

Impedancijsko ispitivanje zaštitnih svojstava viskoelastične prevlake na čeliku novom ćelijom s elektrolitskom pastom

Korda, Karla

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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:149:892264>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-25**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Karla Korda

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, veljača 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Karla Korda

**Impedancijsko ispitivanje zaštitnih svojstava viskoelastične prevlake
na čeliku novom čelijom s elektrolitskom pastom**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Sanja Martinez

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. prof. dr. sc. Sanja Martinez, FKIT
2. prof. dr. sc. Jozefina Katić, FKIT
3. doc. dr. sc. Iva Movre Šapić, FKIT

Zagreb, veljača 2024.

Iznimno se zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Sanji Martinez na velikoj pomoći i strpljenju prilikom izrade ovog rada.

Također zahvaljujem se svim svojim bližnjima koji su mi bili velika podrška tijekom studiranja i bez kojih ovo ne bi bilo moguće.

SAŽETAK

Impedancijsko ispitivanje zaštitnih svojstava viskoelastične prevlake na čeliku novom ćelijom s elektrolitskom pastom

U okviru ovog rada bilo je potrebno ispitati zaštitna svojstva komercijalne viskoelastične prevlake na osnovi poliizobutilena nanese na površinu čelika. Metoda korištena za ispitivanje je elektrokemijska impedancijska spektroskopija, primjenom ReCorr® QCQ uređaja. Uz jednostavnost nanošenja i ekološku prihvatljivosti prevlake, impedancijska ispitivanja provedena na neoštećenom uzorku ukazuju na izvrsna zaštitna svojstva prevlake. U svrhu ispitivanja zaštitnih svojstava prevlake u neidealnim uvjetima, uzorak je mehanički oštećen, a impedancijski ispitivanja su pokazala da prevlaka na neoštećenim dijelovima i dalje pruža izvrsnu zaštitu od korozije. Nadalje, impedancijska mjerenja su provedena na mehanički oštećenom uzorku koji je prethodno izložen uvjetima 100 %-tne vlažnosti te na uzorku koji je izložen 3,5 %-tnoj otopini NaCl. Rezultati ispitivanja ukazali su na to da prevlaka ima loša zaštitna svojstva u prisustvu mehaničkih oštećenja koja prodiru do površine čelika, ali pokazuje izvrsna zaštitna svojstva pri mehaničkim oštećenjima koja ne prodiru do površine čelika. Osim toga, bilo je potrebno odrediti vodoupojnost prevlake upotrebom rezultata impedancijskih mjerenja nakon izlaganja uzorka vlažnim i slanim uvjetima te dobivene rezultate usporediti s rezultatima iz literature. Iz rezultata je vidljivo da prevlaka pokazuje veću vodoupojnost pri izlaganju vlažnim uvjetima nego pri izlaganju slanim uvjetima. Primjena EIS metode korištenjem ReCorr® QCQ uređaja pokazala se kao jednostavna i praktična metoda za ispitivanje zaštitnih svojstava viskoelastične prevlake. Također omogućava potvrdu značaja okolišnih uvjeta i vrste oštećenja za zaštitna svojstva prevlake.

Ključne riječi: viskoelastična prevlaka, EIS, vodoupojnost, mehaničko oštećenje

SUMMARY

Assesment of protective properties of viscoelastic coating on steel by the novel paste electrolyte cell

