriji. S obzirom na troškove višeslojnih sustava, u slatkovodnom i morskom okruženju često se koriste gusto nanošene ugljeno-katranske prevlake. Većina premaznih boja daje najbolje rezultate u zaštiti metala od korozije u atmosferskim uvjetima, pa se tada najčešće koriste [3].

2.5. Vodorazjedivi premazi

Široka primjena organskih otapala poput aromatskih ugljikovodika, glikol estera i alkohola u pripravi organskih premaza postaje sve veća briga za okoliš. Glavni razlog je jednostavno isparavanje otapala pri normalnim temperaturama i tlakovima. Dugotrajna izloženost parama takvih otapala utječe na središnji živčani sustav i može rezultirati mnogim rizicima za ljudsko zdravlje. Osim što su štetne za čovjeka, pare otapala mogu prouzročiti požar ili eksploziju stoga je vrlo važno obratiti pozornost na pravilno rukovanje i skladištenje.

Pravilan odabir otapala za antikorozivne premaze ovisi o svojstvima koja su potrebna ovisno o tome u kakvim se uvjetima okoline metalna konstrukcija nalazi. Povećani zahtjevi za ekološki prihvatljivim premazima potaknuli su istraživanja za korištenje premaza koji ne sadrže otapala i vodorazjedivih premaza.

Topljivost epoksidnih, uretanskih, alkidnih i akrilnih polimera znatno je veća u organskim otapalima nego u vodi. Smanjena topljivost ovih polimernih molekula znači i teže otapanje veziva u vodi. Jedna od najraširenijih grupa vodorazrjeđivih premaza su vodene disperzije. Prvi tip ovakvih premaza bili su jednokomponentni premazi na bazi stiren-butadiena i vinil-akrilnih polimera, a kasnije i dvokomponentni epoksidni antikorozivni premazi.

Premazi na bazi vode danas imaju široku primjenu u arhitekturi za održavanje domova, javnih zgrada, ureda i tvornica. Iako se njihova primjena potiče u sve većoj mjeri, premazi na bazi organskih otapala su idalje u upotrebi zbog potrebe za usavršavanjem svojstava koje vodorazrjeđivi premazi pružaju [15].

Provedena su mnoga istraživanja za poboljšanje vodorazrjeđivog akrilnog premaza dodavanjem korozijskih inhibitora ili nanočestica prilikom njegove pripreme. Na primjer, ugrađivanje nanočestice CeO_2 u vezivo kao inhibitor korozije pokazalo je poboljšana svojstva barijere premaza na čeličnim podlogama. Druga istraživanja uključivala su dodavanje ugljičnih nanocjevčica što je pokazalo pozitivan učinak na prionjivost premaza te njegovu zaštitu od korozije. Također, jedno od istraživanja pokazalo je da se dodavanjem nano- Al_2O_3 čestica u vodorazrjeđivi alkidni premaz povećava njegova stabilnost jer dobro raspršene nanočestice djeluju kao prepreka prodiranju elektrolita u čelik [16].

Većina nedostataka premaza na bazi vode povezana je upravo s korištenjem vode kao otapala. U većinu vodorazrjeđivih premaza potrebno je dodati natrijev nitrat koji djeluje kao inhibitor za spriječavanje korozije. Također, ostali nedostaci vodorazrjeđivih premaza su nemogućnost izdržavanja ciklusa smrzavanja/odmrzavanja i utjecaj relativne vlažnosti na brzinu isparavanja vode odnosno problem sušenja i stvaranja čvrstog premaza. Obzirom na relativno brzo isparavanje vode, može doći do stvaranja neravnina na rubovima objekata prilikom nanošenja boja na prethodno premazana područja. Također, premazi na bazi vode moraju sadržavati biocide kako bi se spriječilo stvaranje gljivica i bakterija, a kod nekih vrsta vodorazrjeđivih premaza javlja se stvaranje pjene [15, 17].

Upravo zbog ovih nedostataka vodorazrjeđivi premazi nisu u potpunosti preuzeli tržište nad drugim vrstama premaza, ali njihova primjena zbog netoksičnosti za okoliš i ljudsko zdravlje u posljednje vrijeme raste.

Tablica 1. Prednosti i nedostaci epoksidnih vodorazjedivih premaza u usporedbi s epoksidnim premazima na bazi organskih otapala [15]

Prednosti	Nedostaci
Nizak sadržaj organskih otapala: nema zagađenja zraka, nema opasnosti od požara i štetnosti na ljudsko zdravlje	Kratak vijek trajanja u usporedbi s premazima na bazi organskih otapala
Izvrсна adhezija između slojeva	Ograničena postojanost sjaja
Izvrсна adhezija na zahtjevne podloge poput mokrog betona	Opasnost brzog hrđanja na nezaštićenim čeličnim površinama
Lakoća čišćenja opreme za nanošenje, nije potrebna upotreba štetnih kemikalija	Niža kemijska otpornost
Povećana fleksibilnost tijekom rada	Sporo isparavanje vode pri visokoj relativnoj vlažnosti

2.6. Metode ispitivanja premaza

2.6.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je metoda koja opisuje mehanizme i kinetiku raznih procesa poput korozije, istraživanje baterija, poluvodiča i elektro-organskih sinteza. Iz tog razloga, korištenjem ove metode, mogu se dobiti informacije o kvaliteti premaza koji je prisutan u promatranom elektrokemijskom sustavu. Ova tehnika koristi niske amplitude pobude, u intervalu 5 – 10 mV te na taj način smanjuje pogreške koje nastaju mjernom tehnikom. Najvažnija prednost EIS-a je mogućnost usporedbe promatranog elektrokemijskog sustava s električnim ekvivalentnim krugom koji se sastoji od kombinacije otpora i kapaciteta. Električni krugovi predstavljaju model pomoću kojeg se eksperimentalno dobiveni podaci mogu matematički uskladiti s numeričkim vrijednostima ekvivalentnog kruga.

U teoriji istosmjerne struje, frekvencija je jednaka nuli. Otpornik je jedini element koji ometa tok elektrona, a otpor je definiran Ohmovim zakonom (11):

$$E = I \times R \quad (11)$$

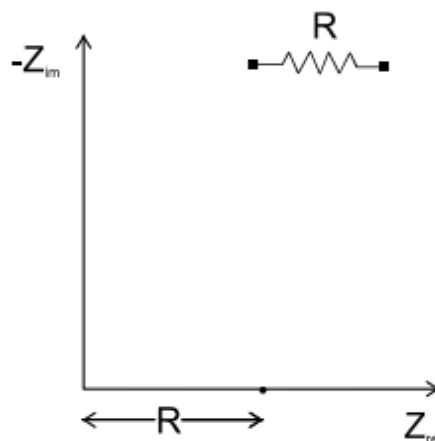
U teoriji izmjenične struje (ac) frekvencija nije jednaka nuli, Z predstavlja impedanciju koja je ekvivalentna otporu R . Tok elektrona ometan je otporom, induktivitetom i kapacitetom, a vrijedi jednačina (12):

$$E = I \times Z \quad (12)$$

Dakle, EIS se temelji na mjerenju impedancije koja je mjera ukupnog otpora prema mjeri ulaznog signala. Impedancija uključuje realnu Z' i imaginarnu komponentu Z'' , a njihovom promjenom može se pratiti stanje u ispitivanom elektrokemijskom sustavu. Dobiveni rezultati prikazani su u širokom spektru frekvencija, 1 mHz – 10 kHz.

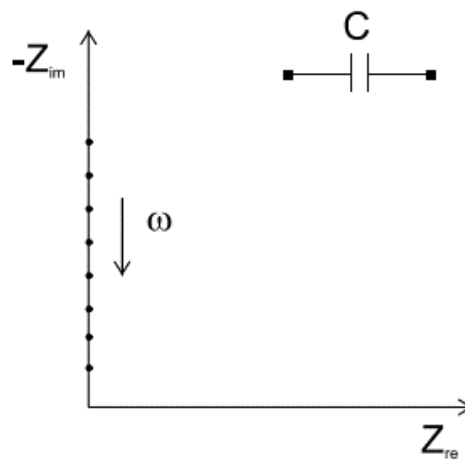
Impedancijski rezultati mogu se prikazati na više načina, a najčešći su Nyquistov i Bodeov grafički prikaz. Nyquistov prikaz prikazuje odnos realne i imaginarne komponente, dok se Bodeov dijagram može prikazati na dva načina – ovisnost $\log |Z|$ o $\log f$ i ovisnost faznog kuta θ o $\log f$.

