

Ispitivanje rada senzora za kontinuirano praćenje djelotvornosti zaštitnog premaza

Balaić, Dajana

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:694296>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-03**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Dajana Balaić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2022.

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

Kandidatkinja **Dajana Balaić**

Predala je izrađen diplomski rad dana: 20. rujna 2022.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Sanja Martinez, Fakultet kemijskog inženjerstva
i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

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

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murčić, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 23. rujna 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Dajana Balaić

ISPITIVANJE RADA SENZORA ZA KONTINUIRANO PRAĆENJE DJELOTVORNOSTI ZAŠTITNOG PREMAZA

DIPLOMSKI RAD

Mentor: Prof. dr. sc. Sanja Martinez

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Sanja Martinez

Prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Zagreb, rujan 2022.

*Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Sanji Martinez na pruženoj prilici i pomoći
prilikom izrade ovog rada.*

*Hvala tvrtci KONČAR – Metalne konstrukcije d.d. te gospođi Danieli Rakeli i izv. prof.
dr. sc. Ivanu Stojanoviću na prilici za sudjelovanje na projektu "Pametno postrojenje
za sušenje tekućih premaza".*

*Hvala asistentici Ivani Šoić i prof. dr. sc. Mireli Leskovic na pomoći prilikom rada u
laboratoriju i danim savjetima.*

Hvala kolegama Ivanu Cindriću i Lovri Turkalj na pripremi uzoraka.

Najveće hvala mojoj obitelji bez koje ništa od ovog ne bi bilo moguće.

SAŽETAK RADA

U ovom radu bilo je potrebno ispitati i usporediti svojstva Hempaprime Multi 500 i Hempadur Mastic 4588W premaza sušenih infracrvenim zračenjem (IC) i premaza osušenih na sobnoj temperaturi. Uz to, cilj ovog rada bio je ispitati rad ReCorr QCQ senzora za kontinuirano praćenje djelotvornosti zaštitnog premaza.

Kroz period od 23 dana, ReCorr QCQ uređajem provodila se EIS metoda kojom se mjerila impedancija premaza, a radi usporedbe rezultata, premazi su se testirali DSC uređajem kojim se određuje staklište, ATR-FTIR uređajem kojim se snima apsorpcijski spektar i pull-off testom kojim se određuje prionjivost premaza.

Iz DSC rezultata vidljivo je da IC zračenje povećava/smanjuje staklište premaza što znači da je drugačija struktura i stupanj polimerizacije/očvršćivanja premaza. Rezultati FTIR-ATR potvrdili su različitu strukturu premaza koji su atmosferski sušeni i onih koji su sušeni IC zračenjem. Pull-off testom pokazano je da tako drugačije dobivena struktura IC sušenih premaza dovodi do veće adhezije na metalnu podlogu što povećava zaštitu od korozije. EIS rezultatima pokazano je da IC zračenje doista povećava zaštitu od korozije što se očituje u izmjerenim većim vrijednostima impedancije, a izvrsnu djelotvornost premaz postiže već prvi dan nanošenja. Korištenje IC zračenja umjesto uobičajenog atmosferskog sušenja premaza ima veliki potencijal za upotrebu u industriji zbog toga što se vrijeme sušenja značajno smanjuje i djelotvornost premaza se povećava, a ne zahtjeva skupe instalacije. Unatoč prednostima, potrebno je detaljno istražiti utjecaj IC zračenja na pojedini premaz zbog razlika u strukturi koje dovode do različite apsorpcije zračenja. Mjerenje impedancije s ReCorr QCQ uređajem pokazalo se kao jednostavan i praktičan postupak za kontinuirano praćenje ponašanja premaza čime se može ispitivati djelotvornost i određivati stupanj polimerizacije/očvršćivanja premaza.

Ključne riječi: premaz, infracrveno sušenje, EIS, DSC, FTIR, adhezija

ABSTRACT:

The task of this paper was to examine and compare the properties of Hempaprime Multi 500 and Hempadur Mastic 4588W coatings dried by infrared radiation (IR) and coatings dried at room temperature. Also, the goal of this work was to examine the performance of the ReCorr QCQ sensor for continuous monitoring of protective coating efficiency.

Over a period of 23 days, the ReCorr QCQ device is used to perform the EIS method, which measures the impedance of the coating, and to compare the results, the coatings are tested with a DSC device, which determines the glass transition point, an ATR-FTIR device, which records the absorption spectrum, and a Pull-off test, which determines the adhesion of the coating.

The DSC results show that IR radiation increases/decreases the glass transition point of the coating, which means that the structure and curing degree of the coating is different. The results of FTIR-ATR confirmed the different structures of dried coatings. The pull-off test showed that the different structure of IR-dried coatings leads to greater adhesion to the metal substrate, which increases protection against corrosion. The EIS results showed that IR radiation indeed increases the protection against corrosion, which is reflected in the measured higher impedance values, and the excellent efficiency of the coating is achieved already on the first-day of application. The use of IR radiation instead of the usual atmospheric drying of coatings has great potential for use in the industry because the drying time is significantly reduced, the efficiency of the coating is increased, and it does not require expensive installations. Despite the various advantages, it is necessary to investigate the influence of IR radiation on each coating due to differences in structure that lead to different absorption of IR radiation. Measurement with the ReCorr QCQ device proved to be a simple and practical procedure for continuous monitoring of the behavior of the coating, which can test the efficiency of the coating and determine the degree of polymerization/curing.

Key words: coating, infrared drying, EIS, DSC, FTIR, adhesion

Sadržaj

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1 Zaštitni premazi.....	2
2.1.1 Organski premazi.....	2
2.1.2 Priprema površine	2
2.2 Sušenje premaza	3
2.2.1 Vrste sušenja premaza.....	3
2.2.2 Sušenje infracrvenim zračenjem.....	4
2.3 Metode testiranja premaza i dosadašnja postignuća	5
2.3.1 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, EIS.....	5
2.3.2 Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC	10
2.3.3 Spektroskopija u infracrvenom području, ATR-FTIR.....	11
2.3.4 Ispitivanje prionjivosti vlačnom metodom (Pull-off test).....	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	13
3.1 Priprema uzoraka.....	13
3.2 Testiranje uzoraka.....	16
3.2.1 Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC	16
3.2.2 Spektroskopija u infracrvenom području, ATR-FTIR.....	17
3.2.3 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, EIS	17
3.2.4 Ispitivanje prionjivosti vlačnom metodom (Pull-off test).....	18
4. REZULTATI.....	19
4.1 Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC.....	19
4.2 Spektroskopija u infracrvenom području, ATR-FTIR	21
4.3 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, EIS.....	23
4.4 Ispitivanje prionjivosti vlačnom metodom (Pull-off test)	28
5. RASPRAVA.....	31
6. ZAKLJUČAK	43
7. POPIS SIMBOLA	44
8. LITERATURA:	45

1. UVOD

U današnje vrijeme jedna od najvažnijih industrija je industrija metala. Metali su materijali koji se biraju prema mehaničkim svojstvima, cijeni, dostupnosti i otpornosti na koroziju. Kada se metal koristi kao pojedinačan materijal rijetko kada zadovoljava sva potrebna svojstva za uporabu, a često se koriste premazi kako bi mu se poboljšala otpornost na koroziju. [1]

Postoje razne vrste premaza prema kemijskom sastavu, a najviše se koriste organski premazi. Ti premazi mogu imati mnoge prednosti poput izvrsnih barijernih svojstava, dobrih antimikrobioloških svojstava te poboljšanja izgleda samog proizvoda [2].

Sušenje, odnosno polimerizacija takvih premaza na sobnoj temperaturi često je dugotrajna te čini proces proizvodnje u industriji sporijim i skupljim. Jedan od mogućih načina ubrzavanja procesa sušenja je uporaba infracrvenog zračenja (IC). Takav način sušenja nije uobičajen za industriju, ali ima velike mogućnosti unaprijeđenja procesa proizvodnje jer je polimerizacija gotova vrlo brzo na niskoj temperaturi bez potrebe korištenja dodatnih aditiva kao sirovine za premaz [3].

U ovom radu zadatak je bio ispitati i usporediti svojstva premaza osušenih infracrvenim zračenjem i premaza osušenih na sobnoj temperaturi te zaključiti jesu li svojstva premaza osušenih infracrvenim zračenjem bolja, ista ili lošija za zaštitu od korozije od onih koji su atmosferski sušeni.

Cilj ovog rada bio je ispitati rad ReCorr QCQ senzora za kontinuirano praćenje djelotvornosti zaštitnog premaza u slučaju sušenja/očvršćivanja premaza. Da bi se to ostvarilo, korišteno je više metoda kako bi se rezultati mogli usporediti, te kako bi se utvrdila razlučivost i pouzdanost metode. Rezultati dobiveni mjerenjem impedancije premaza QCQ uređajem uspoređeni su s rezultatima dobivenim DSC uređajem kojim se određuju temperaturne karakteristike, posebice temperatura staklastog prijelaza, rezultatima dobivenim ATR-FTIR uređajem kojim se snimaju apsorpcijski spektri i pull-off testom kojim se određuje prionjivost premaza. Navedena mjerenja daju značajan doprinos istraživanju mogućnosti kontinuiranog praćenja ponašanja premaza i ocjene njegovih barijernih zaštitnih svojstava.

2. OPĆI DIO

2.1 Zaštitni premazi

Korozija je jedan od glavnih problema upotrebe metala u industriji [4]. Postoji mnogo način zaštite metala od korozije, a kao završni korak ili samostalna zaštita često se koriste premazi. Premazi djeluju kao barijera, kemijski inhibitori ili kao galvanska zaštita protiv korozije. Osim povećanja otpornosti na koroziju, pomoću premaza povećava se i otpornost na kemikalije, štiti se materijal od atmosferskih utjecaja te mehaničkih oštećenja. Prema kemijskom sastavu, postoje organski te metalni i nemetalni anorganski premazi [1, 5].

2.1.1 Organski premazi

Organski premazi, koje nazivamo polimernim premazima, mogu djelovati kao barijera ili kao kemijski inhibitori korozije. Da bi premaz djelovao kao barijera, podrazumijeva se da u potpunosti odvaja materijal od korozivnog okoliša čime voda, kisik i različiti štetni ioni ne mogu doprijeti do metala. Potpuno razdvajanje metala i korozivnog okoliša u stvarnosti nije moguće jer nijedan organski premaz nije 100% nepropusan [1,5]. Kada premaz ima ulogu kemijskog inhibitora korozije onda mora omogućiti prijelaz molekula koje usporavaju reakciju korozije do metala. Tada premaz aktivno djeluje protiv korozije jer mijenja elektrokemijsko stanje metala. U sustavu premaza obično se nanose organski premazi tako da su uključena oba mehanizma djelovanja premaza protiv korozije [5, 6]. Najčešći organski premazi koji se koriste za zaštitu od korozije prema sastavu su epoksidni, poliuretanski, alkidni, akrilni, silikonski i poliesterski [2, 4].

2.1.2 Priprema površine

Djelovanje premaza ovisi o samim svojstvima organskog premaza, ali i o svojstvima metala na koji se premaz nanosi [1]. Nakon odabira pogodnog premaza treba se pripremiti površina metala što znači da je površinu metala potrebno mehanički i kemijski očistiti prije samog nanošenja premaza čime se nastoji poboljšati adhezija između premaza i metala [6]. Čišćenje može biti lagano ili temeljito, a provodi se mlazom abraziva te ručnim ili strojnim alatom. Tim postupcima uklanjaju se ulja, masnoće, prašina, soli te različiti oksidi i korozijski produkti [1].

2.2 Sušenje premaza

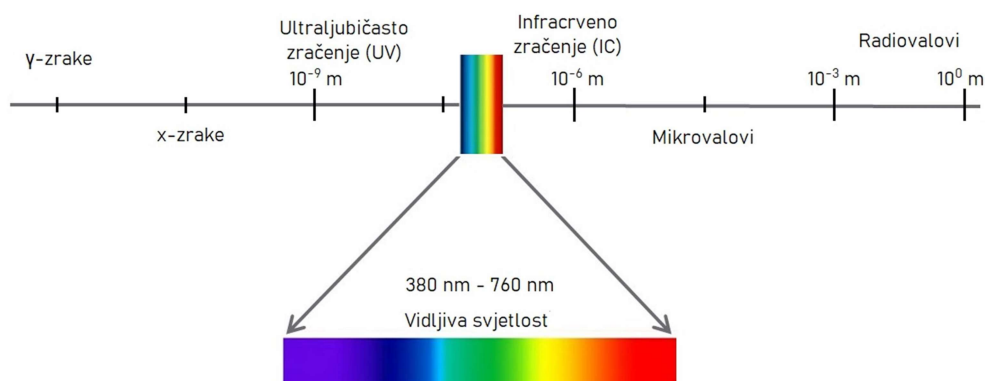
Nakon što je nanesen polimerni premaz dolazi do isparavanja otapala i kemijske reakcije polimerizacije, odnosno dolazi do očvršćivanja premaza [1]. Pravilno sušenje je ključno da bi premaz bio djelotvoran, a može se provoditi na zraku ili u različitim pećima [7].

2.2.1 Vrste sušenja premaza

Atmosfersko sušenje premaza podrazumijeva sušenje premaza na zraku uz izbjegavanje velikih odstupanja i iznosa temperature, vlage i vjetrova. Sušenje premaza na sobnoj temperaturi je dugotrajno što usporava proces proizvodnje u industriji pa se pribjegava upotrebi toplinskog zračenja [6, 7].

Upotrebom topline dolazi do ubrzanja očvršćivanja premaza, ali ujedno dolazi i do pada kvalitete proizvoda. Kad se koriste visoke temperature (150 - 200 °C) proces se naziva pečenje, a premaz trenutno očvršćava kemijskom reakcijom ili promjenom faze [7].

Osim sušenja toplinskim zračenjem, premazi se mogu osušiti ultraljubičastim (UV) zračenjem i infracrvenim (IC) zračenjem. Elektromagnetski spektar prikazan je na slici 2.1, a vidljivo je da je UV zračenje manje valne duljine i veće energije od vidljivog dijela spektra, a IC zračenje je veće valne duljine i manje energije [8].



Slika 2.1 Elektromagnetski spektar s istaknutim vidljivim dijelom spektra

Prilikom sušenja premaza UV zračenjem potrebno je koristiti odgovarajuće fotoinicijatore. Tako osušeni premazi imaju zadovoljavajuća svojstva za razne industrije pa se u posljednje vrijeme širi njihova primjena. Prednosti UV sušenja premaza su kratko vrijeme sušenja, manja ukupna cijena i potrošnja energije, mala količina hlapljivih organskih spojeva i to što nema otpada, ali su svojstva tako osušenih premaza drugačija, a najviše je utjecaj vidljiv na tvrdoći [2, 5].

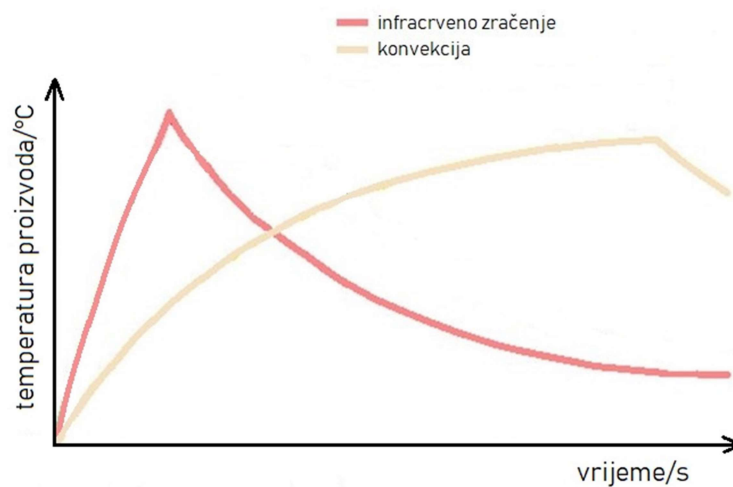
Idealno sušenje odvijalo bi se na sobnoj temperaturi, trajalo nekoliko minuta i ne bi utjecalo na kvalitetu proizvoda [3]. Za sada se tom cilju najviše približilo sušenje infracrvenim zračenjem.

2.2.2 Sušenje infracrvenim zračenjem

Sušenje premaza infracrvenim zračenjem nije uobičajeno u industriji, ali ima veliki potencijal za upotrebu jer se značajno smanjuje vrijeme potrebno za sušenje ili samo vrijeme potrebno za nanošenje sljedećeg sloja premaza čime se uvelike ubrzava proces proizvodnje. Osim toga, nije potrebno dodavati inicijatore u sirovinu za premaz [3].

Postava instalacija za sušenje infracrvenim zračenjem je jednostavna, a sami paneli ili lampe zauzimaju manje prostora nego klasične toplinske peći i mogu se uklopiti u postojeću infrastrukturu. Uređaj ne proizvodi buku te nema jakih cirkulacija zraka i prašine. Takvo zračenje može se koristiti u raznim industrijama gdje je potrebno sušenje, grijanje, pečenje i polimerizacija. Što se tiče sušenja premaza moguće je postići vrlo velik stupanj osušenosti te nema nejednoliko osušenih dijelova proizvoda jer je moguće prilagoditi profil temperature [9].