The task of this paper was to test the protective properties of commercial polyisobutylene-based viscoelastic coating applied to the steel surface. The method used for testing is electrochemical impedance spectroscopy, using the ReCorr® QCQ device. In addition to easy application and environmental acceptability of the coating, impedance tests performed on undamaged sample indicate excellent protective properties of the coating. In order to examine the protective properties of the coating under non-ideal conditions, the sample was mechanically damaged, and impedance results showed that the coating on undamaged parts still provides excellent protection against corrosion. Furthermore, impedance measurements were performed on a mechanically damaged sample that was previously exposed to conditions of 100 % humidity and on a sample that was exposed to a 3,5 % NaCl solution. Test results indicated that the coating has poor protective properties in the presence of mechanical damage that penetrates to the steel surface, but shows excellent protective properties in the presence of mechanical damage that does not penetrate to the steel surface. Also it was necessary to determine the water uptake of the coating using the results of impedance measurements after exposing the sample to humid and salt conditions, and to compare the obtained results with the results from the literature. It is evident from the results that the coating shows higher water uptake when exposed to humid conditions than when exposed to salt conditions. The application of the EIS method using the ReCorr® QCQ device proved to be a simple and practical method for testing the protective properties of the viscoelastic coating. It also enables confirmation of the importance of environmental conditions and the type of damage for the protective properties of the coating.

Key words: viscoelastic coating, EIS, water uptake, mechanical damage

Sadržaj

| | |
|---|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. OPĆI DIO | 3 |
| 2.1 Viskoelastične prevlake..... | 3 |
| 2.2 Svojstva viskoelastičnih prevlaka na bazi poliizobutilena | 3 |
| 2.3 Primjena prevlaka na bazi poliizobutilena na terenu | 4 |
| 2.4 Ispitivanje kvalitete viskoelastičnih prevlaka | 5 |
| 2.4.1 EIS testiranje prevlaka | 5 |
| 2.5 Primjer usporedbenog ocjenjivanja zaštitnih sustava s viskoelastičnom temeljnom prevlakom..... | 8 |
| 2.5.1 Niskofrekventna impedancija i vodoupojnost premaza..... | 9 |
| 2.5.2 Testiranje adhezije nakon uranjanja u vruću vodu | 11 |
| 2.5.3 Testiranje katodnog odljepljivanja | 12 |
| 2.5.4 Testiranje na mehanički oštećenim uzorcima | 13 |
| 2.6 Primjer impedancijskog ispitivanja djelotvornosti viskoelastične prevlake u korozivnom tlu | 14 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 18 |
| 3.1 Priprema uzorka..... | 18 |
| 3.2 Testiranje uzorka..... | 19 |
| 3.2.1 Impedancijsko ispitivanje neoštećenog uzorka | 19 |
| 3.2.2 Impedancijsko ispitivanje mehanički oštećenog uzorka..... | 20 |
| 3.2.3 Izlaganje vlažnim uvjetima | 24 |
| 3.2.4 Izlaganje slanim uvjetima | 25 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 26 |
| 4.1 Rezultati impedancijskog ispitivanja neoštećenog uzorka..... | 26 |
| 4.2 Rezultati impedancijskog ispitivanja mehanički oštećenog uzorka..... | 27 |
| 4.3 Rezultati impedancijskog ispitivanja mehanički oštećenog uzorka nakon izlaganja vlažnim uvjetima..... | 28 |
| 4.4 Rezultati impedancijskog ispitivanja mehanički oštećenog uzorka nakon izlaganja slanim uvjetima..... | 30 |
| 4.5 Rezultati vodoupojnosti prevlake | 32 |
| 4.6 Usporedba rezultata..... | 33 |
| 5. ZAKLJUČAK | 38 |
| 6. LITERATURA | 39 |
| 7. ŽIVOTOPIS | 41 |

1. UVOD

Korozija je trošenje materijala zbog kemijskih reakcija, uglavnom oksidacije. Javlja se na površini materijala, najčešće metala u kontaktu s plinom ili tekućinom, a koroziju ubrzavaju visoke temperature te kiseline i soli. Proizvodi korozije ostaju na površini i štite ju, a uklanjanjem površina ponovno postaje izložena korozivnom mediju te se nastavlja. Neki materijali prirodno su otporni na koroziju dok je većinu potrebno zaštititi prikladnim metodama zaštite [1]