Ukupna impedancija će imati različitu vrijednost ovisno o tome na što je ac potencijal primijenjen. Pa tako, ako je primijenjen na otpornik, ukupna impedancija bit će jednaka otporu elektrolita $Z = R$. Imaginarna komponenta ne postoji, a fazni kut je 0° .



Slika 7. Nyquistov prikaz ekvivalentnog električnog kruga koji sadrži otpornik [18]

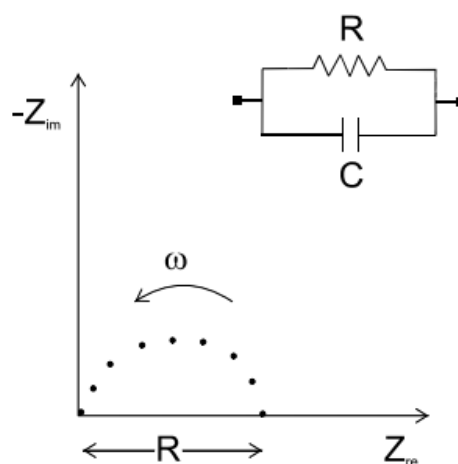
Ako je ac potencijal primijenjen na kondenzator C koji predstavlja kapacitet idealno polarizirane elektrode, realna komponentna ne postoji, a ukupna impedancija ovisi o frekvenciji.



Slika 8. Nyquistov prikaz ekvivalentnog električnog kruga koji sadrži kondenzator [18]

U slučaju da je ac potencijal primijenjen kroz kombinaciju otpornika i kondenzatora koji su paralelni, ukupna impedancija je vektorska suma svih pojedinačnih impedancija kondenzatora i otpornika. Vrijedi relacija (13):

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_C} + \frac{1}{Z_R} \quad (13)$$

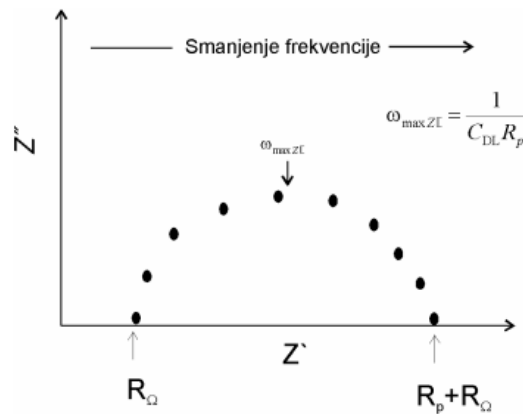


Slika 9. Nyquistov prikaz ekvivalentnog električnog kruga koji je sastavljen od paralelne kombinacije kondenzatora i otpornika [18]

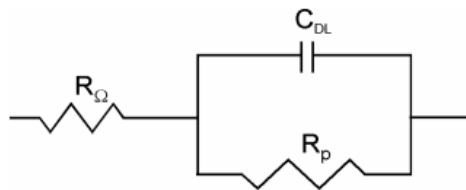
Odzivi impedancija kada je reakcija pod kontrolom prijenosa naboja na međufaznoj granici elektroda/elektrolit također se opisuju Nyquistovim i Bodeovim prikazima. Kada su vrijednosti frekvencija visoke, impedancija je određena omskim otporom R_{Ω} , ne ovisi o frekvenciji, a vrijednost faznog kuta je jednaka nuli. Kada su vrijednosti frekvencija niske, impedancija je određena zbrojem omskog i polarizacijskog otpora $R_{\Omega}+R_p$ te također ne ovisi o frekvenciji i fazni kut je nula. Na srednjim vrijednostima frekvencija, impedancija je ovisna o frekvenciji i kapacitetu, a fazni kut raste prema 90° što je ujedno i njegova maksimalna vrijednost.

Kapacitet dvosloja C_{DL} se može izračunati prema relaciji (14):

$$\omega_{\max Z''} = \frac{1}{C_{DL} \times R_p} \quad (14)$$



Slika 10. Nyquistov prikaz za reakcijom koja je pod kontrolom prijenosa naboja [18]



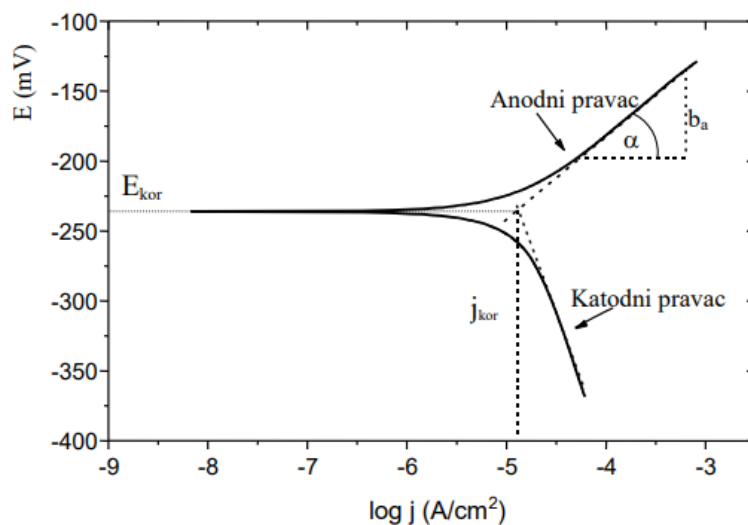
Slika 11. Ekvivalentni električni krug za sustav u kojem je reakcija pod kontrolom prijenosa naboja [8]

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija jedna je od najkorištenijih elektrokemijskih metoda jer se može koristiti za analizu svojstava elektrode i elektrolita, praćenje interakcija između elektrode i elektrolita, razumijevanje brzine elektrokemijskih reakcija te praćenje i karakterizaciju procesa korozije na metalnim površinama [18].

2.6.2. Linearna polarizacija

Elektrokemijska istraživanja korozije upotrebljavaju polarizacijske metode mjerenja. Ove metode, kao što su potenciostatička i galvanostatička polarizacija, omogućuju nam razumijevanje procesa korozije. Kod potenciostatske polarizacije, koja je korištena u ovom radu, proces je kontroliran narinutim naponom, a odziv krivulje je dobivena struja u odnosu na napon. Iz prikaza tih krivulji dobivamo uvid u reaktivnost materijala u prisutnosti agresivnih medija. S druge strane, galvanostatička polarizacija temelji se na održavanje konstantne struje kroz ispitivanu elektrodu kako bi se moglo proučiti kako se mijenja potencijal. Ove eksperimente provodimo u elektrokemijskim sustavima koji se sastoje od tri elektrode: radne elektrode, referentne elektrode te pomoćne elektrode uronjene u elektrolit. Na radnoj elektrodi se odvija reakcija koja se proučava i načinjena je od ispitivanog metala. Kao referentna elektroda najčešće se koristi zasićena kalomel elektroda, Ag/AgCl, Cu/CuSO₄. Ona je poznatog potencijala prema kojem se mjeri potencijal radne elektrode. Inertna pomoćna elektroda ili protuelektroda najčešće je načinjena od platine ili grafita te služi za zatvaranje strujnog kruga.

Za analizu polarizacijskih mjerenja značajna je metoda Tafelove ekstrapolacije koja se temelji na Butler – Volmerovoj jednadžbi elektrokemijske kinetike. Kada su dobiveni rezultati anodne i katodne polarizacije, oni se prikazuju na grafu ovisnosti $\log j$ o E , gdje j predstavlja gustoću struje, a E potencijal. Ekstrapolacijom anodnih i katodnih pravaca može se odrediti gustoća korozijske struje j_{kor} i korozijski potencijal E_{kor} kao što je prikazano na slici 12 [19, 20].