Infracrveno zračenje omogućava smanjenje energetske barijere za kemijsku reakciju očvršćivanja premaza, ali zbog apsorpcije zračenja dolazi i do povećanja temperature premaza pa se i takvo sušenje smatra toplinskim procesom [3, 7, 10]. Na slici 2.2 dan je prikaz uobičajenih krivulja zagrijavanja za infracrveno zračenje i konvekciju gdje se toplina dovodi pomoću zagrijanog zraka [9]. Vidljivo je da je potrebno puno manje vremena da se postignu visoke temperature s infracrvenim zračenjem te da je u tom slučaju i postignuta najviša temperatura.



Slika 2.2 Grafički prikaz uobičajenih krivulja zagrijavanja

Infracrveno zračenje u elektromagnetskom spektru zauzima valne duljine od 0,76 μm do 1000 μm [9]. Prema standardu ISO 20473 infracrveno zračenje dijeli se na tri područja: blisko infracrveno područje (NIR) u rasponu 0,78-3 μm , srednje infracrveno područje (MIR) u rasponu 3-50 μm i daleko infracrveno područje (FIR) 50-1000 μm [11].

Očvršćivanje premaza metodom infracrvenog sušenja u NIR dijelu spektra je jedna od novijih metoda očvršćivanja. Prilikom takvog sušenja potrebno je dodati apsorbere takvog zračenja radi bolje djelotvornosti, ali treba biti oprezan jer prevelika apsorpcija dovodi do grešaka u strukturi premaza. Za najbolje rezultate preporučeno je premaz sušiti u dvije zone, gdje je prva zona zagrijavanje na temperaturu kod koje isparavaju otapala te druga zona na temperaturi kod koje se postiže polimerizacija/očvršćivanje premaza [10].

2.3 Metode testiranja premaza i dosadašnja postignuća

Premazi se analiziraju različitim metodama gdje se određuju temperaturne karakteristike, prionjivost, apsorpcijski spektar i impedancija.

2.3.1 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, EIS

Elektrokemijska mjerenja imaju veliku ulogu u karakterizaciji premaza, a jedna od najčešće korištenih metoda u posljednje vrijeme je elektrokemijska

impedancijska spektroskopija, EIS. Tom nedestruktivnom metodom se provodi analiza korozivskih svojstava koja služi za istraživanje organskih premaza [4, 5].

Prilikom mjerenja, na elektrodu se dovodi izmjenično promijenjiv potencijal, E (V), male amplitude i širokog opsega frekvencije, f (Hz), a bilježi se amplituda i fazni pomak izmjenično promjenjive struje, I (A), iste frekvencije [5].

Impedancija, Z , određuje se za danu kružnu frekvenciju, ω (rad s^{-1}), kao:

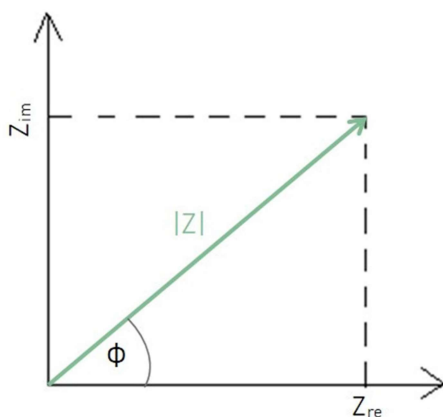
$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \quad (1)$$

Impedancija u kompleksnom obliku, grafički prikazanom na slici 2.3, sastoji se od realne, Z_{re} , i imaginarnе, Z_{im} , komponente [12, 13]:

$$Z(\omega) = Z_{re} + iZ_{im} \quad (2)$$

Može se izražavati i kao modul:

$$|Z(\omega)| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2}(\omega) \quad (3)$$



Slika 2.3 Grafički prikaz impedancije

Fazni pomak, odnosno fazni kut, ϕ ($^\circ$), izražava se kao:

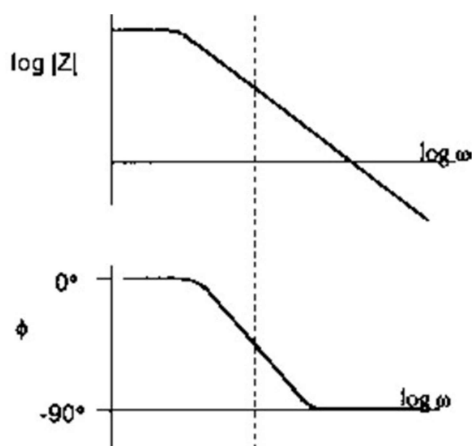
$$\phi = \arctan\left(\frac{Z_{im}}{Z_{re}}\right)(^\circ) \quad (4)$$

Rezultati mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije obično se prikazuju na dva načina kao [13]:

1. Bode-ov dijagram, prikazan na slici 2.4, koji daje:

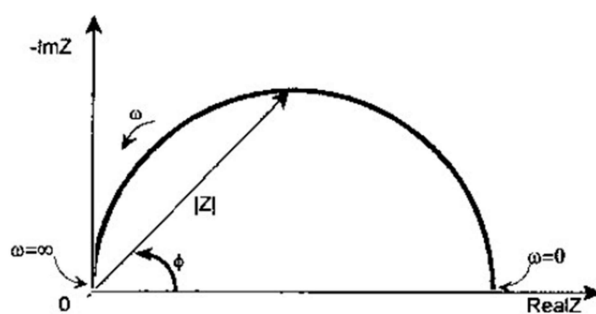
a) ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije, $\log |Z|$, o kružnoj frekvenciji, ω

b) ovisnost faznog kuta, ϕ , o kružnoj frekvenciji, ω



Slika 2.4 Primjer Bode-ovog dijagrama [14]

2. Nyquist-ov dijagram (točnije, Argand dijagram), kao na slici 2.5, koji daje ovisnost imaginarne komponente, Z_{im} , o realnoj komponenti impedancije, Z_{re} .



Slika 2.5 Primjer Nyquist-ovog dijagrama [14]

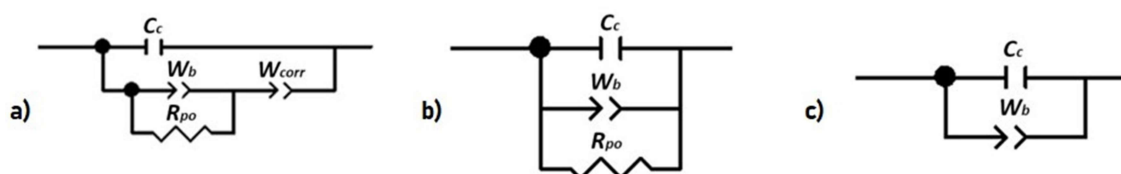
Vrijednost impedancije ukazuje na djelotvornost premaza. Premazi koji pokazuju veliku vrijednost impedancije imaju dobra zaštitna svojstva od korozije, a oni koji pokazuju malu vrijednost impedancije daju lošu zaštitu od korozije. Premazi koji imaju ulogu barijernog sloja pokazuju vrlo velike vrijednosti impedancije između

površine metala i korozijskog okoliša. Smanjenje impedancije pri praćenju djelotvornosti premaza može ukazivati na prodiranje vode i kretanje iona kroz sloj premaza čime mu se povećava vodljivost, a daljnje prodiranje iona do metala uzrokuje početak korozije [4].

Primjena elektrokemijske impedancijske spektroskopije u ispitivanju polimerizacije/očvršćivanja premaza je još u procesu istraživanja, a pokazalo se da je prikladna za praćenje djelotvornosti premaza, provjeru pasivnosti filma, mjerenje brzine korozije i djelotvornost inhibitora [6].

Najveći zapreka kod te metode je interpretacija eksperimentalnih podataka odnosno prilagodba poznatim jednadžbama. Osnovni elektrokemijski mehanizmi su ispitani i poznata su tipična ponašanja tijekom mjerenja [13].

Volmajer i suradnici [15] ispitivali su formiranje epoksidnog filma na čeliku elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom kroz 30 dana. Metodu opisuju kao brz način mjerenja na licu mjesta kojim se mogu dobiti važne informacije o količini vode, difuzijskom koeficijentu iona, poroznosti i delaminaciji filma. Glavni cilj rada bio im je pronaći vezu između procesa formiranja filma premaza i rezultata EIS metode. Dobiveni rezultati podijeljeni su na 3 mehanizma koji se mogu opisati ekvivalentnim električnim krugovima prikazanim na slici 2.6 gdje je C_c (F) – kapacitet premaza, W_b (Ω) – Warburgov element difuzije kroz premaz, W_{corr} (Ω) – Warburgov element za koroziju kontroliranu procesom difuzije i R_{po} (Ω) – otpor prijelazu naboja kroz pore premaza ispunjene elektrolitom.



Slika 2.6 Ekvivalentni električni krugovi za premaz u različitim fazama sušenja:
a) prva faza sušenja b) druga faza sušenja i c) osušen premaz

Kako se premaz suši potrebno je koristiti tri različita električna kruga za interpretaciju podataka. Kada premaz još nije očvrstnuo (nakon jednog dana), Warburgov element za koroziju utječe na kapacitet premaza uz otpor prijelazu

naboja kroz pore premaza i Warburgov element difuzije kao što je prikazano na slici 2.6a. Kako se premaz suši (nakon 7 dana) i poprima svoja zaštitna svojstva, tako se smanjuje utjecaj Warburgovog elementa za koroziju na kapacitet premaza pa se rezultati prilagođavaju električnom krugu kao što je 2.6b. Na kraju (nakon 13 dana), pore koje su bile popunjene s elektrolitom postaju sve manje tako da sve manje vidi utjecaj prijelazu naboja kroz pore pa se koristi električni krug koji se nalazi na slici 2.6c [15].

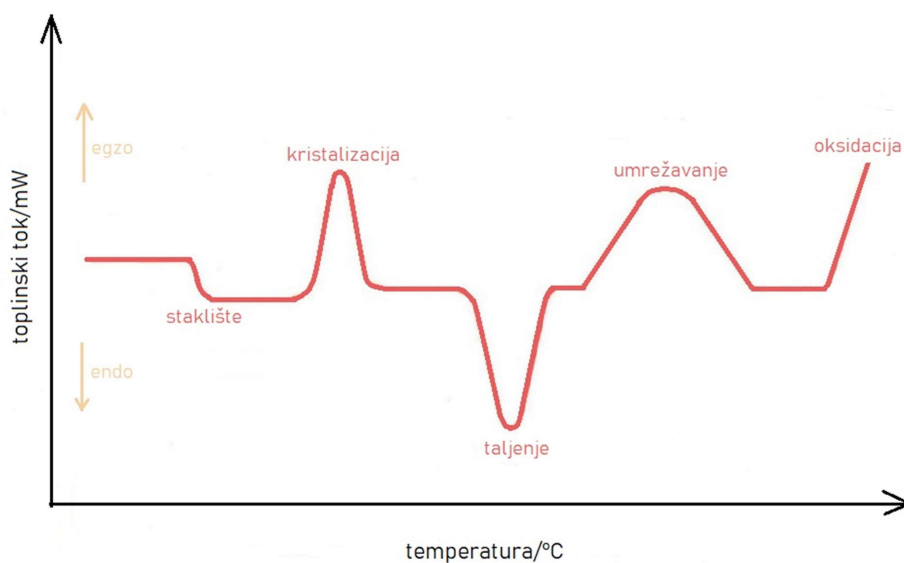
Elektrokemijska impedancijska spektroskopija prikladnija je za praćenje degradacije polimernih premaza od ostalih elektrokemijskih metoda koje nisu dovoljno osjetljive ili su destruktivne. Uspješnost EIS metode potvrđuje i to što se nalazi u mnogo ISO normi. Mjerenje impedancije premaza uobičajenim uređajima ima nedostatke zbog toga što premazi pokazuju vrlo velike vrijednosti otpora zbog čega je teško povesti mjerenja. Kako dolazi do smanjenja zaštitnih svojstava premaza dolazi i do pada impedancije do razine koja se može izmjeriti EIS metodom. Osim prodora vode i iona kao što je prije navedeno, na koroziju utječu i različite pogreške. U samom premazu mogu biti prisutne nečistoće poput prašine, ulja, masti i blata, a greška može biti i zbog premale adhezije ili nepravilnog nanošenja premaza na metal [13, 14].

Zbog sve šire primjene polimernih premaza potrebno je razviti uređaje ili senzore kojima se može kontinuirano pratiti djelotvornost premaza i koji ne djeluju na destruktivan način. Elektrokemijsko ispitivanje premaza obično se provodilo u troelektrodnom sustavu te je bilo potrebno uroniti premaz u elektrolit i imati stabilnu referentnu elektrodu. Nakon mjerenja prvo je trebalo odrediti koji je ekvivalentni električni krug procesu koji se promatra te tek nakon toga odrediti točne vrijednosti traženih parametara. Naravno, takav postupak nije bilo moguće odraditi trenutno i na licu mjesta. Stoga dolazi do razvijanja novih prijenosnih uređaja i senzora za provedbu elektrokemijske impedancijske spektroskopije, a potrebno ih je usporediti s više standardiziranih metoda kako bi se utvrdila njihova razlučivost i pouzdanost [16].

2.3.2 Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC

Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC, pripada metodama toplinske analize polimernih materijala. Pomoću te metode moguće je dobiti kvantitativne i kvalitativne informacije o različitim svojstvima polimernih materijala.

Uređaj diferencijalne pretražne kalorimetrije izravno mjeri toplinski tok (slika 2.7), dQ/dt (W/g), potreban da se ispitivani uzorak i referentni materijal održavaju na istoj temperaturi. Priprema uzorka je jednostavna i brza, potrebno je staviti malu količinu u lončić za ispitivani uzorak te ga zatvoriti poklopcem. Količina i vrsta materijala ne utječu na temperaturu uzorka pa se kao referentni materijal može se koristiti i prazan lončić. Mjerenje je moguće provoditi neizotermno kao promjena toplinskog toka s temperaturom ili izotermno kao promjena toplinskog toka s vremenom [17].



Slika 2.7 Termogram diferencijalne pretražne kalorimetrije

Tijekom analize polimerizacije/očvršćivanja premaza najčešće se prate staklište, T_g (°C) i entalpija, ΔH (J/g). Staklište je temperatura pri kojoj se događa prijelaz materijala iz staklastog u viskoelastično stanje, a povezano je s adhezijom i fleksibilnošću materijala. Stupanj konverzije premaza također se može uočiti kao skok na baznoj liniji DSC rezultata u obliku pomaka staklišta. Osim mehaničkog značaja, staklište ima ulogu pokazatelja toplinske stabilnosti [4, 18].

S očvršćavanjem premaza mijenjaju mu se tvrdoća, čvrstoća i kemijska otpornost. Kad se radi o termosetima, staklište se povećava s očvršćivanjem jer je došlo do sve većeg umreženja unutar premaza [19].

2.3.3 Spektroskopija u infracrvenom području, ATR-FTIR

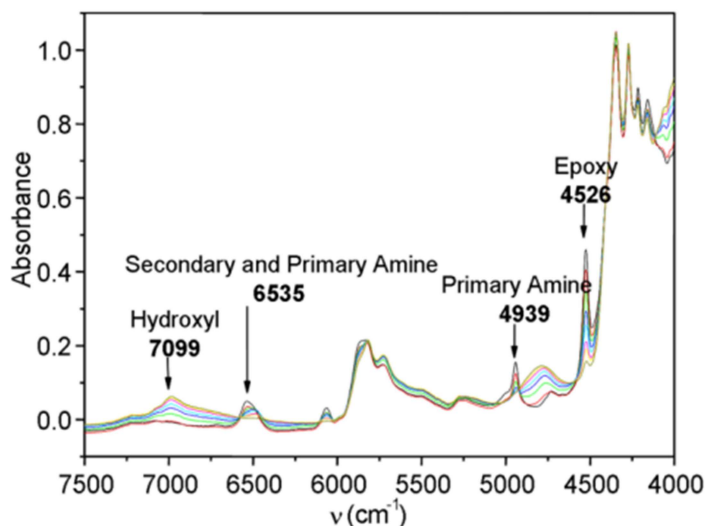
Spektroskopija u infracrvenom području s Fourierovim transformacijama, FTIR, je metoda koja istražuje interakciju cjelokupnog spektra infracrvenog zračenja s ispitivanim materijalom. Pri kontaktu dolazi do apsorbcije i/ili transmitacije zračenja u materijalu, a uređaj za određene valne duljine zračenja bilježi odziv kao maksimum, odnosno pik na spektrogramu [20].