Zaštita od korozije ključan je dio upravljanja materijalima u inženjerskom kontekstu. Bez odgovarajućih zaštitnih mjera dolazi do ugrožavanja dugovječnosti i pouzdanosti materijala koji se koriste u raznim industrijama kao što su građevinska, zrakoplovna, automobilska i naftna. Korozija se manifestira na različite načine koji mogu utjecati na estetiku, strukturnu cjelovitost i funkcionalnost. Osim toga korozija može predstavljati veliku opasnost koja može imati i katastrofalne posljedice, stoga je nužno primijeniti odgovarajuće mjere zaštite od korozije. [2]

Tehnike zaštite od korozije dijele se na pasivne, aktivne i hibridne tehnike. Pasivne tehnike uključuju premaze, obloge, barijere, dizajn materijala, električnu izolaciju i inhibitore. S druge strane aktivne tehnike uključuju primjenu žrtvujućih anoda ili katodnu zaštitu pod utjecajem struje. Aktivne i pasivne tehnike često se kombiniraju kako bi se osigurao sveobuhvatniji sustav zaštite od korozije. [3]

Organski premazi i prevlake najčešći su način zaštite metalnih materijala od korozije i od posebne su važnosti u transportu i infrastrukturi. Zaštitni organski premazi složeni su proizvodni koji se sastoje od raznih diskontinuiranih čvrstih funkcionalnih aditiva, poznatih kao pigmenti koji se nalaze unutar kontinuirane polimerne faze poznate kao vezivo. Općenito se smatra da organski premazi funkcioniraju na način da stvaraju barijeru između podloge i korozivnog okoliša pružajući visoku otpornost na kretanje iona. Dobra izvedba premaza značajno ovisi i o prijanjanju premaza na podlozi. [4]

Pomorska industrija, industrija nafte i plina, elektroindustrija kao i mnoge druge primjenjuju multifunkcionalne polimerne prevlake s ciljem sprečavanja korozije i osiguranja dužeg vijeka trajanja metalnih konstrukcija.

Antikorozivne prevlake uobičajeno zahtijevaju detaljnu pripremu površine što je nepraktično za određene primjene, stoga su se razvijaju nove nekonvencionalne prevlake koje se vrlo jednostavno postavljaju, štite od ekstremnih okolišnih uvjeta, zahtijevaju minimalnu pripremu površine te imaju dugi vijek trajanja. [5]

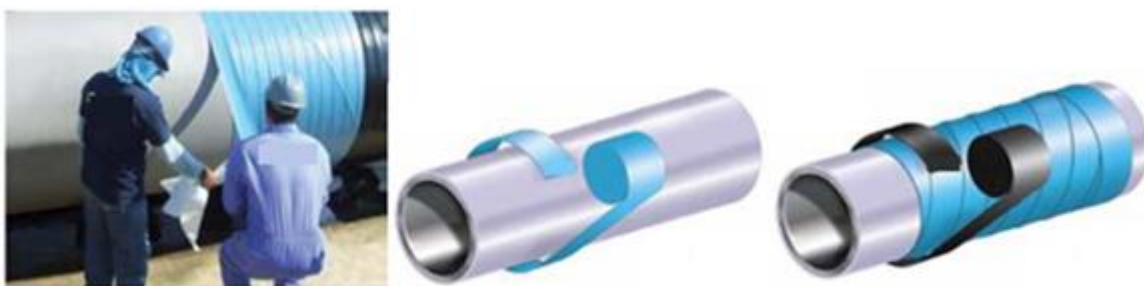
Kako bi se opisala svojstva polimernih prevlaka koriste se razne eksperimentalne tehnike koje daju informacije o propusnosti vodene pare i kisika, termalnih, mehaničkih i adhezijskih svojstava. [6] Za ispitivanje zaštitnih svojstava prevlaka u svrhu zaštite od korozije jedna od često korištenih metoda je elektrokemijska impedancijska spektroskopija.