Slika 12. Tafelova ekstrapolacija [19]

Korozijski proces može se definirati na osnovu Wagner – Traudove teorije mješovitog potencijala. Vrijedi jednažba (15):

$$j_{uk} = j_{kor} \times \left(e^{\frac{2,303(E-E_{kor})}{b_a}} - e^{\frac{2,303(E-E_{kor})}{b_k}} \right) \quad (15)$$

b_a i b_k predstavljaju nagibe anodnih i katodnih pravaca koji se određuju iz linearnog dijela krivulji polarizacije, a zatim se iz jednažbe (16) M. Sterna i A.L. Gearya može dobiti vrijednost polarizacijskog otpora [21, 22]:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{b_a \times b_k}{2,303 \times (b_a + b_k) \times j_{kor}} = \frac{B}{j_{kor}} \quad (16)$$

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu ovog završnog rada ispitivana su zaštitna svojstva vodorazjedivog akrilatnog premaza na elektrodama koje su izložene simuliranoj kiseloj kiši, kontinuirano i ciklički te vlažnoj komori u vremenskom periodu od 22 dana. Pripravljene su po tri elektrode za svaki od uvjeta. Za analizu rezultata EIS metodom, za kontinuirano izlaganje odabrana su mjerenja provedena na trećoj elektrodi, a za cikličko i izlaganje u vlažnoj komori mjerenja za prvu elektrodu.

3.1. Postupak rada

3.1.1. Priprema elektroda

Elektrokemijsko mjerenje provodi se na elektrodi od bronce CuSn12 koja sadrži 88% bakra i 12% kositra površine $1,33 \text{ cm}^2$ te je prethodno zalivena epoksi smolom. Prije početka mjerenja, elektrode je potrebno mehanički pripremiti, a to se radi brušenjem. Brušenje se provodi na uređaju Buehler MetaServ 250 koristeći se SiC brusnim papirom granulacije 800, 1200 i 2500 gdje je 800 najhrapaviji brusni papir, a 2500 najmanje hrapav. Nakon brušenja uzorci elektroda odmašćuju se u ultrazvučnoj kupelji u etanolu kako bi uklonili sve organske nečistoće, a zatim se ispiru redestiliranom vodom kako bi uklonili sve anorganske nečistoće. Nakon ispiranja, elektrode sušimo papirom jer prilikom nanošenja premaza moraju biti potpuno suhe radi bolje prionjivosti premaza na površinu.



Slika 13. Uređaj za brušenje – Buehler MetaServ 250 [23]

Zatim slijedi nanošenje premaza. Kapaljkom se stavlja jedna kapljica nekomercijalnog vodorazjedinog akrilatnog premaza koji se potom kistom razmazuje po cijeloj površini elektrode. Premaz se nanosi u tri tanka sloja, svaki u razmaku od jednog sata. U tom periodu, uzorci elektroda stavljaju se na sušenje u sušionik na 40°C. Prije početka mjerenja, uzorke elektroda na koje su nanosena sva tri sloja premaza potrebno je držati u sušioniku 24 sata na 40°C.



Slika 14. Priprema elektroda nanošenjem vodorazjedinog premaza i sušenjem u peći na 40°C

3.1.2. Priprema otopine

Kao otopina odnosno elektrolit u kojem se provode mjerenja koristi se simulirana kisela kiša. Na odmjernu vagu izvaže se po 0,2 g natrijeva nitrata (NaNO_3), natrijeva hidrogenkarbonata (NaHCO_3) te natrijeva sulfata (Na_2SO_4). Izvagane soli zatim se stavljaju u tikvicu koja je prethodno napunjena s 1 L redestilirane vode koja služi kao otapalo.

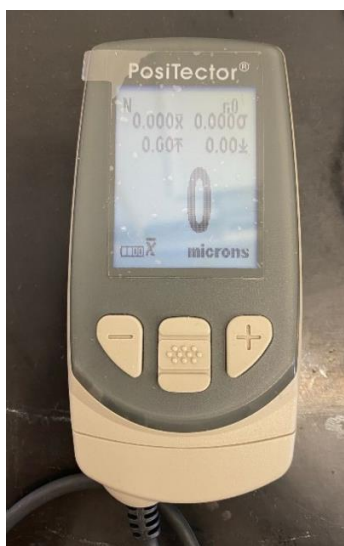
Pripravljenu otopinu potrebno je dovesti na vrijednost $\text{pH} = 5$, a to se provodi zakiseljavanjem 0,5 M sumpornom kiselinom. Postupak se provodi koristeći Mettler Toledo pH-metar i Heidolph MR 3001 K mješalica. Elektrolit se prelije u čašu od 2 L koja se potom stavlja na mješalicu, na 400 okretaja i bez zagrijavanja. Elektrodu od pH-metra je potrebno isprati redestiliranom vodom prije i nakon korištenja. Elektroda se zatim uroni u čašu s elektrolitom pritom pazеći da ne dodiruje dno ili rub čaše. Sumpornu kiselinu potrebno je dodavati u malim količinama, kap po kap, kako ne bi došlo do prekomjernog zakiseljavanja.



Slika 15. Zakiseljavanje otopine 0,5 M sumpornom kiselinom

3.1.3. Mjerenje debljine nanesenog premaza

Nakon što se premaz u potpunosti osušio mjeri se njegova debljina. Debljina nanesenog premaza mjeri se pomoću uređaja DeFelsko PosiTector. Prije početka mjerenja potrebno je provesti postupak kalibracije uređaja. Kada je uređaj uspješno kalibriran, sonda uređaja se okomito pritisne na mjernu površinu, a potom izmjeri debljina nanesenog premaza. Mjerenje je potrebno provesti 5 puta za svaku elektrodu te se zapiše srednja vrijednost koja se prikaže na ekranu uređaja. Nakon 22 dana postupak se ponovi kako bi se odredila razlika debljine nanesenog premaza na elektrodama nakon izlaganja okolišu. Debljina premaza na elektrodama u kontinuiranom i cikličkom izlaganju okolišu mjerila se neposredno nakon vađenja iz korozivne atmosfere, dok se na elektrodama u vlažnoj komori mjerila 24 sata nakon izlaganja uvjetima vlažne komore.



Slika 15. DeFelsko PosiTector – uređaj za mjerenje debljine premaza

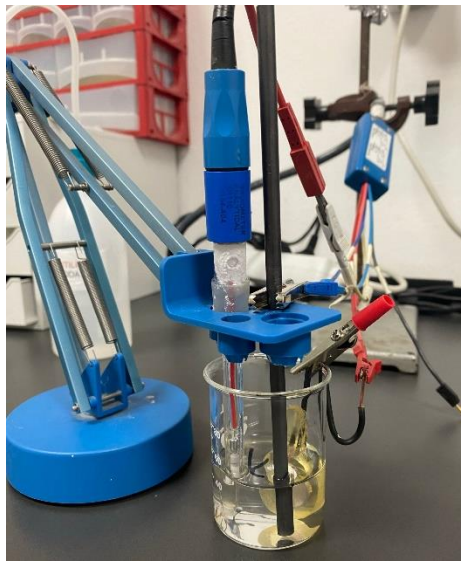
3.1.4. Provođenje mjerenja

Prije početka mjerenja, elektrode je potrebno staviti u čašu koja se napuni s elektrolitom tako da cijela elektroda bude uronjena te je potrebno pričekati 45 min da se uzorak stabilizira. Kod kontinuiranog izlaganja, elektrode se u periodu od 22 dana mjerenja drže u elektrolitu, a kod cikličkog i izlaganja u vlažnoj komori, elektrode se nalaze u elektrolitu samo tijekom stabilizacije uzorka i provođenja samog mjerenja. Uzorci elektroda u vlažnoj komori izloženi su 100 % vlažnosti pri temperaturi od 40°C 22 dana.



Slika 16. Uzorci izloženi vlažnoj komori

Mjerenja smo provodili metodama elektrokemijske impedancijske spektroskopije i linearne polarizacije u programu EC-Lab V10. Provedena su u troelektrodnom sustavu koji se sastoji od radne, referentne i protuelektrode. Radnu elektrodu predstavlja uzorak odnosno brončana CuSn12 elektroda. Referentnu elektrodu predstavlja zasićena kalomel elektroda Hg/Hg₂Cl₂ stalnog potencijala u odnosu na koji se mjeri potencijal radne elektrode. Koristi se grafitna protuelektroda koja služi za zatvaranje strujnog kruga. Važno je da se sve elektrode međusobno ne dodiruju te da ne dodiruju rubove i dno čaše.