Infracrvena spektroskopija česta je metoda u analizi organskih spojeva. Molekule u materijalu vibriraju kada je energija infracrvenog zračenja jednaka energiji veze u molekuli. Vibracije mogu biti zbog istezanja, savijanja i deformacije. Energija veze različita je za svaku vezu ili funkcionalnu skupinu u molekuli pa svaka daje različit pik na spektrogramu zbog čega je moguće odrediti strukturnu formulu danog organskog materijala. FTIR metoda je vrlo brza i vrlo osjetljiva, zahtjeva malu količinu uzorka te daje spektre visoke rezolucije [20,21].

Spektrogram se najčešće snima u području valnih duljina od 600 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} . Područje od 600 cm^{-1} do 1400 cm^{-1} naziva se područjem "otiska prsta" zbog toga što ono prikazuje spektre koje je teško identificirati, a jedinstveni su za dani spoj. Područje od 1600 cm^{-1} do 3500 cm^{-1} je područje funkcionalnih skupina, a vrijednosti valnih duljina za pojedinu vezu su gotovo konstantne vrijednosti zbog čega ih je moguće identificirati usporedbom s poznatim spektrima [21].

Izvedba infracrvene spektroskopije može biti kao transmisijska i refleksijska tehnika. Refleksijska tehnika poznata kao prigušena totalna refleksija (ATR) provodi se tako da se infracrveno zračenje koje prolazi kroz ATR kristal više puta reflektira u kontaktu s ispitivanim materijalom. Kristal mora imati veći indeks loma od ispitivanog materijala. Analiza je nedestruktivna, vrlo brza te zahtjeva pripremu uzorka, ali potrebno je ostvariti dobar kontakt između ispitivanog materijala i ATR kristala [20].

Infracrvena spektroskopija koristi se u analizi polimerizacije/očvršćivanja premaza. Reakcija se prati nestajanjem pika funkcionalnih skupina reaktanata i nastajanjem pika funkcionalnih skupina produkata na spektrogramu kao što je to prikazano na slici 2.8 [22].



Slika 2.8 Primjer spektrograma koji prikazuje tijek očvršćivanja epoksidne smole

Reakcija je potpuno gotova kada više nema vidljivog pika reaktanata. Potrebno je pripaziti na moguće preklapanje pikova reaktanata s pikovima produkta o čemu i ovisi točnost određivanja potpune konverzije. Kvantitativno se stupanj konverzije može pratiti promjenom površine pika ispod krivulje [23].

2.3.4 Ispitivanje prionjivosti vlačnom metodom (Pull-off test)

Prionjivost na površini je jedna od ključnih karakteristika premaza [4]. Ako je prionjivost premala može doći do delaminacije premaza. Odvajanja premaza od metalne površine događa se zbog korozije, lošeg nanosa premaza, prodora vode i nekompatibilnosti premaza i površine. Takvo propadanje premaza uzrokuje velike financijske gubitke u industriji pa su potrebna ispitivanja i kontrole [24].

Prionjivost se ispituje standardnom vlačnom metodom, ASTM D 4541, koja se naziva i pull-off testom. Pull-off test provodi se tako da se na premaz adhezivom zalijepi metalni čunjić, a zatim se pričvršćenim uređajem mjeri koja je sila potrebna da se čunjić odvoji od metalne površine zajedno s premazom [25].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

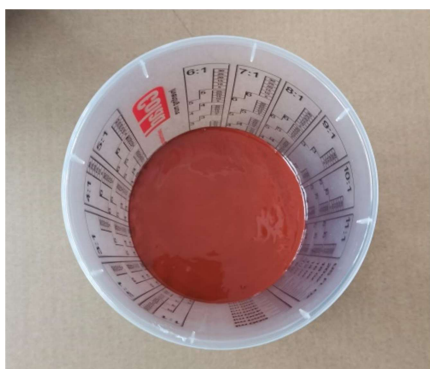
3.1 Priprema uzoraka

Na slici 3.1 nalazi se primjerak pločice na koje se nanose premazi. Pločica je prethodno obrađena postupkom sačmarenja, a zatim je površina pločice prije samog nanošenja premaza obisana kistom te tretirana razrjeđivačem radi odmaščivanja.



Slika 3.1 Sačmarene pločice na koje se nanose uzorci premaza

Premazi koji se nanose na pločice su dvokomponentne epoksidne boje koje se sastoje od baze i utvrđivača. Premazi su bili pripremljeni prema uputama proizvođača. Brzosušeci premaz Hempaprime Multi 500 je smeđecrvene boje kao što je baza premaza prikazana na slici 3.2a, a na slici 3.2b nalazi se baza sporusušecjeg premaza Hempadur Mastic 4588W koji je svjetlosive boje. Oba premaza imaju visok sadržaj suhe tvari.

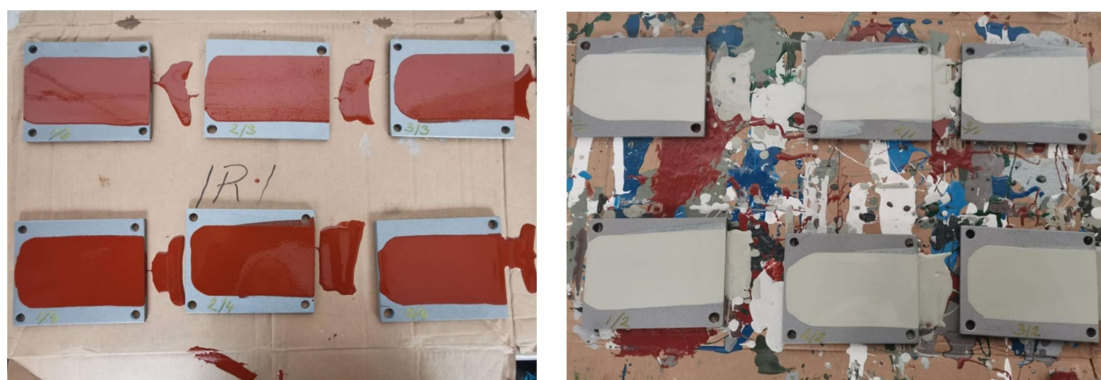


Slika 3.2 Baza za premaz a) Hempaprime Multi 500 i b) Hempadur Mastic 4588W

Za eksperiment je bilo potrebno 12 pločica, po 6 za svaki premaz, te od toga po 3 za dvije vrste sušenja. Temperatura prostorije gdje se premaz nanosio iznosila je 15.0 °C. Na slici 3.3 nalazi se Bakerov aplikator kojim se nanosio pripremljeni premaz u debljini od 150 µm.



Slika 3.3 Baker aplikator za nanošenje premaza, 80 mm, 50/100/150/200, TQC sheen



Slika 3.4 a) Pločice s nanesenim slojem premaza Hempaprime Multi 500 i
b) pločice s nanesenim slojem premaza Hempadur Mastic 4588W

Uzete su 3 pločice s premazom Hempaprime Multi 500 i 3 pločice s Hempadur Mastic 4588W premazom te su odložene i sušene na sobnoj temperaturi. Temperatura prostorije gdje je premaz stajao iznosila je 22 °C.

Preostale pločice, po 3 od svakog premaza, stavljene su na sušenje kako je prikazano na slici 3.5, a peć s infracrvenim grijačima prikazana je na slici 3.6. Udaljenost premazanih pločica od grijača iznosila je 70 cm.



Slika 3.5 Način postavljanja uzoraka u peć za sušenje s infracrvenim zračenjem



Slika 3.6 Peć s infracrvenim grijačima

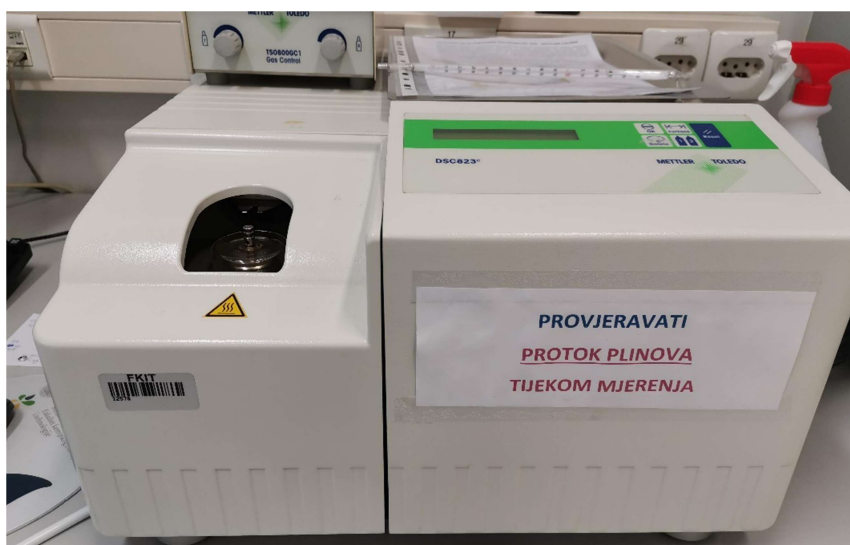
3.2 Testiranje uzoraka

Kako bi se odredio stupanj osušenosti/polimerizacije i djelotvornost premaza provode se četiri različita testiranja:

1. diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC,
2. spektroskopija u infracrvenom području, ATR-FTIR,
3. elektrokemijska impedancijska spektroskopija, EIS,
4. ispitivanje prionjivosti vlačnom metodom (Pull-off test).

3.2.1 Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC

DSC mjerenja provedena su na instrumentu Mettler Toledo DSC 823e koji je prikazan na slici 3.7. Brzina zagrijavanja bila je 10 °C/min. Uzorci premaza (oko 10 mg), uzeti grebanjem površine, bili su zagrijani od 25 °C do 90 °C brzinom zagrijavanja od 10 °C/min i držani su na toj temperaturi 5 minuta. Prvi ciklus provodi se da bi se zaboravila povijest pripreve uzorka. Uzorci su nakon toga ohlađeni na 0 °C brzinom od 10 °C/min, nakon čega slijedi ciklus zagrijavanja od 0 °C do 90 °C. Hlađenje na niske temperature provedeno je u inertoj struji N₂ uz hlađenje.



Slika 3.7 DSC uređaj Mettler Toledo DSC 823e

3.2.2 Spektroskopija u infracrvenom području, ATR-FTIR

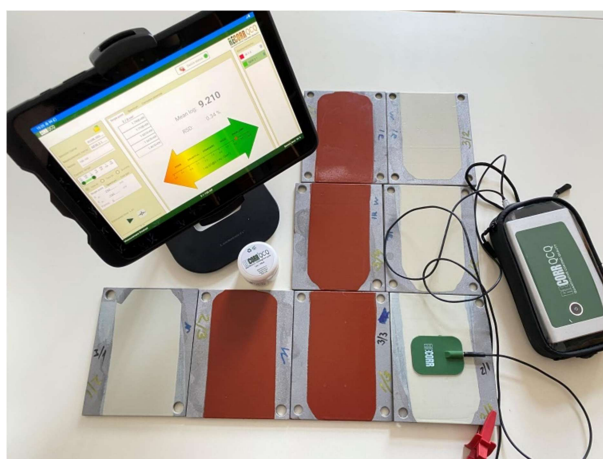
FTIR spektri snimljeni su u području $600\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ pomoću IRTracer-100 Shimadzu spektrometra koristeći QATR-10 komoru prikazanu na slici 3.8. Spektri su snimljeni rezolucijom 4 cm^{-1} pri sobnoj temperaturi bez prethodne pripreme.



Slika 3.8 Prikaz položaja pločice s uzorkom u FTIR-ATR uređaju

3.2.3 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, EIS

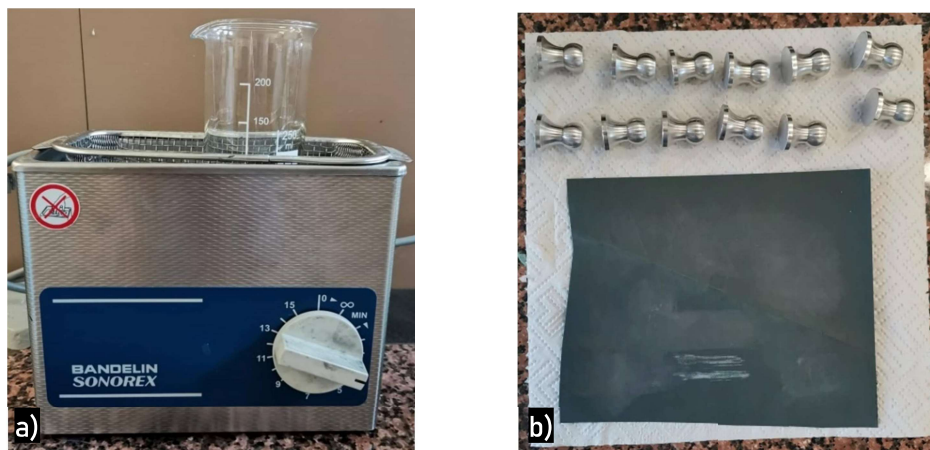
Mjerenje elektrokemijske impedancijske spektroskopije provodi se s ReCorr QCQ uređajem danim na slici 3.9. Uređaj se sastoji od para fleksibilnih elektroda od vodljivih polimera koje se lijepe za presvučenu metalnu površinu uz pomoć paste niske otpornosti. U ovom slučaju, mjerenje se vrši između jedne elektrode i podloge. Elektroda je povezana s instrumentom za mjerenje elektrokemijske impedancijske spektroskopije kojim se upravlja putem tableta u ReCorr QCQ softveru.



Slika 3.9 Prikaz mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije s ReCorr QCQ uređajem uz pripadajući tablet, vodljivu pastu, fleksibilnu elektrodu i žice

3.2.4 Ispitivanje prionjivosti vlačnom metodom (Pull-off test)

Prionjivost se ispituje standardnom vlačnom metodom, ASTM D 4541, koja se naziva i pull-off testom. Čunjiće koji se koriste pri mjerenju prvo je potrebno odmastiti u etanolu na ultrazvučnoj kupelji (slika 3.10a), a zatim lagano tretirati površinu brusnim papirom granulacije 800 (slika 3.10b) radi bolje adhezije ljepila na čunjić.



Slika 3.10 Priprema čunjića za mjerenje prionjivosti: a) odmaščivanje u etanolu na ultrazvučnoj kupelji i b) obrada brusnim papirom granulacije 800

Površina premaza također se obrađuje brusnim papirom granulacije 1000. Pull-off test provodi se tako da se na premaz adhezivom zalijepi metalni čunjić, a zatim se pričvršćenim automatskim uređajem PosiTest AT-A, prikazanim na slici 3.11, mjeri sila koja je potrebna da se čunjić odvoji od metalne površine zajedno s premazom.

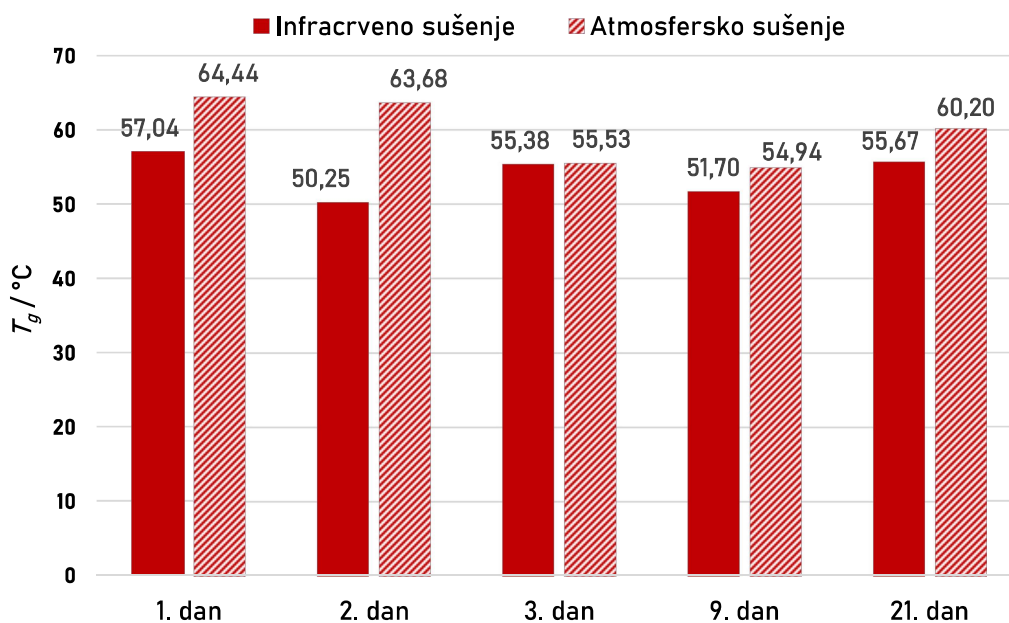


Slika 3.11 Uređaj PosiTest ATA za ispitivanje prionjivosti vlačnom metodom

4. REZULTATI

4.1 Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC

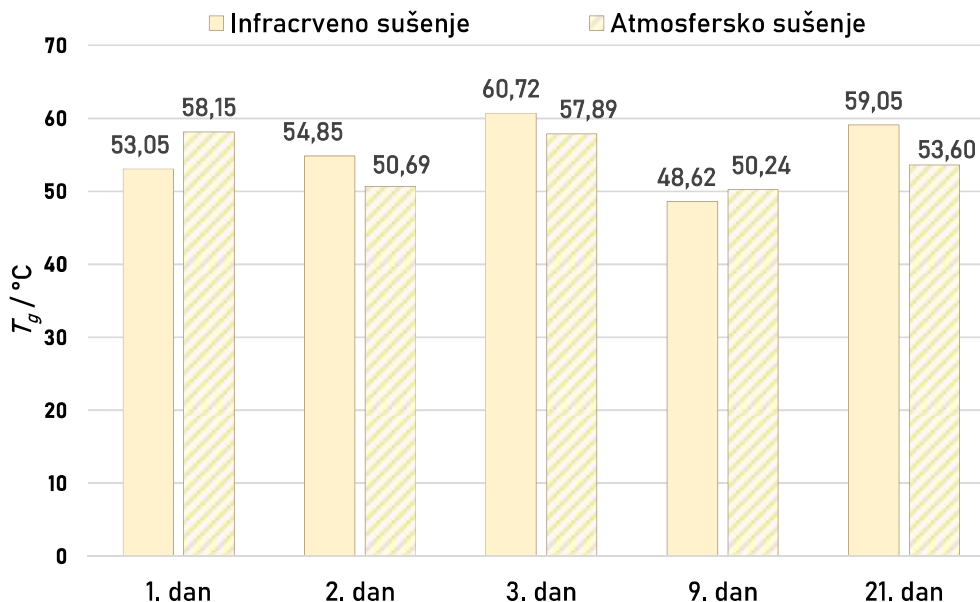
Na slici 4.1 prikazani su rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije za infracrveno zračenje i atmosfersko sušenje Hempaprime Multi 500 premaza.