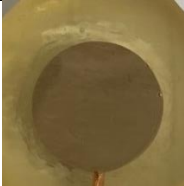















Slika 17. Troelektrodni sustav

EIS metodom provedena su mjerenja u rasponu frekvencija od 100 kHz do 10 mHz uz narinutu sinusoidnu amplitudu od 10 mV. Vrijednost dobivenog potencijala ispitivane elektrode E_{oc} mjeri se u odnosu na zasićenu kalomel elektrodu. Dobiveni rezultati prikazani su Nyquistovim dijagramom koji prikazuje ovisnost imaginarne komponente impedancije Z'' u odnosu na realnu komponentu impedancije Z' u promatranom intervalu frekvencija. Bodeov dijagram prikazuje ovisnost logaritamske apsolutne vrijednosti impedancije $|Z|$ te faznog kuta θ u odnosu na logaritamsku vrijednost frekvencije.

Metodom lineane polarizacije određen je polarizacijski otpor R_p . To je otpor koji metal pruža prema koroziji. Određuje se iz nagiba linearnog dijela polarizacijske krivulje ovisnosti gustoće struje o potencijalu. Polarizacijski otpor mijenjati će se ovisno o vremenu izlaganja simuliranoj kiseloj kiši. U tablici 2. prikazane su elektrode prije i nakon izlaganja u sva tri korozivna okoliša.

Tablica 2. Prikaz elektroda prije i poslije kontinuiranog i cikličkog izlaganja otopini kisele kiše te u vlažnoj komori

elektroda	1.	2.	3.
KONTINUIRANO IZLAGANJE			
PRIJE			
POSLIJE			
CIKLIČKO IZLAGANJE			
PRIJE			
POSLIJE			
IZLAGANJE U VLAŽNOJ KOMORI			
PRIJE			
POSLIJE 2 tjedna (15. dan)			
POSLIJE 3 tjedna (22. dan)			

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati debljine nanesenog premaza

Tablica 3. Debljina nanesenog premaza na elektrode prije i poslije kontinuiranog izlaganja

elektroda	Debljina, μm			
	1.	2.	3.	srednja vrijednost
Prije	66,0	138,8	95,2	100,0 ($\pm 29,9$)
Poslije	69,6	129,0	99	99,2 ($\pm 24,3$)

Tablica 4. Debljina nanesenog premaza na elektrode prije i poslije cikličkog izlaganja

elektroda	Debljina, μm			
	1.	2.	3.	srednja vrijednost
Prije	124,4	127,6	137,6	129,8 ($\pm 5,6$)
Poslije	120,0	123,6	140,0	127,9 ($\pm 8,7$)

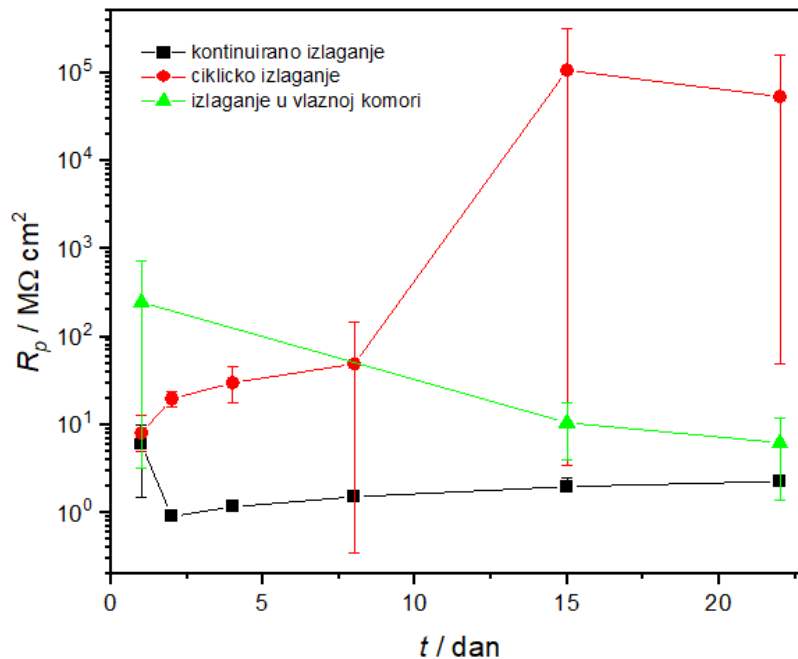
Tablica 5. Debljina nanesenog premaza na elektrode prije i poslije izlaganja u vlažnoj komori

elektroda	Debljina, μm			
	1.	2.	3.	srednja vrijednost
Prije	99,2	47,8	120,0	89,0 ($\pm 30,4$)
Poslije	75,0	66,8	124,0	88,6 ($\pm 25,3$)

Iako se na svaku elektrodu stavljala po jedna kap premaza i potom kistom ravnomjerno premazala po elektrodi, mogu se uočiti razlike u debljini premaza i prije same provedbe mjerenja. Poslije izlaganja elektroda u tri različita okoliša, iz izračunate srednje vrijednosti može se uočiti malo smanjenje debljine premaza, no promjena nije značajna.

4.2. Rezultati polarizacijskog otpora dobiveni metodom linearne polarizacije

Vrijednosti polarizacijskog otpora određena su mjerenjem koje je provedeno u programu EC-Lab V10.



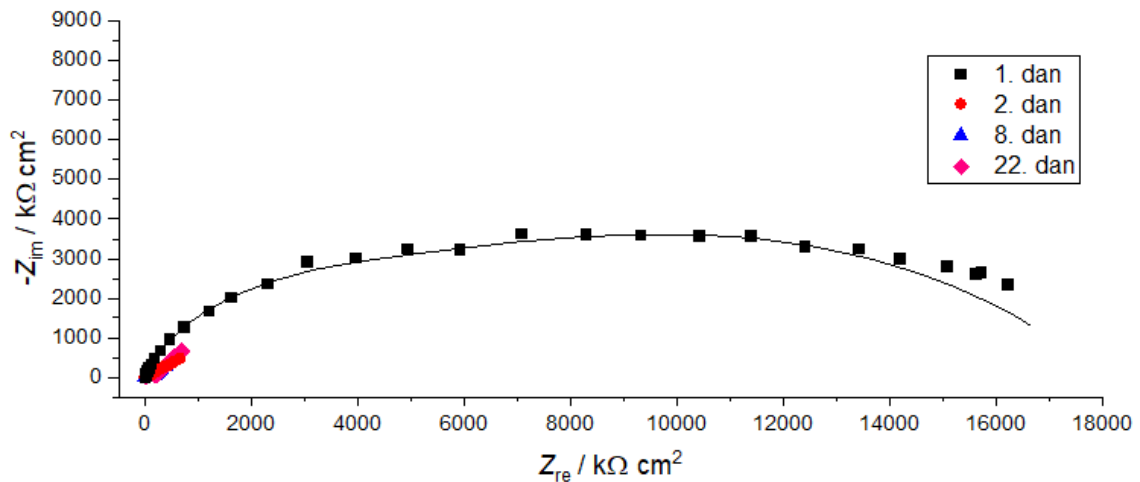
Slika 18. Grafički prikaz ovisnosti polarizacijskog otpora o vremenu izlaganja

Iz grafičkog prikaza na slici 18. može se uočiti da vrijednosti polarizacijskog otpora elektroda u uvjetima kontinuiranog i cikličkog izlaganja rastu s vremenom, dok u uvjetima izlaganja u vlažnoj komori pada. Također, može se primijetiti i razlika u vrijednosti polarizacijskog otpora elektrode izlagane u vlažnoj komori već u prvom danu provođenja mjerenja kada elektrode još nisu izložene različitim uvjetima. Vrijednost polarizacijskog otpora elektroda u vlažnoj komori veća je od vrijednosti elektroda kontinuiranog i cikličkog izlaganja. Iako je debljina uzoraka u vlažnoj komori čak nešto manja od onih za cikličko i kontinuirano izlaganje, moguće je da je kod tanjeg premaza došlo do boljeg sušenja pa su i njegova početna svojstva bolja.

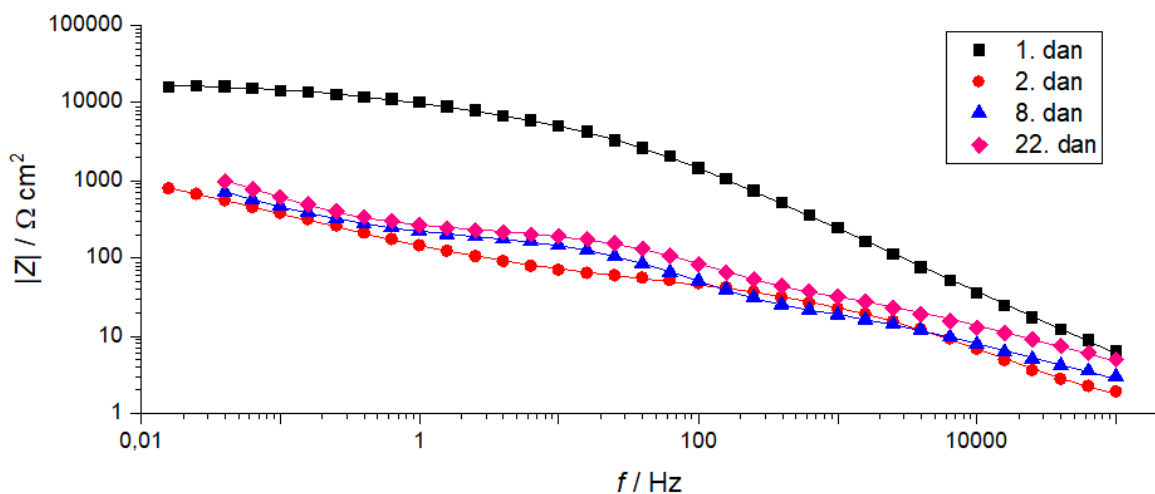
4.3. Rezultati mjerenja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS)

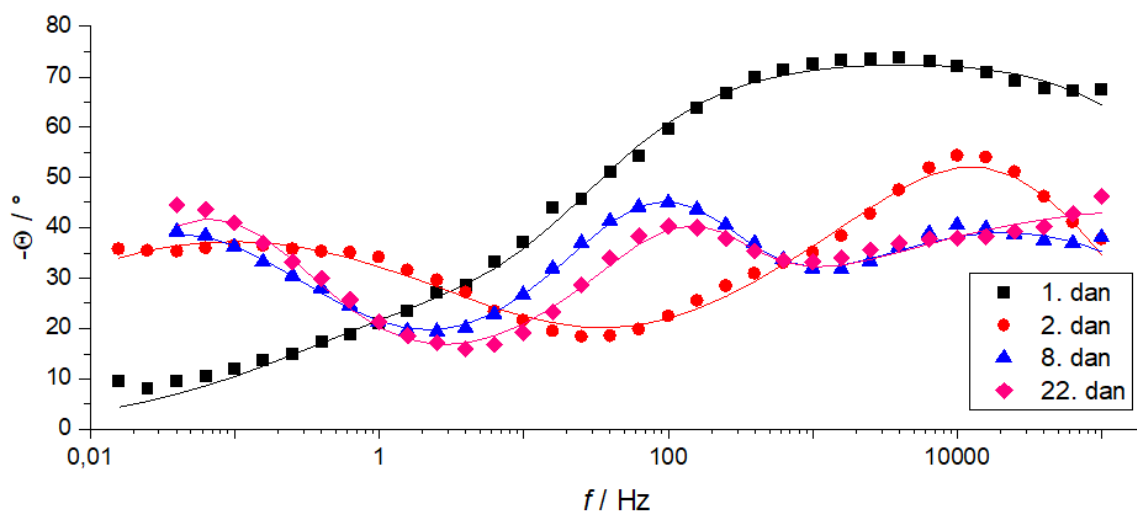
Provedena je analiza eksperimentalno dobivenih podataka u programu ZSimpWin 3.60. koristeći odgovarajuće modele ekvivalentnih električnih krugova. Na Nyquistovim i Bodeovim prikazima impedancijskih krivulji, linije predstavljaju rezultate dobivene modelom, a simboli predstavljaju eksperimentalno dobivene rezultate. Dobivene krivulje prikazuju uzorke koji su izlagani simuliranoj kiseljoj kiši, kontinuirano i ciklički, te uzorak elektrode koji je izložen uvjetima u vlažnoj komori. Mjerenja su provedena 1., 2., 8. i 22. dan.

4.3.1. Rezultati mjerenja kod kontinuiranog izlaganja



Slika 19. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja

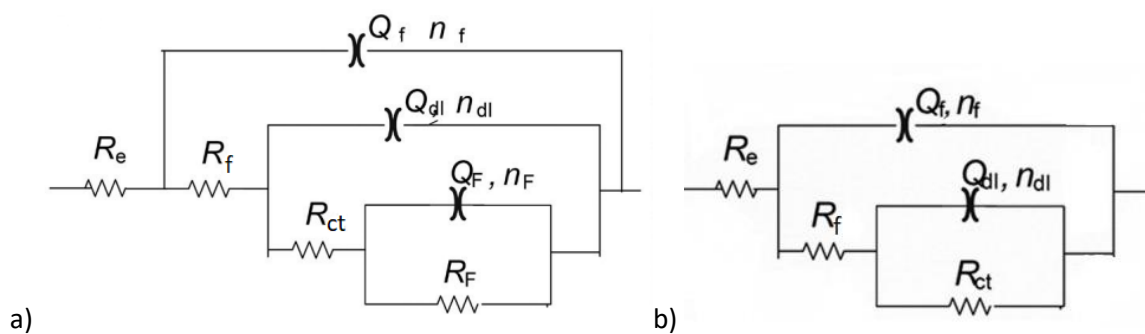




Slika 20. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja

Tablica 6. Impedancijski parametri elektrode s vodorazrjedivim premazom u uvjetima kontinuiranog izlaganja

Dan	$Q_f / \mu\text{F s}^n \text{ cm}^{-2}$	n_f	$R_f / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$Q_{dl} / \mu\text{F s}^n \text{ cm}^{-2}$	n_{dl}	$R_{ct} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$Q_F / \mu\text{F s}^n \text{ cm}^{-2}$	n_F	$R_F / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$
1.	0,003	0,82	5534	0,004	0,55	12450			
2.	0,021	0,80	24,61	0,347	0,60	32,53	3,152	0,51	3000
8.	0,197	0,58	34,08	0,033	0,94	170,1	3,607	0,68	2709
22.	0,235	0,51	74,37	0,010	1,00	20,20	2,604	0,80	2393

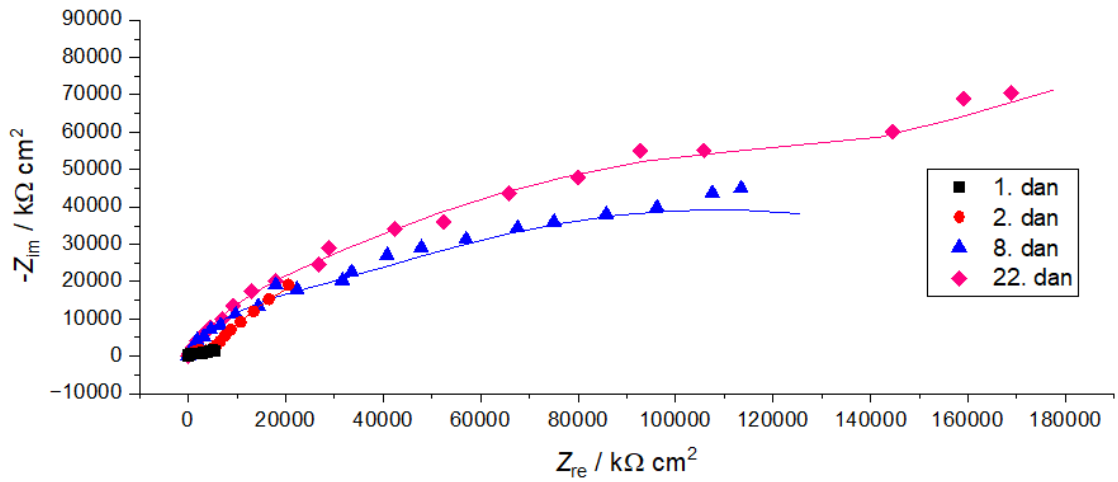


Slika 21. Ekvivalentni električni krugovi korišteni za analizu impedancijskih krivulji [16]