Slika 4.1 Grafički prikaz vrijednosti staklišta premaza Hempaprime Multi 500 tijekom 21 dan za atmosfersko i infracrveno sušenje

Prilikom oba načina sušenja premaza Hempaprime Multi 500, staklište se smanjuje u odnosu na prvi dan mjerenja. Kad uspoređujemo rezultate, vidljivo je da je vrijednost staklišta 1. dan za premaz sušen infracrveno manja za $7,40\text{ }^\circ\text{C}$ od premaza koji je sušen atmosferski. Drugi dan sušenja ta razlika je još veća te iznosi čak $13,43\text{ }^\circ\text{C}$. Treći dan vrijednosti staklišta su gotovo iste, odnosno razlikuju se samo za $0,15\text{ }^\circ\text{C}$. Razlika se povećava te 9. dan iznosi $3,24\text{ }^\circ\text{C}$, a zadnji dan mjerenja, 21. dan, iznosi $4,53\text{ }^\circ\text{C}$.

Na slici 4.2 prikazani su rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije za infracrveno zračenje i atmosfersko sušenje premaza Hempadur Mastic 4588W.



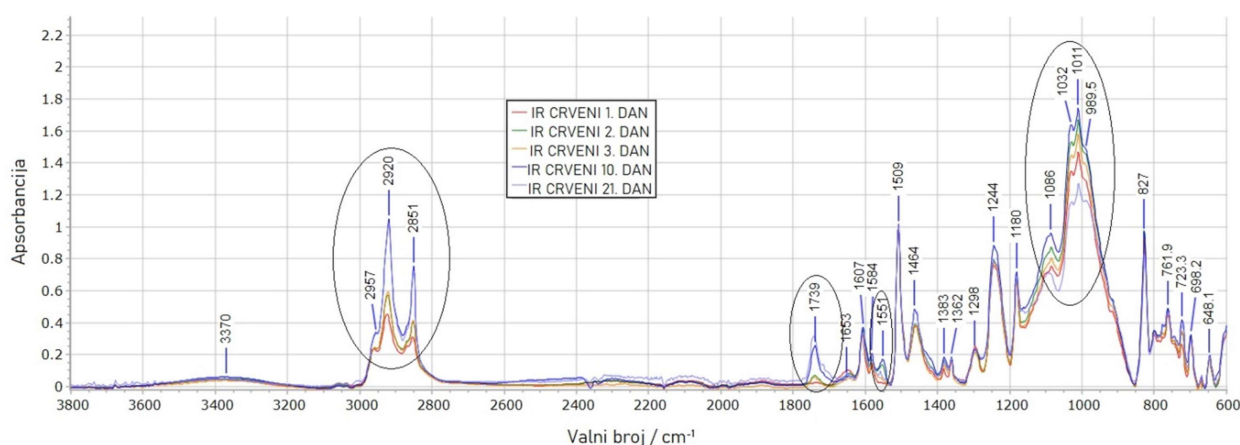
Slika 4.2 Grafički prikaz vrijednosti staklišta premaza Hempadur Mastic 4588W tijekom 21 dan za atmosfersko i infracrveno sušenje

Kad uspoređujemo rezultate za premaz Hempadur Mastic 4588W vidljivo je da je vrijednost staklišta 1. dan za premaz sušen infracrvenim zračenjem manja za 5,10 °C od vrijednosti za premaz sušen atmosferski. Drugi dan mjerenja vrijednost staklišta je veća kod infracrvenog sušenja za 4,16 °C, kao i treći dan za 2,83 °C. Vrijednosti su bliske 9. dan, a veća je vrijednost kod atmosferskog sušenja i to za 1,62 °C. Zadnji dan mjerenja, 21. dan, razlika staklišta iznosi 5,45 °C, a manja je vrijednost dobivena za atmosfersko sušenje.

Općenito, može se zaključiti da staklišta ne daje značajan uvid u proces sušenja i očvršćivanja ispitivanih premaza te da se nakon 21 dan za oba premaza i za obje vrste sušenja postižu bliske vrijednosti staklišta.

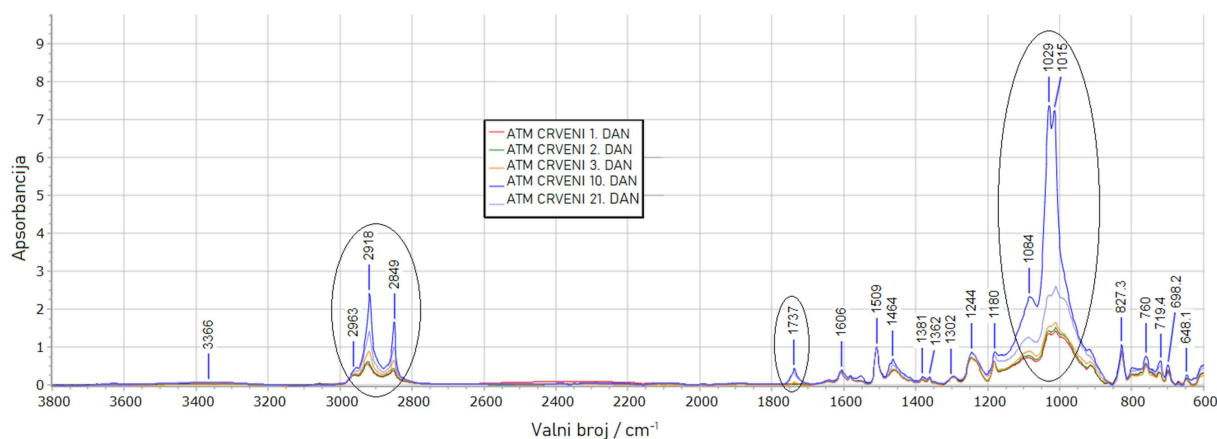
4.2 Spektroskopija u infracrvenom području, ATR-FTIR

Rezultati FTIR analize tijekom 21 dan za premaz Hempaprime Multi 500 sušen infracrvenim zračenjem dani su na slici 4.3. Normalizacija je provedena u odnosu na pik pri 1509 cm^{-1} . Označena su područja u kojima dolazi do izraženih promjena na spektrogramu, a to su pikovi na 2920, 2849, 1739, 1551, 1032 i 1011 cm^{-1} . Pikovi na 1509 i 827 cm^{-1} su konstantni svih 21 dana.



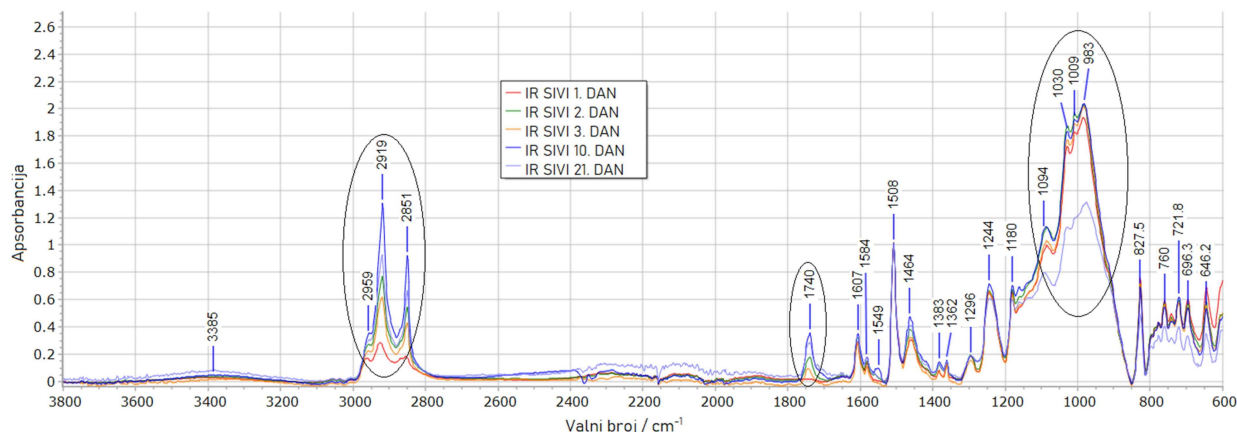
Slika 4.3 Spektrogram dobiven FTIR analizom tijekom 21 dan za premaz Hempaprime Multi 500 koji je sušen infracrvenim zračenjem

Rezultati FTIR analize tijekom 21 dan za premaz Hempaprime Multi 500 sušen atmosferskim zračenjem dani su na slici 4.4. Označena su područja u kojima dolazi do izraženih promjena na spektrogramu, a to su pikovi na 2918, 2849, 1737, 1029 i 1015 cm^{-1} . Pikovi na 1509 i 827 cm^{-1} su konstantni svih 21 dana.



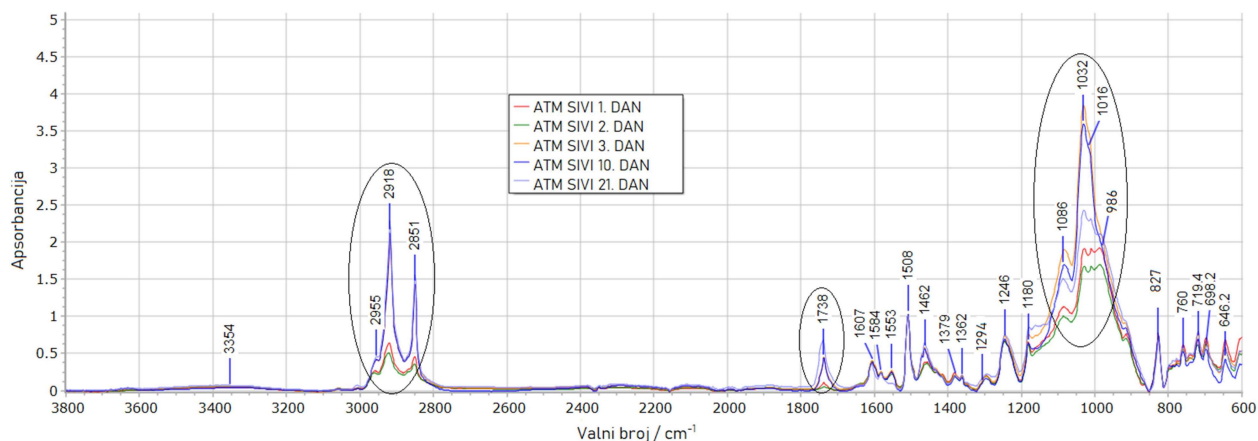
Slika 4.4 Spektrogram dobiven FTIR analizom tijekom 21 dan za premaz Hempaprime Multi 500 koji je atmosferski sušen

Rezultati FTIR analize tijekom 21 dan za premaz Hempadur Mastic 4588W sušen infracrvenim zračenjem dani su na slici 4.5. Označena su područja u kojima dolazi do izraženih promjena na spektrogramu, a to su pikovi na 2919, 2851, 1740, 1030, 1009 i 983 cm^{-1} . Pikovi na 1508 i 827 cm^{-1} su konstantni svih 21 dana.



Slika 4.5 Spektrogram dobiven FTIR analizom tijekom 21 dan za premaz Hempadur Mastic 4588W koji je sušen infracrvenim zračenjem

Rezultati FTIR analize tijekom 21 dan za premaz Hempadur Mastic 4588W sušen atmosferskim zračenjem dani su na slici 4.6. Označena su područja u kojima dolazi do izraženih promjena na spektrogramu, a to su pikovi na 2918, 2851, 1738, 1032 i 1016 cm^{-1} . Pikovi na 1508 i 827 cm^{-1} su konstantni svih 21 dana.

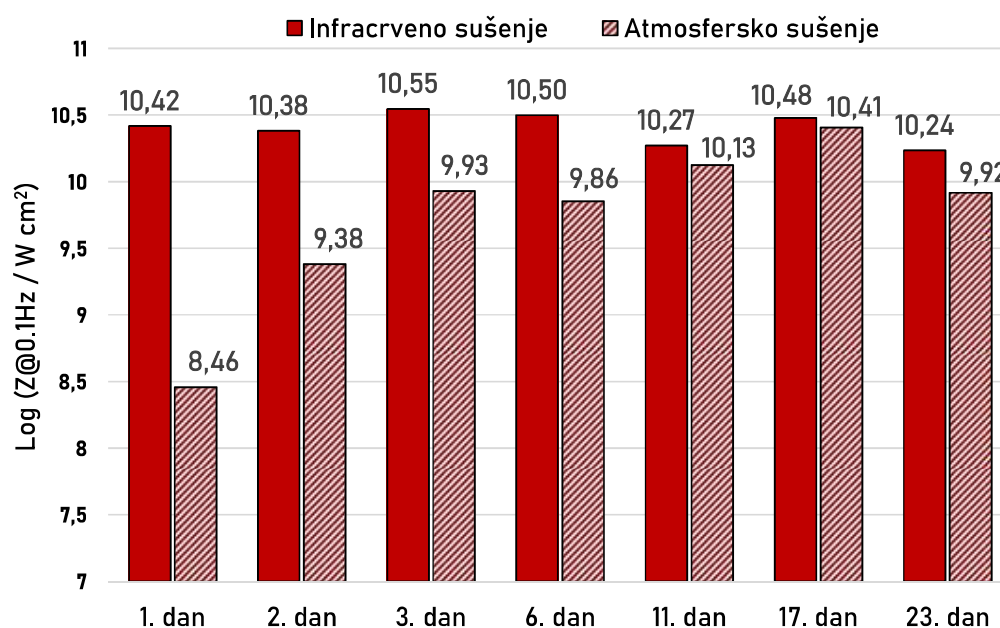


Slika 4.6 Spektrogram dobiven FTIR analizom tijekom 21 dan za premaz Hempadur Mastic 4588W koji je atmosferski sušen

4.3 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, EIS

Ispitivana su dva identična IC i dva identična atmosferski sušena uzorka od kojih je po jedan tijekom prva tri dana po 15 minuta površinski močen otopinom za vlaženje (5 % otopinom deterdženta u destiliranoj vodi).

Na slici 4.7 prikazane su izmjerene vrijednosti logaritma impedancije za premaz Hempaprime Multi 500. Uzorak premaza koji je osušen infracrvenim zračenjem postiže visoku vrijednost logaritma impedancije već 1. dan mjerenja te održava tu vrijednost približno konstantnom do 17. dana mjerenja. Uzorak koji je sušen atmosferski pokazuje povećanje impedancije sve do 17. dana mjerenja. 23. dan mjerenja vidljiv je mali pad logaritma impedancije za oba uzorka, vjerojatno zbog povećane vlažnosti zraka u laboratoriju, s tim da premaz sušen infracrvenim zračenjem pokazuje nešto veći logaritam impedancije.