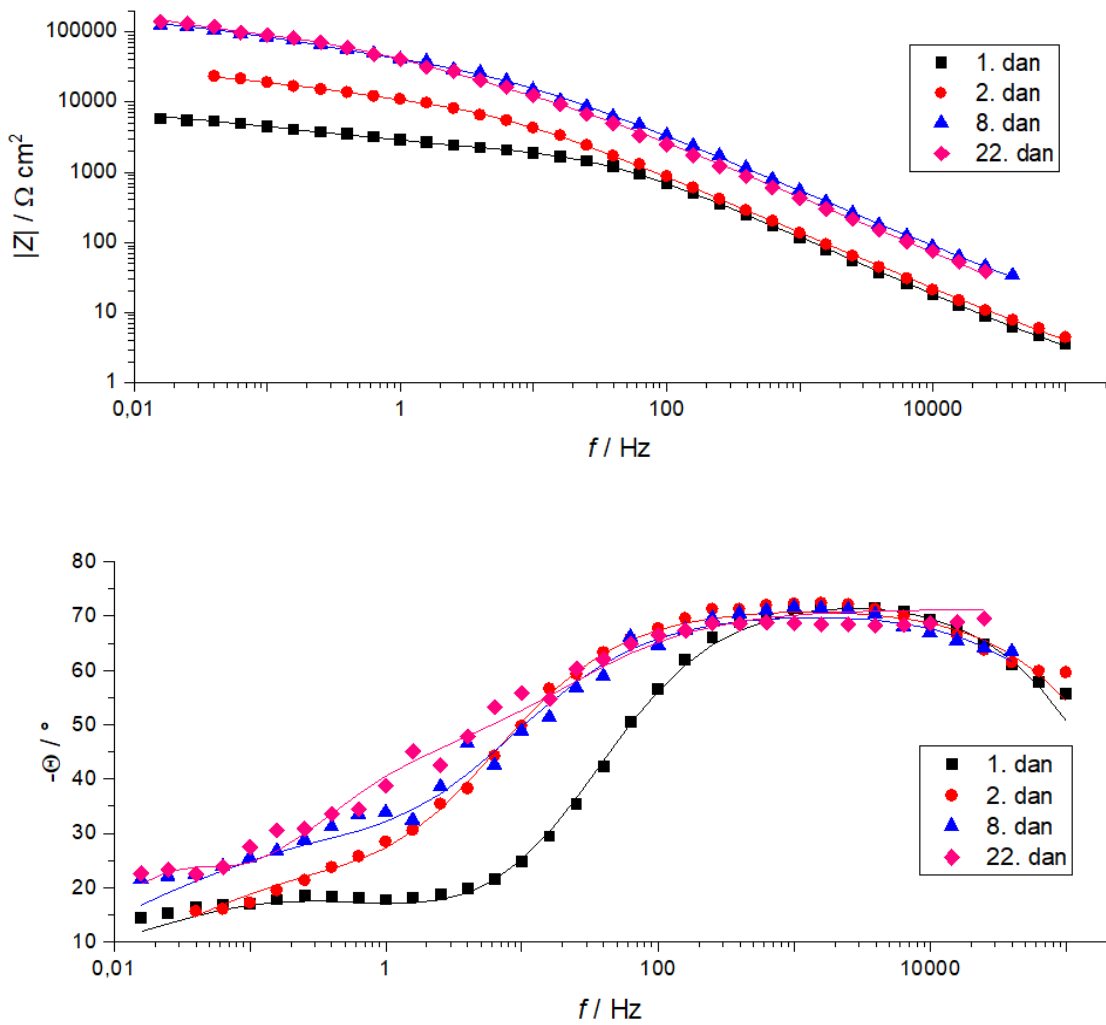
Iz Nyquistovog prikaza na slici 19. može se uočiti da je polumjer impedancijskog polukruga najveći za 1. dan mjerenja te se primijećuje nagli pad impedancije već od idućeg dana. Takvo naglo smanjenje impedancije može se uočiti i iz slike 20. Bodeovog prikaza krivulje ovisnosti faznog kuta o frekvenciji gdje dolazi do pojave dodatnog maksimuma. Dobiveni spektri mogu se opisati s modelima električnog ekvivalentnog kruga prikazanog na slici 21. Za prvi dan mjerenja korišten je model koji sadrži dvije vremenske konstante, tj. 2 R - Q para (sl.21.b) Prvi par R_f - Q_f opisuje sam premaz pri čemu R_f odgovara otporu pora u premazu, a Q_f je konstanto-fazni element koji opisuje neidealno kapacitivno ponašanje filma premaza. Drugi par R_{ct} - Q_{dl} opisuje samu površinu metala pri čemu je R_{ct} otpor prijenosu naboja, a Q_{dl} konstantno-fazni element koji opisuje kapacitet elektrokemijskog dvosloja. Dodatni maksimum u Bodeovom prikazu faznog kuta, koji se uočava od 2. dana mjerenja zahtjeva uvođenje dodatnih impedancijskih parametara, Q_F i R_F koji upućuju na stvaranje korozivskih produkata ispod nanesenog premaza (slika 21.a). Osim iz eksperimentalno dobivenih brojčanih podataka, stvaranje korozivskih produkata može se vizualno primjetiti na slici treće elektrode u tablici 2. nakon izlaganja korozivskom okolišu. Parametri n_f , n_{dl} , n_F predstavljaju koeficijente odstupanja od idealnog kapacitivnog ponašanja za parametre Q_f , Q_{dl} i Q_F .

U tablici 6. prikazani su dobiveni parametri modela dobiveni usklađivanjem eksperimentalnih podataka s modelom. Vrijednosti parametra Q_f koji se odnosi na kapacitet premaza rastu u vremenu što govori o ulasku vode u premaz. Rastom Q_f dolazi do naglog pada otpora pora u premazu, R_f i otpora prijenosu naboja, R_{ct} te do smanjenja vrijednosti n_F . Nagli pad ovih vrijednosti može se povezati sa istovremenom pojavom novih parametara Q_F i R_F koji upućuju na stvaranje korozivskih produkata odnosno s intenziviranjem korozije ispod premaza.

4.3.2. Rezultati mjerenja kod cikličkog izlaganja



Slika 22. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulji



Slika 23. Bodeov prikaz impedancijskih krivulji

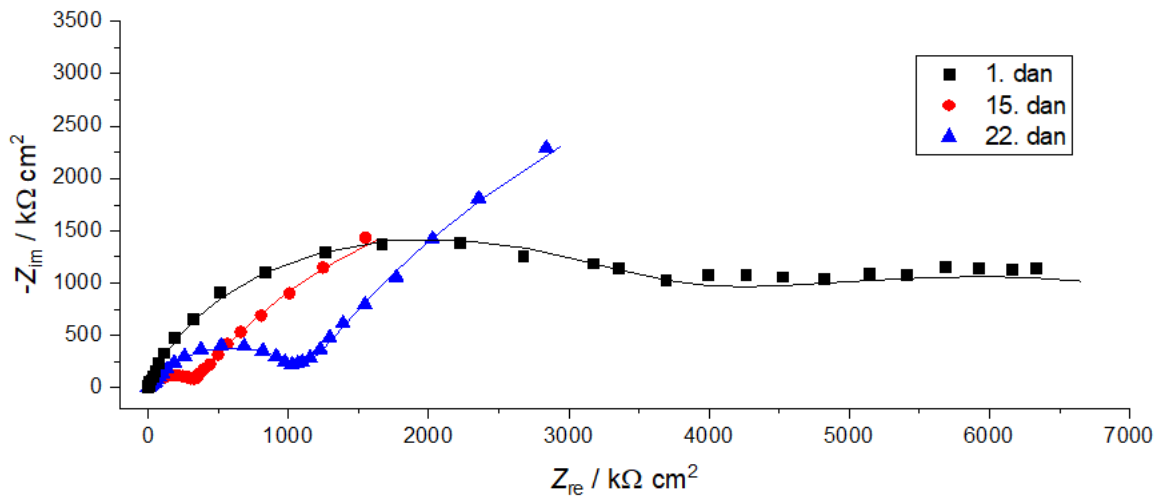
Tablica 7. Impedancijski parametri elektrode s vodorazrjedivim premazom u uvjetima cikličkog izlaganja

Dan	$Q_f / \mu\text{F s}^n \text{cm}^{-2}$	n_f	$R_f / \text{k}\Omega \text{cm}^2$	$Q_{dl} / \mu\text{F s}^n \text{cm}^{-2}$	n_{dl}	$R_{ct} / \text{k}\Omega \text{cm}^2$	$Q_F / \mu\text{F s}^n \text{cm}^{-2}$	n_F	$R_F / \text{k}\Omega \text{cm}^2$
1.	0,006	0,83	2022	0,318	0,50	6395			
2.	0,007	0,80	10120	0,076	0,57	21380			
8.	0,002	0,79	30460	0,014	0,50	171900			
22.	0,002	0,76	53170	0,008	0,60	162100	0,142	1,00	110000