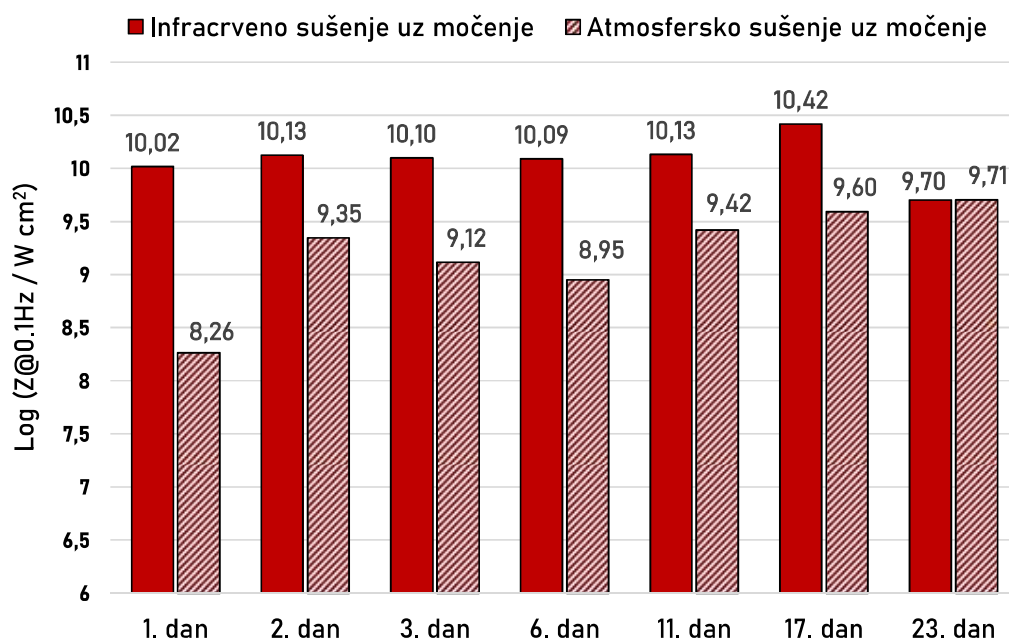


Slika 4.7 Grafički prikaz EIS rezultata za premaz Hempaprime Multi 500

Kad uspoređujemo rezultate za Hempaprime Multi 500 premaz koji nije močen, vidljivo je da je 1. dan mjerenja vrijednost logaritma impedancije veća za premaz koji je sušen infracrvenim zračenjem i to čak za oko 23 % u odnosu na atmosferski sušeni premaz. Već 2. dan ta razlika pada na oko 11 %, a 3. i 6. dan

razlika iznosi oko 6 %. Nakon toga, razlika je mala, a 23. dan mjerenja impedancija je za oko 3 % veća za premaz sušen infracrvenim zračenjem.

Na slici 4.8 prikazane su izmjerene vrijednosti logaritma impedancije za premaz Hempaprime Multi 500 koji je prethodno močen. Uzorak premaza koji je osušen infracrvenim zračenjem postiže visoku vrijednost logaritma impedancije već 1. dan mjerenja te održava tu vrijednost približno konstantnom do 17. dana mjerenja. 23. dan mjerenja vidljiv je mali pad logaritma impedancije, vjerojatno zbog povećane vlažnosti zraka u laboratoriju. Uzorak koji je sušen atmosferski pokazuje varijaciju impedancije prvih 6 dana mjerenja, a potom povećanje impedancije sve do 23. dana mjerenja. Impedancija uzoraka približno je jednaka na kraju mjerenja.



Slika 4.8 Grafički prikaz EIS rezultata uz prethodno močenje u trajanju od 15 minuta za premaz Hempaprime Multi 500

Kad uspoređujemo rezultate, vidljivo je da je 1. dan mjerenja vrijednost logaritma impedancije veća za premaz koji je sušen infracrvenim zračenjem i to čak za oko 21 %. Već 2. dan ta razlika pada na oko 8 % i održava otprilike istu vrijednost sve do 23. dana kada razlike u impedanciji različito osušenih premaza više nema.

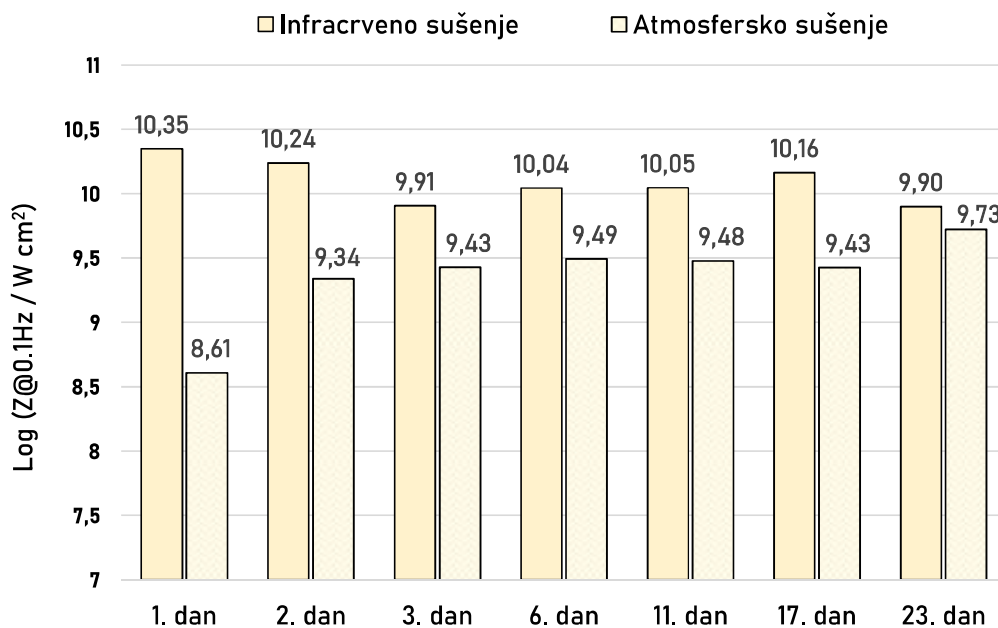
U tablici 4.1 dane su vrijednosti potencijala metalne podloge izmjerene EIS metodom za premaz Hempaprime Multi 500.

Tablica 4.1 Rezultati mjerenja potencijala podloge za premaz Hempaprime Multi 500

Dan		1.	2.	3.	6.	11.	17.	23.
$E_{\text{de}} / \text{mV}$	Infracrveno sušenje	-300	-287	-128	-200	-255	-293	-197
	Infracrveno sušenje uz močenje	-194	-120	-222	-82	-27	-299	-427
	Atmosfersko sušenje	-295	-157	-123	-156	-340	-403	-124
	Atmosfersko sušenje uz močenje	-432	-159	-112	-268	-118	-215	-160

Na svim uzorcima uočava se dobro definiran potencijal podloge koji ukazuje na poroznost jednog sloja premaza. Potencijal ne pokazuje značajnu pravilnost s vremenom izlaganja. Svi potencijali pozitivniji su od korozijskog potencijala ugljičnog čelika koji u je u ozračenoj neutralnoj otopini približno jednak -650 mV . Ovo opažanje je u skladu s činjenicom da je površina najvećim dijelom zaštićena premazom.

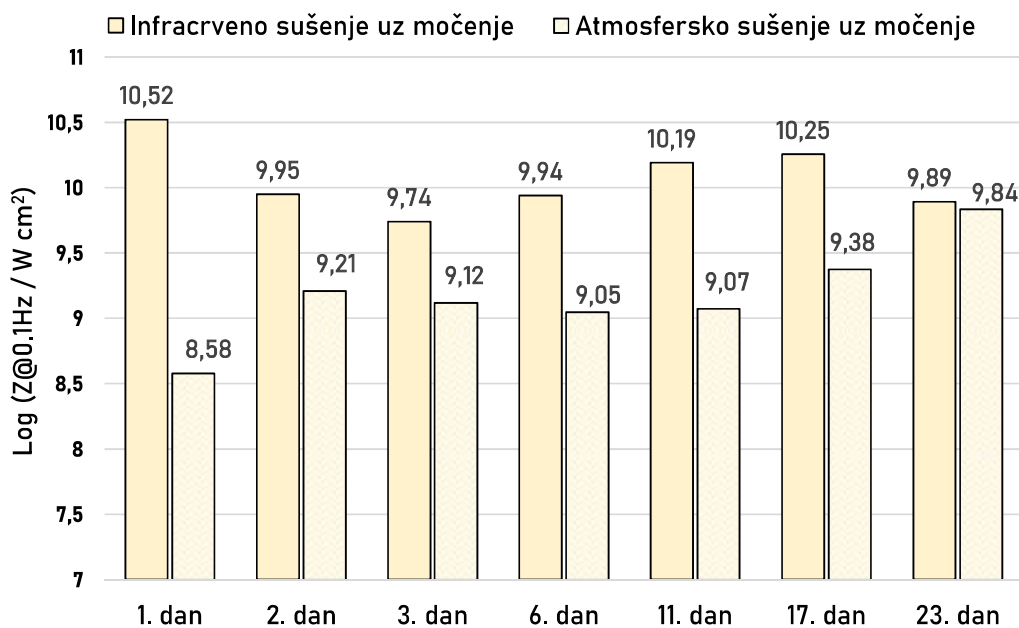
Na slici 4.9 prikazane su vrijednosti logaritma impedancije za premaz Hempadur Mastic 4588 W. Uzorak premaza koji je osušen infracrvenim zračenjem postiže visoku vrijednosti logaritma impedancije već 1. dan mjerenja te mu logaritam impedancije varira oko nešto nižih vrijednost do kraja mjerenja. Uzorak premaza koji je sušen atmosferski pokazuje povećanje impedancije sve do 23. dana.



Slika 4.9 Grafički prikaz EIS rezultata za premaz Hempadur Mastic 4588W

Kad uspoređujemo rezultate za Hempadur Mastic 4588W premaz koji nije močan, vidljivo je da je 1. dan mjerenja vrijednost logaritma impedancije veća za premaz koji je sušen infracrvenim zračenjem i to čak za oko 20 %. Već 2. dan ta razlika pada na oko 10 %, a nakon toga razlika se malo smanjuje do oko 2 % zadnji dan mjerenja.

Na slici 4.10 prikazane su izmjerene vrijednosti impedancije za premaz Hempadur Mastic 4588W koji je prethodno močan. Uzorak premaza koji je osušen infracrvenim zračenjem postiže visoku vrijednost impedancije već 1. dan mjerenja te je ta vrijednost snižena do 6. dana mjerenja, vjerojatno kao posljedica moćenja. Nakon toga impedancija raste, pa je opet vidljiv pad 23. dan mjerenja, vjerojatno zbog povećane vlažnosti zraka u laboratoriju. Uzorak koji je sušen atmosferski pokazuje najnižu impedanciju 1. dan mjerenja, potom varijacije oko nešto veće vrijednosti do 17. dana mjerenja te povećanje impedancije do 23. dana.



Slika 4.10 Grafički prikaz EIS rezultata uz prethodno močenje u trajanju od 15 minuta za premaz Hempadur Mastic 4588W

Kad uspoređujemo rezultate za Hempadur Mastic 4588W premaz koji je močen, vidljivo je da je 1. dan mjerenja vrijednost impedancije veća za premaz koji je sušen infracrvenim zračenjem i to čak za oko 23%. Već 2. dan ta razlika pada na oko 8% i održava otprilike istu vrijednost sve do 23. dana kada razlike u impedanciji različito osušenih premaza gotovo više nema.

U tablici 4.2 dane su vrijednosti potencijala metalne podloge izmjerene EIS metodom za premaz Hempadur Mastic 4588W. Za potencijale vrijede isti zaključci kao i u slučaju Hempaprime Multi 500 premaza.

Tablica 4.2 Rezultati mjerenja potencijala podloge za premaz Hempadur Mastic 4588W

Dan		1.	2.	3.	6.	11.	17.	23.
E _{ac} / mV	Infracrveno sušenje	-100	-191	-194	0	-146	-223	-231
	Infracrveno sušenje uz močenje	-393	-139	-128	-82	-189	-356	-151
	Atmosfersko sušenje	-191	34	-72	-156	-118	-232	-328
	Atmosfersko sušenje uz močenje	-194	-155	-143	-130	-242	-395	-231

4.4 Ispitivanje prionjivosti vlačnom metodom (Pull-off test)

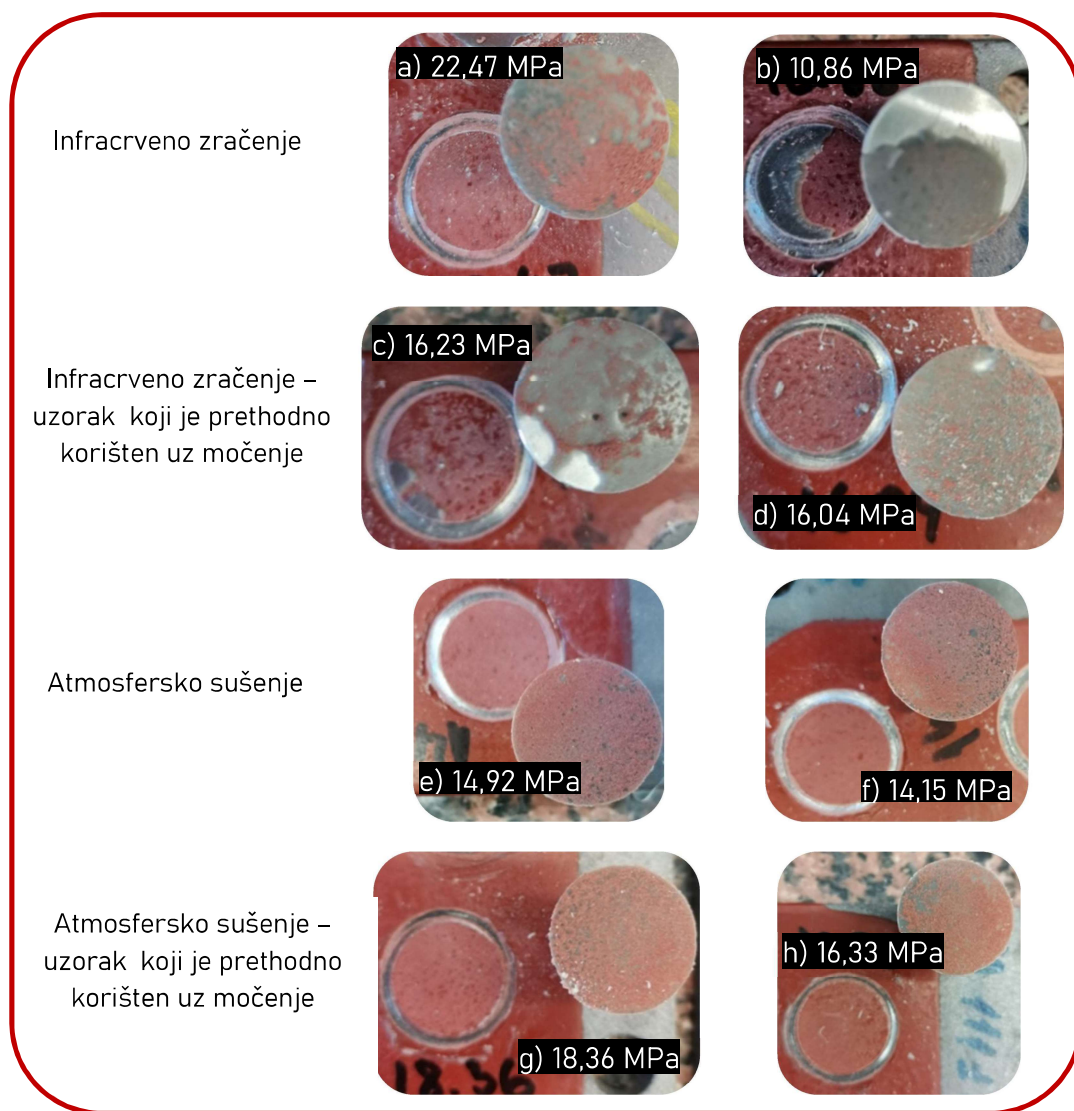
Na slici 4.11 prikazane su pločice za mjerenje prionjivosti premaza na metalnoj površini. Mjerenja su napravljena po dva puta na svakoj pločici brzinom od 1,0 MPa/s te čunjićima veličine 20 mm. Pločice su prethodno bile korištene pri mjerenju impedancije.



Slika 4.11 Korištene pločice za mjerenje prionjivosti premaza na metalnoj površini

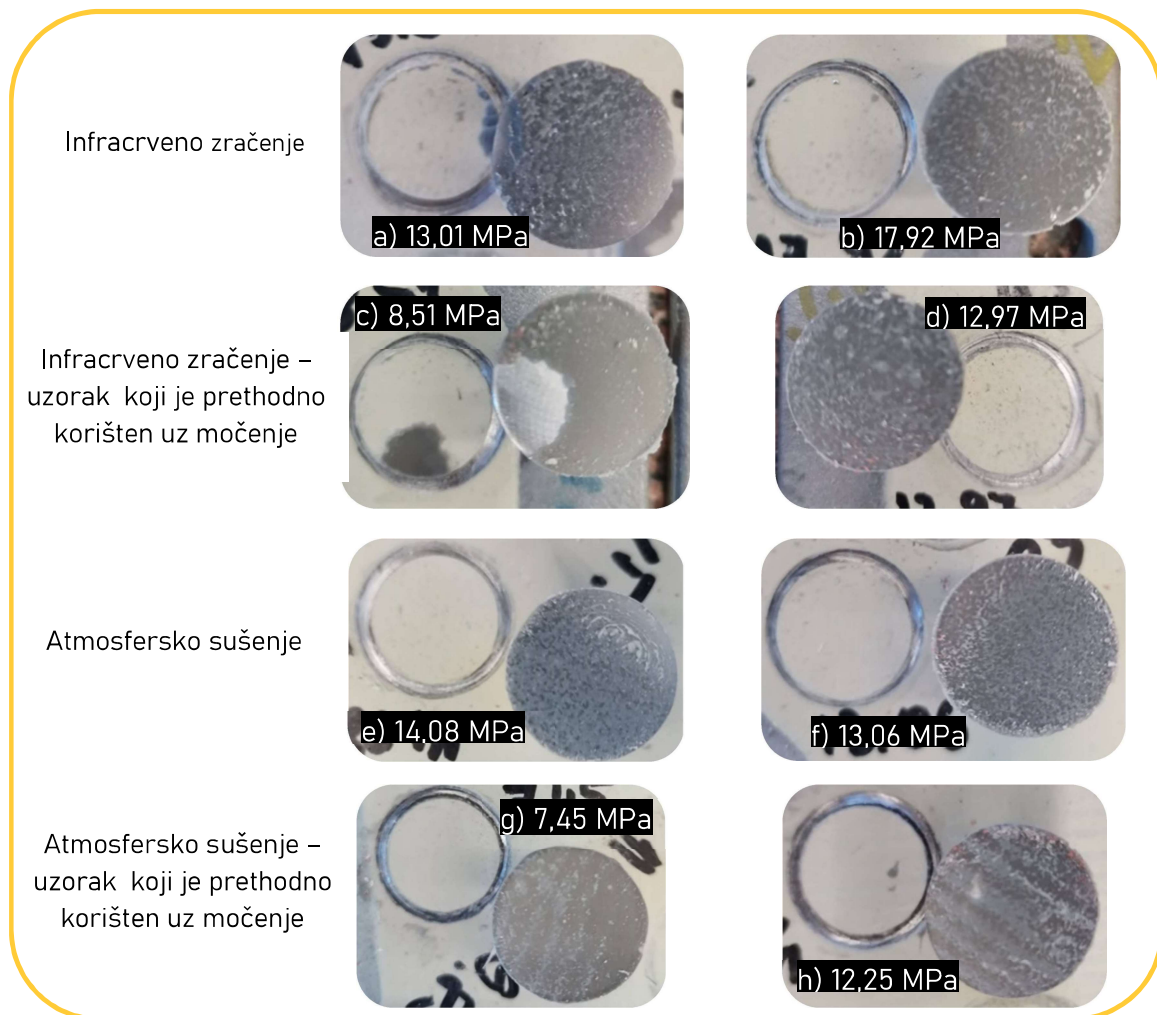
Na slici 4.12 prikazane su površine čunjića i premaza za svaki uzorak Hempaprima Multi 500 nakon provođenja Pull-off testa s pripadajućom vrijednosti prionjivosti. Lom adheziva vidljiv je na slici 4.12b. Na ostalim uzorcima adheziv se ne lomi, već dolazi do adhezijskog popuštanja u površinskom sloju premaza.

Hempaprima Multi 500 pokazuje visoku vrijednost adhezije, daleko iznad granice zahtijevane normama. Iz rezultata pull-of testa ne mogu se donijeti zaključci o stupnju osušenosti premaza.



Slika 4.12 Površina čunjića i premaza nakon mjerenja prionjivosti premaza Hempaprime Multi 500 Pull-off testom

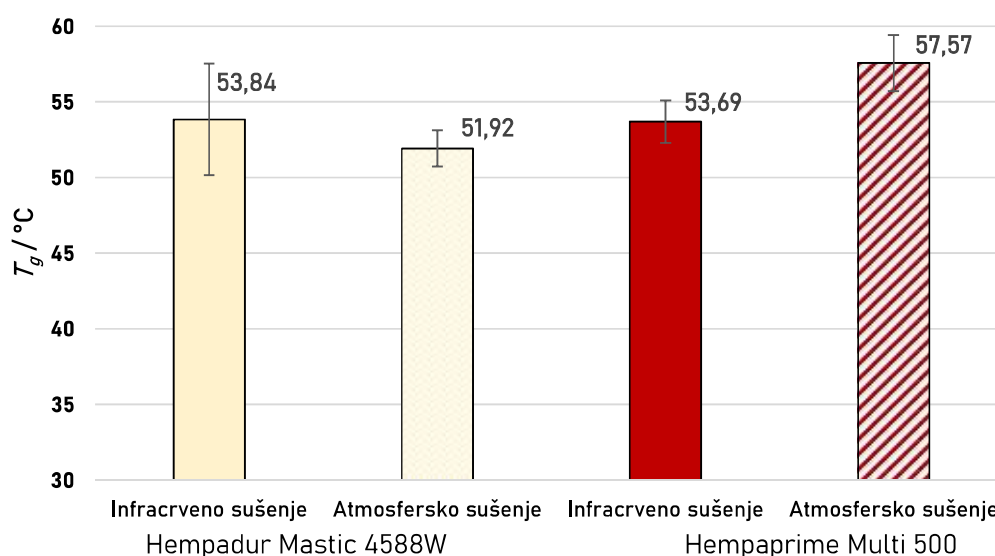
Na slici 4.13 prikazane su površine čunjića i premaza Hempadur Mastic 4588W nakon provođenja pull-off testa s pripadajućom vrijednosti prionjivosti. Lom adheziva vidljiv je na slici 4.13c, a ista je situacija također prisutna na slici 4.13g gdje dolazi do odvajanja adheziva od čunjića. Na slici 4.13a vidljivo je kombinirano popuštanje adhezije. Na ostalim uzorcima adheziv se ne lomi, već dolazi do adhezijskog popuštanja na međupovršini adheziv-premaz. Za Hempadur Mastic 4588W vrijede isti zaključci o pull-off adheziji kao i u slučaju Hempaprime Multi 500 premaza.



Slika 4.13 Površina čunjića i premaza nakon mjerenja prionjivosti premaza Hempadur Mastic 4588W Pull-off testom

5. RASPRAVA

Na slici 5.1 nalazi se prikaz prosječne vrijednosti staklišta izmjerenih 9. i 21. dan infracrveno i atmosferski sušenih Hempadur Mastic 4588W i Hempaprime Multi 500 premaza. Za premaz Hempadur Mastic 4588W manja vrijednost staklišta dobivena je uz atmosfersko sušenje, a za premaz Hempaprime Multi 500 manja vrijednost dobivena je uz sušenje infracrvenim zračenjem. Odgovor na infracrveno sušenje očito je različit s obzirom na vrstu premaza.



Slika 5.1 Grafički prikaz srednje vrijednosti 9. i 21. dana staklišta Hempadur Mastic 4588W i Hempaprime Multi 500 premaza za atmosfersko i infracrveno sušenje

Pri određivanju staklišta putem DSC metode najčešće se provode dva kruga kako bi se zaboravila povijest pripreme uzorka koja utječe na rezultate u prvom krugu. Kad se proučava uzorak koji nije dovoljno očvrstnuo u prvom krugu pokazuje više staklišta koja pripadaju reaktantima reakcije. U ovim mjerenjima svi uzorci premaza pokazuju dvije vrijednosti staklišta u prvom krugu do 21. dana što govori da reakcija očvršćivanja nije 100%-tna ni zadnji dan mjerenja što znači da takav stupanj očvršćivanja premazi ni ne postižu. Dvije vrijednosti staklišta izmjerene u prvom krugu pripadaju bazi i utvrdivaču.

Epoksidni premazi često se koriste kao temeljni premazi zbog dobre adhezije na metalnu podlogu i velikog stupnja polimerizacije/očvršćivanja [24]. Vrijednost

staklišta ovisi o kemijskog strukturi premaza, vrsti utvrdivača i stupnju polimerizacije/očvršćivanja [26]. Kad je vrijednost staklišta niža, veća je fleksibilnost polimernog lanca što dovodi do veće adhezije premaza na podlogu čime se poboljšavaju mehanička i toplinska svojstva sustava [4]. Niže staklište također može ukazivati na nepravilno sušenje zbog čega može doći do laminacije premaza [24].

Kad je temperatura primjene premaza manja od staklišta onda se premaz nalazi u staklastom stanju gdje nema pokretljivosti lanca, a kad je temperatura veća od staklišta onda se nalazi u viskoelastičnom stanju gdje ima veći slobodni volumen i pokretljivost molekula [26]. U reakcijama polimerizacije/očvršćivanja premaza gdje se povećava molekularna masa uzorka premaza povećava se i staklište zbog toga što molekule premaza trebaju više energije i veću temperaturu da bi se gibale jedna neovisno o drugoj [17, 19]. Grafički prikaz na slici 4.1 pokazuje kako atmosferski sušen premaz Hempaprime Multi 500 u prva tri dana pokazuje smanjenje staklišta, a kako reakcija napreduje, do 21. dana, staklište se povećava. Premaz koji je osušen infracrvenim zračenjem već prvi dan pokazuje vrijednost staklišta sličnu vrijednosti izmjerenoj zadnji dan pa to ukazuje na dobar utjecaj infracrvenog zračenja na premaz, a da bi se točno istražio utjecaj infracrvenog zračenja bilo bi potrebno provesti mjerenja tijekom samog djelovanja infracrvenog zračenja. Grafički prikaz na slici 4.2 pokazuje kako staklište premaza Hempadur Mastic 4588W koji je atmosferski sušen varira, a smanjuje se u odnosu na prvi dan mjerenja. Premaz koji je sušen infracrvenim zračenjem pokazuje rast staklišta prva tri dana, zatim veliki pad 9. dana mjerenja, a 21. dana vrijednost se opet povećala. S obzirom da je Hempaprime Multi 500 opisan kao brzосуšeći u odnosu na Hempadur Mastic 4588W, na njegovom primjeru može se zaključiti da prva tri dana dolazi do isparavanja otpala zbog čega se smanjuje staklište, a nakon toga na staklište utječe polimerizacija/očvršćivanje premaza što dovodi do rasta staklišta.

Iz DSC rezultata očito je da infracrveno zračenje ubrzava reakciju polimerizacije/očvršćivanja, ali utječe na strukturu gotovog premaza jer zadnji dan mjerenja vrijednosti staklišta različito sušenih premaza nisu jednake. S obzirom da sastav premaza nije isti te je vidljiv različit utjecaj infracrvenog zračenja, potrebno je detaljnije istražiti kako takvo zračenje utječe na strukturu premaza i kinetiku

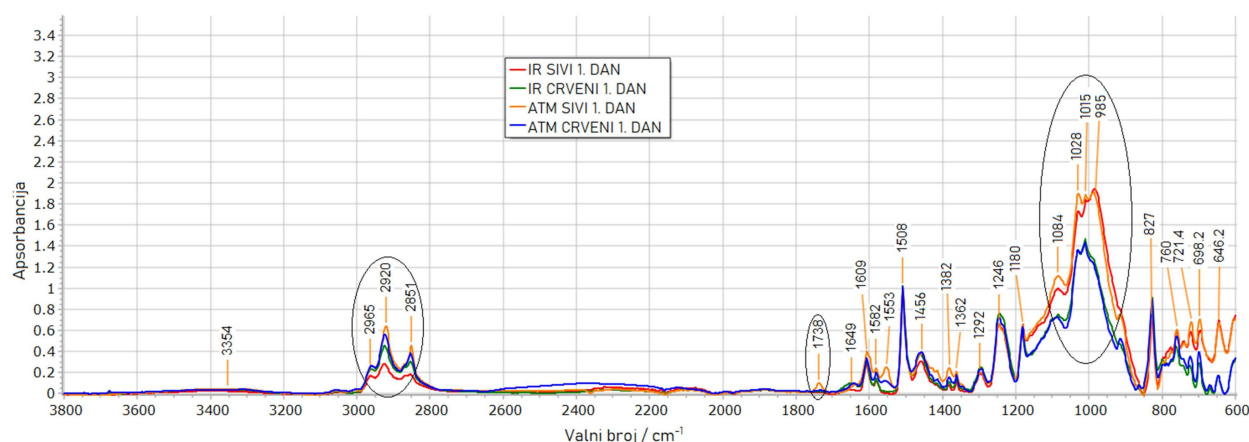
reakcije polimerizacije/očvršćivanja. Na različite premaze infracrveno zračenje djeluje drugačije, a neki premazi mogu pokazivati slabije umrežavanje zbog toga što povezivanje većeg broja reaktivnih skupina nije moguće jer nemaju dovoljno vremena za preslagivanje molekula. Iz toga razloga staklište koje mjerimo kod infracrvenog zračenja nije konstantno jer očvršćivanje nije jednoliko što znači da bi se premaz trebao držati na temperaturi očvršćivanja do potpune stabilizacije [26]. Za pravilno sušenje premaza treba odrediti potrebno vrijeme djelovanja infracrvenog zračenja i temperaturu pri kojoj ostvarujemo odgovarajuće rezultate. Pomoću DSC metode također se može provesti i izotermno mjerenje radi lakšeg određivanja stupnja polimerizacije/očvršćivanja.

Na FTIR rezultatima danim na slikama 4.3 i 4.4 u području funkcionalnih skupina ističu se pikovi s vrijednošću 2920 i 2849 cm^{-1} koji su karakteristični za istezanje $-\text{CH}$ veze te pik na 1739 cm^{-1} poznat kao istezanje $\text{C}=\text{O}$ veze. U području otiska prsta ističu se vrijednosti 1551, 1032 i 1011 cm^{-1} . Pri slabom piku na 1551 cm^{-1} javlja se savijanje $\text{N}-\text{H}$ veze koje dolazi od učvršćivača. Pikovi pri 1032 i 1011 cm^{-1} odgovaraju istezanju skupine CO . Isto tako, na FTIR rezultatima danim na slikama 4.5 i 4.6 u području funkcionalnih skupina ističu se pikovi s vrijednošću 2919 i 2851 cm^{-1} koji su karakteristični za istezanje $-\text{CH}$ veze te pik na 1740 cm^{-1} poznat kao istezanje $\text{C}=\text{O}$ veze. U području otiska prsta ističu se vrijednosti 1030, 1009 i 983 cm^{-1} . Pikovi pri 1030 i 1009 cm^{-1} odgovaraju istezanju skupine CO [22, 27].

U području otiska prsta kvantitativna analiza nije prikladna jer je mnogo signala sličnih vrijednosti zbog čega se preklapaju i utječu na rezultate. Prilikom ispitivanja očvršćivanja epoksidnih premaza FTIR-om često se prati nestajanje pika epoksidne skupine koji se obično javlja između 800 i 1000 cm^{-1} . Kad je očvršćivač amin formiraju se hidroksilne skupine koje daju širok pik u području od 3300 i 3700 cm^{-1} , a kad je očvršćivač anhidrid onda ne dolazi do promjene intenziteta pika hidroksilne skupine jer se nastale hidroksilne skupine dalje u reakciji troše [23]. Kada se radi o reakciji epoksida i primarnog amina, kvantitativnu analizu najbolje je provesti snimanjem NIR spektra jer jasno prikazuje istezanje $\text{C}-\text{H}$ te NH istezanje i savijanje zbog čega je iz površine ispod krivulje moguće pratiti stupanj konverzije odnosno polimerizacije/očvršćivanja premaza [22, 23]. U ovim mjerenjima do

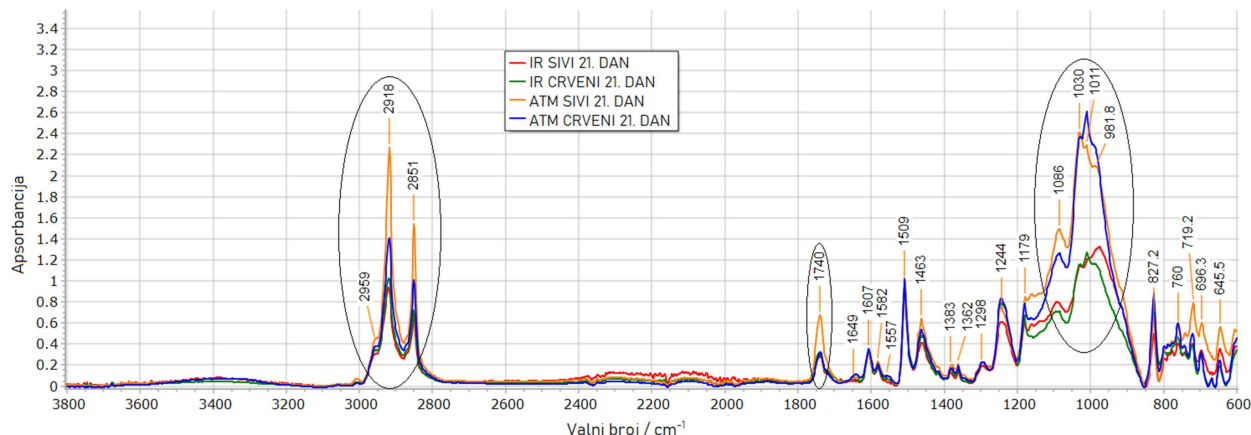
nestanka pika epoksidne skupine ne dolazi čime se i potvrđuje da ne dolazi do potpunog očvršćivanja premaza kako je pokazano i DSC mjerenjima.