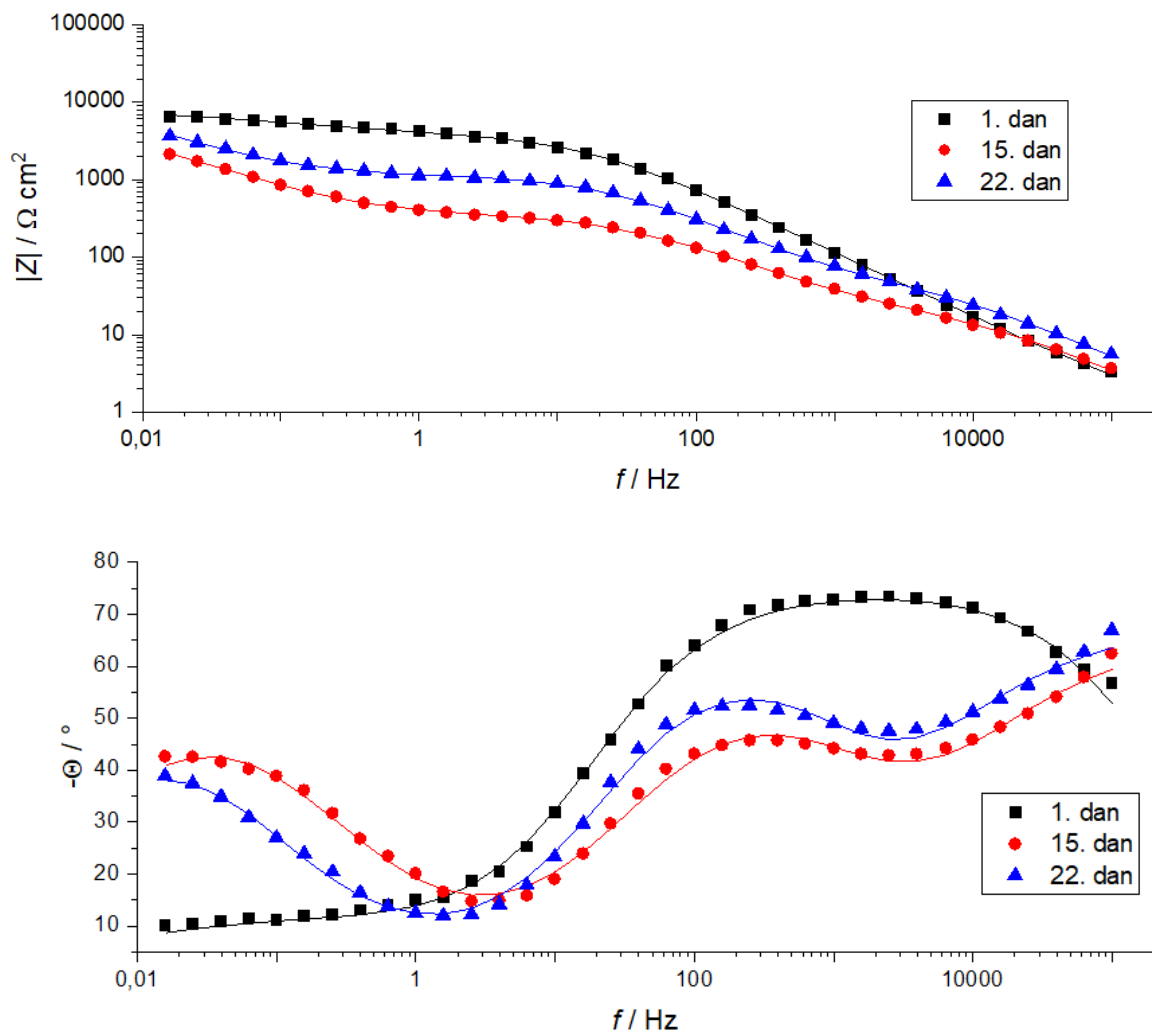
Iz Nyquistovog prikaza na slici 22. može se uočiti postepeni rast impedancije na krivuljama, a na slici 23. Bodeovog prikaza ovisnosti faznog kuta o frekvenciji uočava se samo jedan maksimum. Porast faznog kuta primijećuje se na srednjim vrijednostima frekvencija, a kut raste prema maksimalnoj vrijednosti, 90° . U tom području impedancija je ovisna o frekvenciji i kapacitetu. Također, dolazi do porasta logaritamske apsolutne vrijednosti impedancije s vremenom.

U tablici 7. prikazani su impedancijski parametri za cikličko izlaganje. Može se uočiti rast otpora pora u premazu, R_f . Razlog tome je daljnje sušenje premaza koji se veći dio vremena nalazi na zraku te dolazi do bržeg zatvaranja pora za razliku od premaza na elektrodama u kontinuiranom izlaganju. Brže i bolje sušenje premaza omogućit će i bolju zaštitu od korozije, a to se može potvrditi sa najizraženijim smanjenjem debljine nanesenog premaza nakon 22 dana. Kao i kod kontinuiranog izlaganja, može se uočiti pad vrijednosti n_f s vremenom te time raste odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja premaza. Padom kapaciteta dvosloja, Q_{dl} s vremenom dolazi do porasta otpora prijenosu naboja, R_{ct} . Obzirom na brže sušenje premaza, a samim time i bolju zaštitu, iz pojave vrijednosti Q_F i R_F pri mjerenju 22. dana može se zaključiti da tek tada dolazi do stvaranja korozivskih produkata.

4.3.3. Rezultati mjerenja izlaganja u vlažnoj komori



Slika 24. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulji



Slika 25. Bodeov prikaz impedancijskih krivulji

Tablica 8. Impedancijski parametri elektrode s vodorazrjedivim premazom u uvjetima izlaganja u vlažnoj komori

Dan	$Q_f / \mu\text{F s}^n \text{cm}^{-2}$	n_f	$R_f / \text{k}\Omega \text{cm}^2$	$Q_{dl} / \mu\text{F s}^n \text{cm}^{-2}$	n_{dl}	$R_{ct} / \text{k}\Omega \text{cm}^2$	$Q_F / \mu\text{F s}^n \text{cm}^{-2}$	n_F	$R_F / \text{k}\Omega \text{cm}^2$
1.	0,006	0,83	3266	0,334	0,42	58740			
15.	0,016	0,73	27,70	0,048	0,72	328,2	2,095	0,70	6364
22.	0,008	0,75	65,32	0,014	0,78	1059	1,491	0,71	12140

Suprotno kontinuiranom i cikličkom izlaganju, na slici 24. Nyquistovog prikaza može se uočiti variranje vrijednosti impedancije na krivuljama. 1. dan impedancija postižu najveću vrijednost, 15. dan može se primijetiti da vrijednosti impedancije naglo pada te zatim ponovno raste u vremenu. To se također može uočiti iz Bodeovog prikaza na slici 25. gdje dolazi do stvaranja novog maksimuma faznog kuta.

Iz tablice 8. 15. dan se može uočiti porast vrijednosti Q_f odnosno kapaciteta pora u premazu jer dolazi do prodiranja vode u pore premaza što uzrokuje nagli pad vrijednosti R_f i R_{ct} . Istovremeno se može primijetiti pojava para Q_F i R_F jer dolazi do stvaranja korozivskih produkata. Može se uočiti pad vrijednosti kapaciteta dvosloja Q_{dl} , a samim time do porasta vrijednosti n_{dl} koja upućuje na odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja dvosloja za parametar Q_{dl} . Porast otpora za 22. dan može se djelomično povezati sa sušenjem premaza u vremenu (niži Q_f) kao i sa nastankom korozivskih produkata koji pružaju određenu zaštitu podlozi.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu provedena su istraživanja zaštitnih svojstava vodorazjedivog akrilatnog premaza u različitim korozivnim medijima. Premaz je nanesen na brončanu elektrodu, a ispitivanja su provedena u vremenskom periodu od 22 dana kontinuiranim i cikličkim izlaganjem elektrode u simuliranoj kiseloj kiši te u komori 100%-tne vlažnosti. Ispitivanja su provedena metodama linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

Uspoređivanjem impedancijskih krivulja u sva tri korozivna okoliša, može se zaključiti da vrijednosti impedancije u kontinuiranom izlaganju padaju, u cikličkom izlaganju rastu, dok u izlaganju u vlažnoj komori variraju s vremenom. Metodom linearne polarizacije određivao se polarizacijski otpor koji u kontinuiranom i cikličkom izlaganju raste s vremenom, a u vlažnoj komori pada.

Iz dobivenih eksperimentalnih podataka u kontinuiranom izlaganju može se zaključiti da dolazi do ulaska vode u premaz što je povećalo intenzitet korozije između brončane površine i nanesenog premaza. Obzirom da je ova elektroda neprestano držana u korozivnom mediju, odnosno simuliranoj kiseloj kiši, brže je došlo do stvaranja korozivnih produkata ispod premaza.

Kao i kod kontinuiranog izlaganja, mjerenja provedena na elektrodi izloženoj uvjetima vlažne komore pokazala su da je došlo do prodiranja vode u premaz. Također, došlo je do porasta otpora pri mjerenju za 22. dan što može ukazati na djelomično sušenje premaza s vremenom te stvaranja korozivnih produkata koji štite brončanu podlogu.

Cikličko izlaganje elektrode korozivnom mediju pokazalo je najbolje rezultate što se vizualno može primijetiti iz tablice 2. uspoređujući slike elektroda u sva tri okoliša nakon izlaganja. Obzirom da je ova elektroda u usporedbi s ostalima bila najdulji vremenski period na zraku, sušenje premaza je bilo najbrže i najučinkovitije. Sušenjem premaza dolazi do poboljšanja njegovih svojstava, odnosno pruža bolju zaštitu od korozije.

6. POPIS SIMBOLA

E – potencijal, V

I – struja, A

R – otpor, Ω

Z – impedancija, Ω

Z' - realna komponenta impedancije, Ω

Z'' - imaginarna komponenta impedancije, Ω

$|Z|$ - apsolutna vrijednost impedancije, Ω

f – frekvencija, Hz

Θ – fazni kut, $^\circ$

C – kapacitet, F

Z_C – impedancija kondenzatora, Ω

Z_R – impedancija otpornika, Ω

ω – kutna frekvencija, Hz

R_Ω – omski otpor, Ω

R_p – polarizacijski otpor, Ω

C_{DL} - kapacitet dvosloja, F

j_{uk} – gustoća struje, A/cm²

j_{kor} – gustoća korozijske struje, A/cm²

E_{kor} – korozijski potencijal, V

b_a – nagib anodnog pravca

b_b – nagib katodnog pravca

B – nagib korozijskog pravca

Q_f – konstatno-fazni element koji opisuje kapacitet premaza, S sⁿ cm⁻²

n_F - koeficijent odstupanja od idealnog kapacitivnog ponašanja

R_f – otpor pora u premazu, Ω

Q_{dl} – konstatno-fazni element koji opisuje kapacitet elektrokemijskog dvosloja, $S\ s^n\ cm^{-2}$

n_{dl} - koeficijent odstupanja od idealnog ponašanja dvosloja

R_{ct} – otpor prijenosu naboja, Ω

Q_F - konstatno-fazni element koji opisuje kapacitet elektrolita, $S\ s^n\ cm^{-2}$

R_F – otpor elektrolita, Ω

O – oksidacija

Re – redukcija

e^- - elektron

Me – metal

AR – anodna reakcija

KR – katodna reakcija

SCC – korozijsko raspucavanje uz naprezanje

EIS – elektrokemijska impedancijska spektroskopija

7. LITERATURA

- [1] Martinez S., Nastavni materijal – Metalni materijali, korozija i zaštita, Vježba 4. – Zaštita od korozije organskim premazima, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2023)
- [2] Martinez S., Nastavni materijal – Metalni materijali, korozija i zaštita, I. predavanje, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2023)
- [3] Winston Revie R., Uhlig H.H., Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering, 4th Edition, A John Wiley & Sons, Hoboken New Jersey, (2008)
- [4] Stupnišek – Lisac E., Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2007)
- [5] Hiromoto S., Corrosion of metallic biomaterials, Metals for Biomedical Devices, National Institute for Materials Science, 99–121, Tsukuba (2010)
- [6] Martinez S., Nastavni materijal – Metalni materijali, korozija i zaštita, VI. predavanje, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2023)
- [7] URL: <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/pitting-corrosion> (pristup 29. kolovoza 2023.)
- [8] Martinez S., Nastavni materijal – Metalni materijali, korozija i zaštita, VII. predavanje, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2023)
- [9] Zunita M., Kevin Y.J., Adi Kurnia K., Predicting ionic liquid efficiency as steel corrosion inhibitor under static hydrochloric acid immersion using group contribution method, South African Journal of Chemical Engineering, 46, 217-232, (2023)
- [10] Otmačić Ćurković H., Znanstveni projekt - Ekološki prihvatljiva zaštita metalnih konstrukcija izloženih agresivnom djelovanju mora, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 64, 433 – 437, Zagreb (2015)
- [11] Molina M.T., Cano E., Ramírez-Barat B., Protective coatings for metallic heritage conservation: A review, Journal of Cultural Heritage, 62, 99-113, (2023)
- [12] Zhang T., Zhang T., He Y., Wang Y., Bi Y., Corrosion and aging of organic aviation coatings, Chinese Journal of Aeronautics, Chinese Society of Aeronautics and Astronautics & Beihang University, 36(4), 1-35, (2023)
- [13] Jones D.A., Principles and prevention of corrosion, Second Edition, Prentice Hall, New Jersey (1996)
- [14] Roberge P.R., Handbook of corrosion engineering, McGraw – Hill, New York (1999)

- [15] Sørensen P.A., Kiil S., Dam-Johansen K., Weinell C.E., Anticorrosive coatings: a review, *Journal of Coatings Technology and Research*, 6(2), 135–176, (2009)
- [16] Kapitanović A., Otmačić Ćurković H., The influence of phosphonic acid pretreatment on the bronze corrosion protection by waterborne coating, *J Solid State Electrochem*, 27, 1861 – 1875, (2023)
- [17] Lendvay-Győrik G., Pajkossy T., Lengyel B., Corrosion-protection properties of waterborne paint coatings as studied by electrochemical impedance spectroscopy and gravimetry, *Progress in Organic Coatings*, 56(4), 304–310, (2006)
- [18] Petrović Ž., Nastavni materijali - Kemijsko tehnološke vježbe, *Elektrokemijska impendacijska spektroskopija*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2023)
- [19] Martinez S., Nastavni materijal – Metalni materijali, korozija i zaštita, Vježba 5. – Polarizacijska mjerenja, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2023)
- [20] Wang Y., Liu Y., Wang X., Cao X., Xia J., Wang Z., A flexible and wearable three-electrode electrochemical sensing system consisting of a two-in-one enzyme-mimic working electrode, *Analytica Chimica Acta*, 1278, 341688 (2023)
- [21] Martinez S., Nastavni materijal – Metalni materijali, korozija i zaštita, III. predavanje, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2023)
- [22] Martinez S., Mandić Z., Nastavni materijali za laboratorijske vježbe – Uvod u elektrokemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2022)
- [23] URL:https://www.researchgate.net/publication/339735885_TRIBOLOGICAL_BEHAVIOUR_OF_A356SIC_NANOCOMPOSITE/figures?lo=1&utm_source=google&utm_medium=organic
(pristup 27. kolovoza 2023.)

8. ŽIVOTOPIS

Matea Burazin [REDACTED] Osnovnu školu Petra Zrinskog pohađala je od 2007. do 2015. godine, a Osnovnu glazbenu školu Ivana Zajca od 2009. do 2015. godine. Završetkom osnovne škole upisala je informatičko – matematički smjer u XV. gimnaziji u Zagrebu gdje je maturirala 2019. te upisala preddiplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. U srpnju i kolovožu 2023. godine odradila je stručnu praksu u laboratoriju za razvoj u Chromos boje i lakovi d.d. Tijekom akademske godine 2022./23. radila je završni rad “Utjecaj zaštitnih svojstava vodorazjedivog premaza o načinu izlaganja okolišu” na Zavodu za elektrokemiju pod mentorstvom prof. dr. sc. Helene Otmačić Ćurković.