Spektrogram koji je dan na slici 5.2 prikazuje usporedbu FTIR rezultata dobivenih 1. dan mjerenja. Prvi dan mjerenja veća razlika u intenzitetu atmosferski i infracrveno osušenog premaza jasno je vidljiva za premaz Hempadur Mastic 4588W. Točan kemijski sastav dvaju premaza je različit što je vidljivo u razlikama pikova u području otiska prsta, a najviše između valnih brojeva od 1050 i 950 cm^{-1} .



Slika 5.2 Spektrogram usporedbe FTIR analize prvog dana infracrvenog i atmosferskog sušenja za premaze Hempaprime Multi 500 i Hempadur Mastic 4588W

Sljedeći spektrogram, dan na slici 5.3, prikazuje usporedbu FTIR rezultata dobivenih 21. dan mjerenja. Veća je razlika pika pri 2918 cm^{-1} za premaz Hempadur Mastic 4588W nego za premaz Hempaprime Multi 500. Veću vrijednost apsorbancije na tom piku postižu atmosferski sušeni premazi. Pik na 1740 cm^{-1} pokazuje veću vrijednost apsorbancije za atmosferski sušen Hempadur Mastic 4588W, dok ostala tri premaza pokazuju slične, ali manje vrijednosti. U području otiska prsta jasno je vidljiva razlika između različito sušenih premaza. Atmosferski sušeni premazi pokazuju puno veće pikove od infracrveno sušenih premaza na valnim brojevima 1030 i 1011 cm^{-1} . Iz takve razlike zaključuje se da infracrveno zračenje utječe na strukturu gotovog premaza, a velik utjecaj ima na istezanje skupine CO.



Slika 5.3 Spektrogram usporedbe FTIR analize nakon 21 dan za infracrveno i atmosfersko sušenje za premaze Hempaprime Multi 500 i Hempadur Mastic 4588W

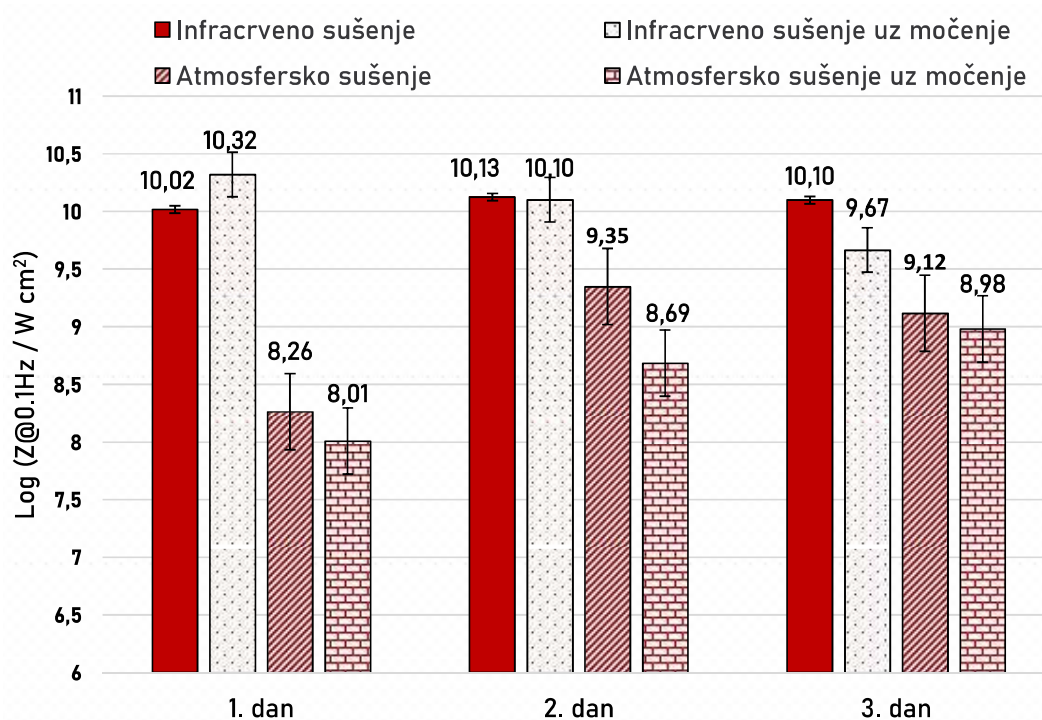
Razlika u strukturi osušenih premaza nije nužno loša te ne znači da pogoršava svojstva. Većina epoksidnih premaza ne očvršćuje 100%, a da bi konačna svojstva premaza bila zadovoljavajuća moraju reagirati više od dvije njegove reaktivne skupine. U konačnici se 100% konverzija premaza ni ne događa zbog steričkih razloga, a konačna dobivena konverzija premaza je maksimalnog iznosa za dani sustav s ozbirom na to koliko joj struktura reaktanata dopušta [23].

Na slici 5.4 prikazan je sustav za procjenjivanje djelotvornosti premaza proizvođača ReCorr QCQ uređaja ReCorrTech d.o.o. koji ovisno o izmjerenoj vrijednosti impedancije rezultate svrstava u kategorije: loše, dvojbeno, standardno, dobro i izvrsno [28].



Slika 5.4 Kategorije za procjenjivanje djelotvornosti premaza ovisno o rezultatu QCQ uređaja

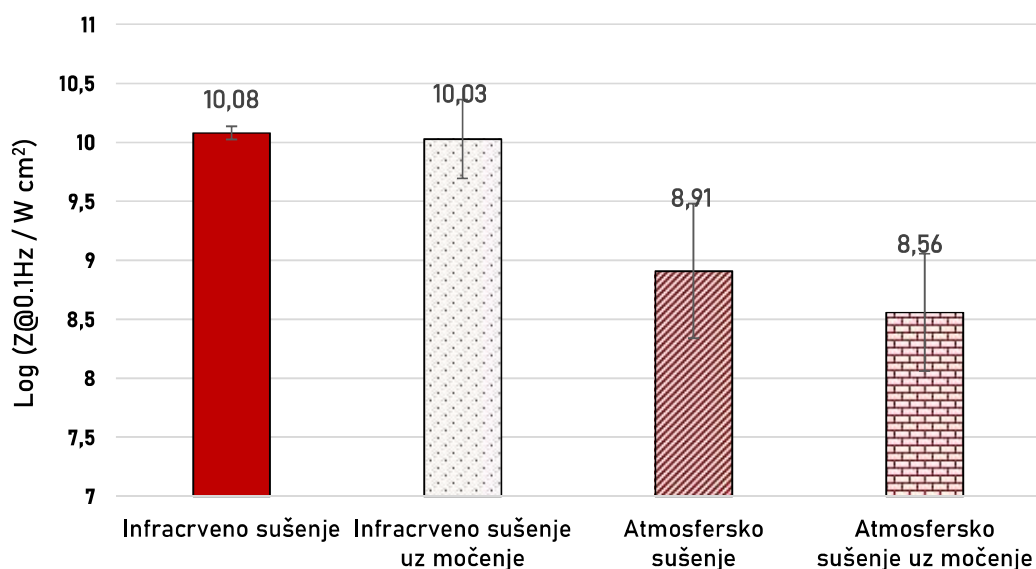
Na slici 5.5, radi usporedbe, prikazani su EIS rezultati prva tri dana za premaz Hempaprime Multi 500. Najbolje rezultate u prva tri dana daje premaz osušen infracrvenim zračenjem bez prethodnog moćenja, a najgore rezultate daje atmosferski sušen premaz koji je prethodno močen. Oba uzorka koji su močeni pokazuju manje vrijednosti impedancije od onih koji nisu močeni, ali ipak daju rezultate koji spadaju u kategoriju dobre djelotvornosti jer daju vrijednost veću od 8. Uzorci koji su sušeni infracrvenim zračenjem, uz moćenje ili bez moćenja, već prvi dan mjerenja pokazuju vrijednost impedancije koja pripada kategoriji izvrsne djelotvornosti jer daju vrijednost veću od 9. Atmosferski sušen premaz već drugi dan mjerenja daje vrijednost impedancije koja ukazuje na izvrsnu djelotvornost premaza. Razlika impedancije se smanjuje što govori da se barijerna svojstva atmosferski sušenih premaza približavaju onima sušenim infracrvenim zračenjem.



Slika 5.5 Grafički prikaz rezultata EIS metode prva tri dana za premaz Hempaprime Multi 500

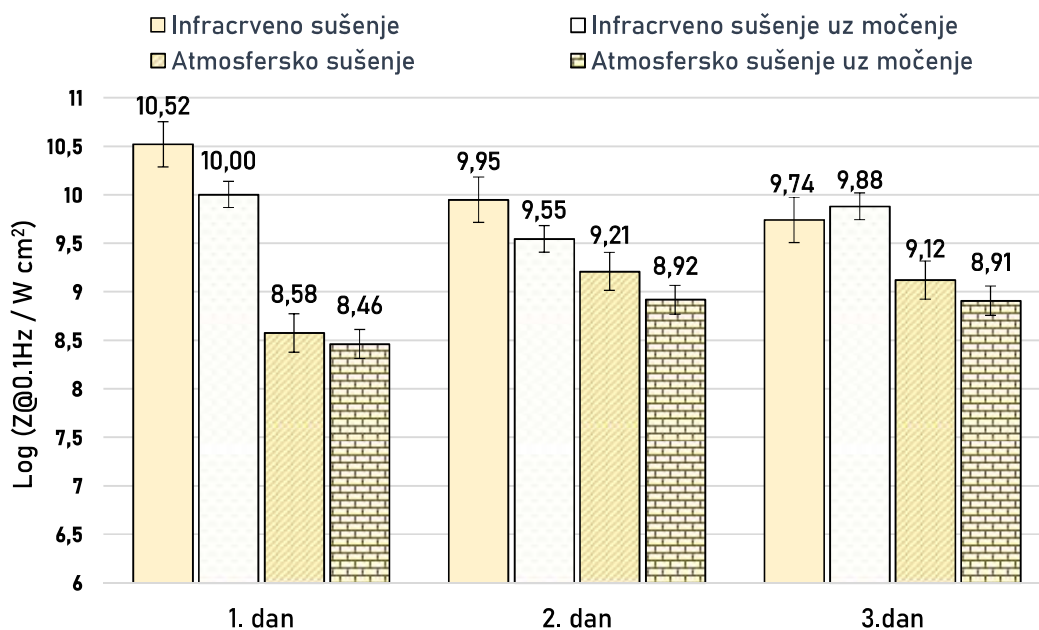
Na slici 5.6 dana je usporedba srednje vrijednosti prva tri dana mjerenja za premaz Hempaprime Multi 500. Vidljivo je da premazi osušeni infracrvenim

zračenjem daju veće vrijednosti impedancije i na samom početku ispitivanja. Moćenje uzoraka u početku ima veći utjecaj na impedanciju atmosferski sušenog premaza.



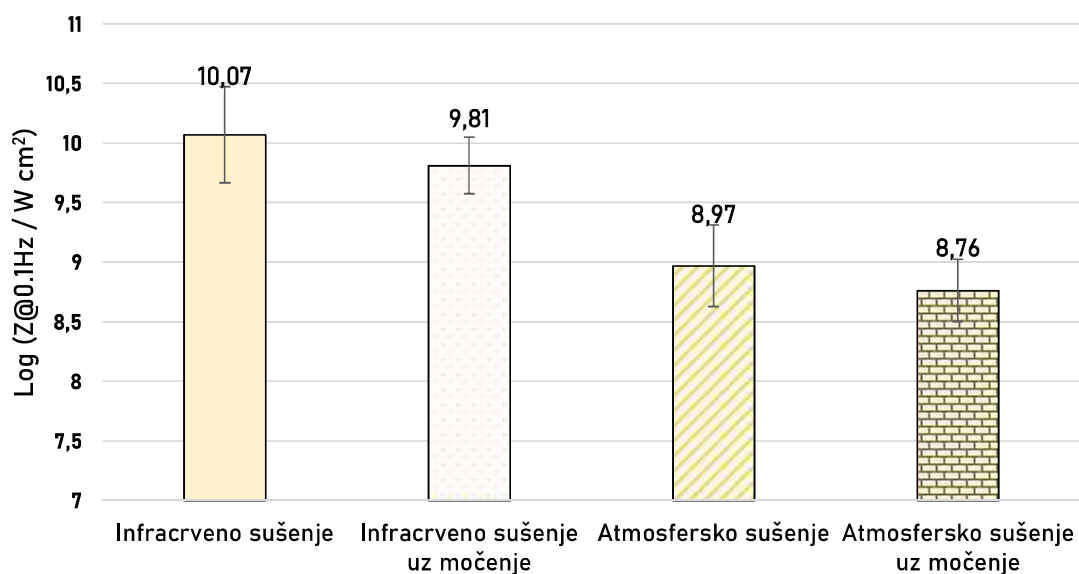
Slika 5.6 Grafički prikaz srednjih vrijednosti rezultata EIS metode prva tri dana za prethodno močen premaz Hempaprima Multi 500

Na slici 5.7, radi usporedbe, prikazani su EIS rezultati prva tri dana za premaz Hempadur Mastic 4588W. Najbolje rezultate u prva tri dana daje premaz osušen infracrvenim zračenjem bez prethodnog moćenja, a najgore rezultate daje atmosferski sušen premaz koji je prethodno močen. Oba uzorka koji su moćeni pokazuju manje vrijednosti impedancije od onih koji nisu moćeni, ali ipak daju rezultate koji spadaju u kategoriju dobre djelotvornosti jer daju vrijednost veću od 8. Uzorci koji su osušeni infracrvenim zračenjem već prvi dan mjerenja pokazuju vrijednost impedancije koja pripada kategoriji premaza izvrsne djelotvornosti. Atmosferski sušen premaz već drugi dan mjerenja daje vrijednost impedancije koja ukazuje na izvrsnu djelotvornost premaza. Razlika impedancije se smanjuje što govori da se barijerna svojstva atmosferski sušenih premaza približavaju onima sušenim infracrvenim zračenjem.



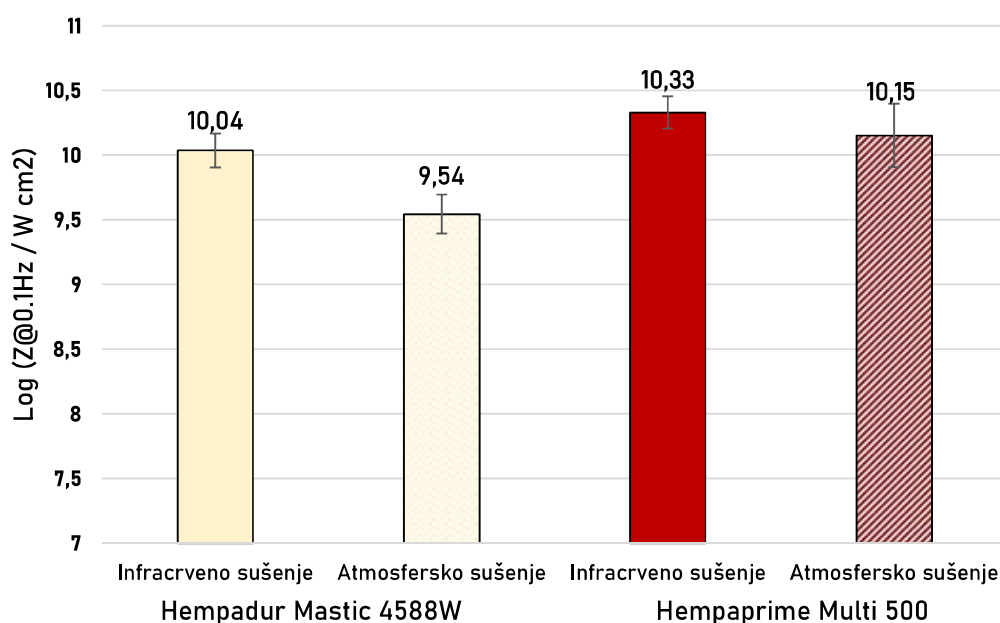
Slika 5.7 Grafički prikaz srednje vrijednosti rezultata EIS metode prva tri dana za premaz Hempadur Mastic 4588W

Na slici 5.8 dana je usporedba srednje vrijednosti prva tri dana mjerenja za premaz Hempadur Mastic 4588W. Vidljivo je da je premazi osušeni infracrvenim zračenjem daju veće vrijednosti impedancije i na samom početku ispitivanja. Močenje uzoraka u početku ima veću utjecaj na impedanciju premaza sušenog infracrvenim zračenjem.



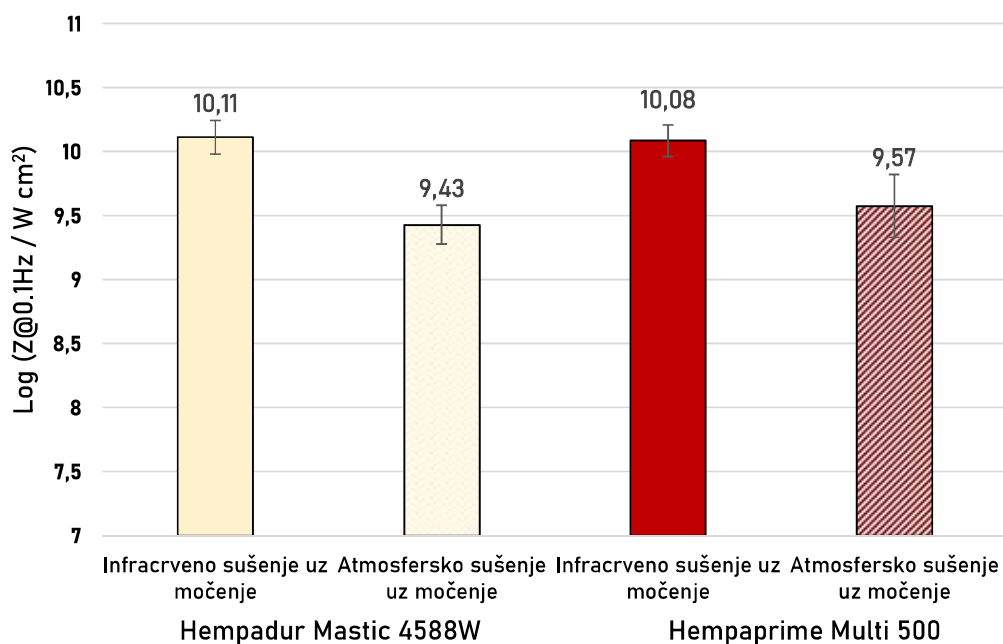
Slika 5.8 Grafički prikaz srednje vrijednosti rezultata EIS metode prva tri dana za prehodno močen premaz Hempadur Mastic 4588W

Na slici 5.9 dana je usporedba srednje vrijednosti impedancije obje vrste premaza za 11., 17. i 23. dan mjerenja. Oba premaza sušena infracrvenim zračenjem daju veće vrijednosti impedancije nego atmosferski sušeni premazi. Infracrveno zračenje povećava vrijednost impedancije Hempadur Mastic 4588W premaza za 5,2 % te 1,8 % za Hempaprime Multi 500 premaz. Sve vrijednosti impedancije pripadaju kategoriji izvrsne djelotvornosti premaza.



Slika 5.9 Grafički prikaz srednje vrijednosti EIS rezultata 11., 17. i 23. dana Hempadur Mastic 4588W i Hempaprime Multi 500 premaza

Na slici 5.10 dana je usporedba srednje vrijednosti impedancije obje vrste premaza uz prethodno močenje za 11., 17. i 23. dan mjerenja. Oba premaza sušena infracrvenim zračenjem daju veće vrijednosti impedancije nego atmosferski sušeni premazi. Infracrveno zračenje povećava vrijednost impedancije močenog Hempadur Mastic 4588W premaza za 7,2 % te 5,3 % za moćeni Hempaprime Multi 500 premaz. Infracrveno zračenje uzrokuje veće povećanje impedancije za moćene premaze nego za one koji nisu moćeni. Sve vrijednosti impedancije pripadaju kategoriji izvrsne djelotvornosti premaza.



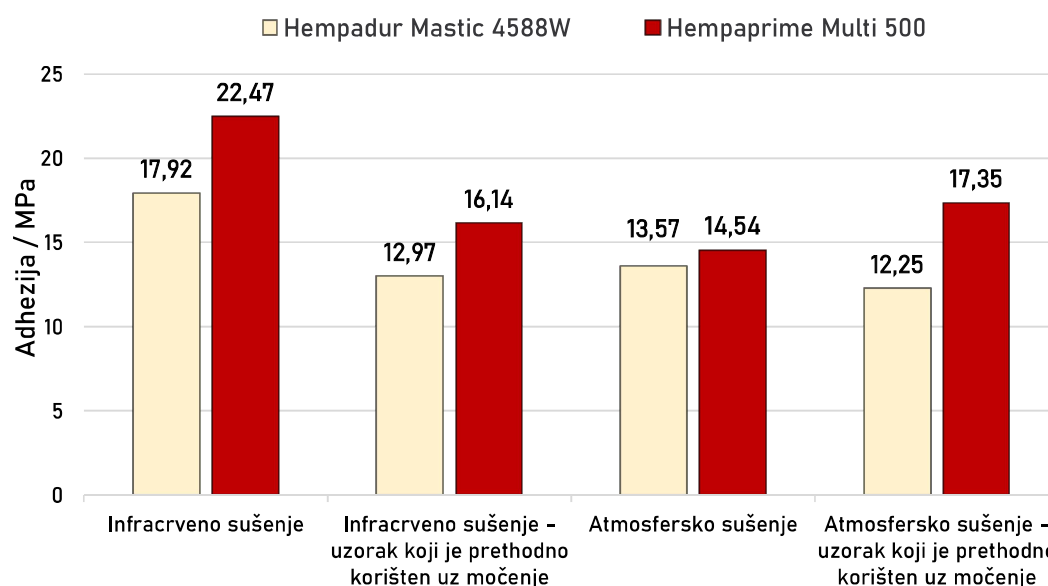
Slika 5.10 Grafički prikaz srednje vrijednosti EIS rezultata 11., 17. i 23. dan Hempadur Mastic 4588W i Hempaprime Multi 500 premaza uz prethodno močenje

Općenito, sušenje premaza na bazi vode je kompleksan proces kontroliran difuzijom molekula gdje prvo dolazi do ispravanja vode i sporednih otapala, a zatim do kemijske reakcije i umrežavanja reaktanata. Nakon nanošenja premaza kreće sušenje pri čemu dolazi do povezivanja čestica premaza čime se stvara homogeni polimerni film. Na stvaranje filma utječe veličina čestica, temperatura i relativna vlažnost, vrsta reaktanata i otapala. Kad se radi o dvokomponentnim epoksidnim premazima na bazi vode, povezivanje čestica je kompliciranije zbog dugotrajne reakcije epoksida i utvrđivača. Tada očvršćivanje premaza ovisi o vremenu miješanja i nanošenja, kinetici reakcije, vrsti epoksida i utvrđivača te brzini difuzije utvrđivača. Do homogeno umrežene strukture premaza uglavnom dovode niža viskoznost i reaktivnost epoksida i utvrđivača [15].

Na slici 4.7 vidljivo je da infracrveno sušen Hempaprime Multi 500 premaz održava vrijednost impedancije otprilike konstantnom, a kod atmosferski osušenog premaza impedancija raste do 17. dana mjerenja. S obzirom da je zadnji dan mjerenja bila povećana vlaga u laboratoriju jasno je da uvjeti rada utječu na rezultate EIS metode. Iz rezultata za uzorak koji je močen, na slici 4.8, može se

zaključiti da dolazi do djelomičnog prodiranja vode u premaz prilikom svakog mjerenja što uzrokuje manju impedanciju. Na slici 4.9 vidljivo je da infracrveno sušen Hempadur Mastic 4588W premaz održava vrijednost impedancije otprilike konstantnom, a kod atmosferski osušenog premaza impedancija raste do zadnjeg mjerenja. Iz rezultata za uzorak koji je močen, na slici 4.10, može se zaključiti da na impedanciju infracrveno sušenog premaza močenje ima mali utjecaj, a na atmosferski sušen premaz ima veliki utjecaj, ali samo do 11. dana sušenja. Takvi rezultati potvrđuju DSC i FTIR rezultate koji govore da reakcija nije 100 % gotova, a osim toga realni premazi uvijek imaju greške u strukturi te su prisutna područja slabijeg umrežavanja [13]. Ovisnost impedancije premaza o sastavu, vremenu i načinu sušenja potvrđuje pretpostavku o utjecaju Warburgova elementa difuzije [15].

Na slici 5.11 nalaze se prosječne ili jedine izmjerene vrijednosti adhezije za premaze Hempadur Mastic 4588W i Hempaprime Multi 500.



Slika 5.11 Usporedba prionjivosti za premaz Hempadur Mastic 4588W i Hempaprime Multi 500

Najveća adhezija izmjerena je za premaze osušene infracrvenim zračenjem. Za premaz Hempaprime Multi 500 adhezija je veća za čak 54,5 % kad se suši infracrvenim zračenjem nego kad se suši atmosferski, a u slučaju Hempadur Mastic

4588W premaza ta vrijednost iznosi 38,2 %. Može se zaključiti da infracrveno zračenje pokazuje pozitivan utjecaj na adheziju premaza. Uzorci oba premaza sušeni infracrvenim zračenjem koji su bili moćeni u prethodnim eksperimentima pokazuju manje vrijednosti adhezije nego oni koji nisu bili moćeni.

Diferencijalna pretražna kalorimetrija pokazala nam je da infracrveno zračenje povećava/smanjuje staklište premaza što znači da je promijenjena struktura premaza i stupanj polimerizacije/očvršćivanja. Rezultati spektroskopije u infracrvenom području potvrdili su različitu strukturu premaza koji su atmosferski sušeni i onih koji su sušeni infracrvenim zračenjem. Pull-off testom pokazano je da tako drugačije dobivena struktura premaza dovodi do veće adhezije na metalnu podlogu što povećava zaštitu od korozije. Rezultatima elektrokemijske impedancijske spektroskopije pokazano je da infracrveno zračenje doista povećava zaštitu od korozije što se očituje u izmjerenim većim vrijednostima impedancije.

Mjerenje impedancije s ReCorr QCQ uređajem je jednostavan postupak ispitivanja djelotvornosti premaza. Određivanje osušenosti/polimerizacije ili kontinuirano praćenje ponašanja u uvjetima eksploatacije pomoću ReCorr QCQ uređaja može biti poprilično praktično uz podešavanje parametara uvjetima mjerenja i s obzirom na vrstu premaza.

6. ZAKLJUČAK

Uspoređivanjem rezultata atmosferskog sušenja i infracrvenog zračenja za Hempaprime Multi 500 premaz zaključuje se da infracrveno zračenje:

- I. smanjuje staklište, odnosno smanjuje stupanj polimerizacije/očvršćivanja te utječe na strukturu gotovog premaza,
- II. povećava impedanciju te omogućava postizanje izvrsne djelotvornosti premaza već prvi dan nanošenja,
- III. povećava adheziju premaza.

Uspoređivanjem rezultata atmosferskog sušenja i infracrveno zračenja za Hempadur Mastic 4588W premaz zaključuje da infracrveno zračenje:

- I. povećava staklište, odnosno povećava stupanj polimerizacije/očvršćivanja premaza te utječe na strukturu gotovog premaza,
- II. povećava impedanciju te omogućava postizanje izvrsne djelotvornosti premaza već prvi dan nanošenja,
- III. povećava adheziju premaza.

Korištenje infracrvenog zračenja umjesto uobičajenog atmosferskog sušenja premaza daje dobre rezultate te ima veliki potencijal za uporabu u industriji. Vrijeme sušenja značajno se smanjuje, djelotvornost premaza se povećava, a ne zahtjeva skupe instalacije. Unatoč raznim prednostima, potrebno je detaljno istražiti utjecaj infracrvenog zračenja na pojedini premaz zbog razlika u strukturi koje dovode do različite apsorpcije zračenja zbog čega se mogu javiti greške. Osim toga, potrebno je provjeriti daje li bolje rezultate sušenje u dvije zone, gdje prva zona postiže temperaturu isparavanja otapala, a druga temperaturu polimerizacije/očvršćivanja premaza. Mjerenje impedancije s ReCorr QCQ uređajem je jednostavan postupak ispitivanja djelotvornosti premaza. Određivanje stupnja osušenosti/polimerizacije ili kontinuirano praćenje ponašanja u uvjetima eksploatacije pomoću ReCorr QCQ uređaja pokazalo se brzim i praktičnim.

7. POPIS SIMBOLA

C_c – kapacitet premaza, F

E – potencijal, V

$-E_{dc}$ – potencijal podloge, mV

ΔH – entalpija, J/g

I – struja, A

R – električni otpor, Ω

R_{po} – otpor prijelazu naboja kroz pore, Ω

t – vrijeme, s

T_g – staklište, $^{\circ}\text{C}$

Z – impedancija, Ω

Z_{re} – realna komponenta impedancije, Ω

Z_{im} – imaginarna komponenta impedancija, Ω

W_{corr} – Warburgov element za koroziju, Ω

W_b – Warburgov element za difuziju, Ω

ω – kružna frekvencija, rad s^{-1}

Φ –fazni kut, $^{\circ}$

8. LITERATURA:

- [1] Schweitzer P. A., Corrosion of linings & coatings: cathodic and inhibitor protection and corrosion monitoring, CRC press, 2006.
- [2] Pradhan, S., Pandey, P., Mohanty, S., Nayak, S. K., Insight on the chemistry of epoxy and its curing for coating applications: a detailed investigation and future perspectives, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 55.8 (2016) 862-877.
- [3] Genty, S., Tingaut, P., Aufray, M. Fast polymerization at low temperature of an infrared radiation cured epoxy-amine adhesive, Thermochemica Acta, 666 (2018) 27-35.
- [4] 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.
- [5] Makhlof A. S. H., Handbook of smart coatings for materials protection, Elsevier, 2014.
- [6] Pedefferri P., Ormellesse M., Corrosion science and engineering, Switzerland: Springer, 2018.
- [7] Schweitzer P. A., Fundamentals of corrosion. CRC press, 2010.
- [8] Lee A., Basic Lighting for Electricians: Level 1, 2021.
- [9] Belhamra, A., Diabi, R., Moussaoui, A., Technology and applications of infrared heating in the industrial area, Journal of Engineering and Applied Sciences, 2.7 (2007), 1183-1187.
- [10] Mabbett, I., Elvins, J., Gowenlock, C., Jones, P., & Worsley, D., Effects of highly absorbing pigments on near infrared cured polyester/melamine coil coatings, Progress in Organic Coatings, 76.9 (2013), 1184-1190.
- [11] URL: <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/0a6df55b-b55f-427c-8ce1-047430554dee/iso-20473-2007> (pristup 6. svibnja 2022.)

- [12] Saleem, M. A., Carbon nanomaterial-based interconnects, integrated capacitors and supercapacitors, Sweden, Chalmers Tekniska Hogskola, 2017.
- [13] Lasia A., Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, Springer, 2014
- [14] Kelly R. G. et al., Electrochemical techniques in corrosion science and engineering, CRC Press, 2002.
- [15] Končan Volmajer, N., Steinbücher, M., Berce, P., Venturini, P., Gaberšček, M., Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of Waterborne Epoxy Coating Film Formation, *Coatings*, 9.4(2019), 254.
- [16] 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.
- [17] Gabbott P., Principles and applications of thermal analysis, John Wiley & Sons, 2008.
- [18] Kok, H. E., Lau, K. T., Rosli, N. H., DSC Assessment on Curing Degree of Micron-scaled Adhesive Layer in Lamination-pressed Flexible Printed Circuit Panels, *Journal of Mechanical Engineering (JMechE)*, 18.3(2021), 131-145.
- [19] Mafi, R., Mirabedini, S. M., Attar, M. M., Moradian, S., Cure characterization of epoxy and polyester clear powder coatings using Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA), *Progress in Organic Coatings*, 54.3(2005), 164-169.
- [20] Smith B. C., Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, 2. izdanje, CRC Press, 2011.
- [21] Wade J. L. i Simek J. W., Organic Chemistry, 8. izdanje, Pearson Education, 2017.
- [22] González, M. G., Cabanelas, J. C., Baselga, J., Applications of FTIR on epoxy resins-identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake, *Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology*, 2 (2012), 261-284.

- [23] Sawicz-Kryniger, K., Niezgoda, P., Stalmach, P., Starzak, K., Wysocka, A., Świergosz, T., Popielarz, R., Performance of FPT, FTIR and DSC methods in cure monitoring of epoxy resins, *European Polymer Journal*, 162 (2022), 110933.
- [24] Weibiao, Q., Bingfan, L., Zhangyang, K., Differential scanning calorimetry and electrochemical tests for the analysis of delamination of 3PE coatings, *International Journal of Electrochemical Science*, 14 (2019), 7389-7400.
- [25] Fletcher, J. F., Barnes, D. J., Pull-off adhesion testing of coatings–improve your technique, Report the Company Elcometer Limited, 2017.
- [26] Michel, M., Ferrier, E., Effect of curing temperature conditions on glass transition temperature values of epoxy polymer used for wet lay-up applications. *Construction and Building Materials*, 231 (2020), 117206.
- [27] Abenojar, J., Enciso, B., Pantoja, M., Velasco, F., Martínez, M. A., Thermal characterization and diffusivity of two mono-component epoxies for transformer insulation, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 103 (2020), 102726.
- [28] URL: <https://www.recorrtech.com/qcq-device/> (pristup 1. kolovoza 2022.)