U ovom radu ispitivana su zaštitna svojstva viskoelastične prevlake na osnovi poliizobutilena primijenjene na čeliku, upotrebom elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Ne postoji puno znanstvene literature u kojoj se ispituju barijerna svojstva takvih specifičnih prevlaka. Impedancijska ispitivanja provedena su na neoštećenom uzorku, mehanički oštećenom suhom uzorku, mehanički oštećenom uzorku izloženom vlažnim, a potom i slanim uvjetima. Iz dobivenih rezultata impedancijskih ispitivanja određena je i vodoupojnost prevlake te su rezultati uspoređeni s rezultatima iz literature.

2. OPĆI DIO

2.1 Viskoelastične prevlake

Glavna karakteristika viskoelastičnih prevlaka je trajno viskoelastično ponašanje. Drugim riječima takve prevlake će ostati u viskofluidnom stanju godinama nakon nanošenja. Zbog viskoelastičnih svojstava ovakve prevlake imaju sposobnost samozacijelivanja u slučaju manjih defekata. Kao sirovina za viskoelastične prevlake najčešće se koristi polimerizirani izobutilen (PIB), amorfni i inertan materijal koji ima jako malo utjecaja na okoliš, što znači da je ekološki prihvatljiva sirovina. PIB ima vrlo dobra antikorozijska svojstva koja su posljedica dobre adhezije između metalne podloge i prevlake. PIB se najčešće koristi kao prvi sloj (baza) na koji se stavlja dodatni sloj kao zaštita od mehaničkih oštećenja. [7] Na slici 1 prikazano je postavljanje viskoelastične prevlake na čeličnu cijev.



Slika 1. Postavljanje viskoelastične prevlake i dodatnog sloja koji štiti od mehaničkih oštećenja na čeličnu cijev [5]

2.2 Svojstva viskoelastičnih prevlaka na bazi poliizobutilena

Najčešći problemi s današnjim sustavima za zaštitu od korozije su mehanička oštećenja, puknuća, loše nanošenje zaštite, osmoza i problem mikrobiološke korozije. Viskoelastični materijali pokazuju prikladna intrinzična svojstva kojim se uklanjaju navedeni nedostaci klasičnih polimernih premaza.

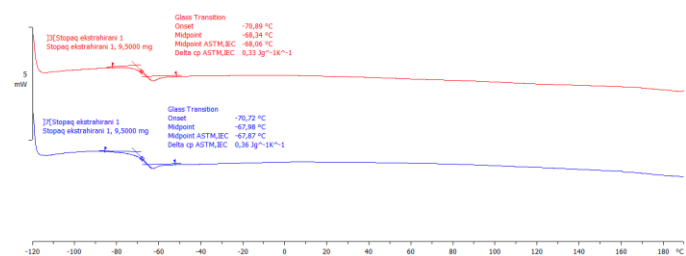
PIB se javlja u formi dugih lanaca koji ne mogu biti unakrsno povezani te takva struktura pokazuje zanimljiv efekt hladnog tečenja.

PIB će u eksploataciji ostati trajno mekan i ljepljiv, a u isto vrijeme biti će otporan na razne vremenske uvjete, kemikalije i nepropustan za vlagu, zrak i bakterije. Ova svojstva su održiva u rasponu temperatura od -45 do 120 °C. [8] Na slici 2 prikazan je izgled uzorka poliizobutilena i rezultat mjerenja diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) koji pokazuje temperaturu staklastog prijelaza blisku -65 °C, što znači da se taj materija u temperaturnom intervalu primjene nalazi u amorfnom stanju. [9]

a)



b)



Slika 2. Prikaz a) uzorka poliizobutilena i b) i tipični rezultat DSC ispitivanja. [9]

Viskoelastične često se primjenjuju površina nepravilnih oblika kao što su pribornice na cijevima, u području obodnih zavara ili kod prekrivanja oštećenih prevlaka [7]. Prilikom mehaničkog uklanjanju prevlake sa podloge PIB će ostati u obliku tankog filma na površini na kojoj je bio nanesen i dalje dajući određeni stupanj zaštite. [8]

2.3 Primjena prevlaka na bazi poliizobutilena na terenu

Viskoelastične prevlake imaju sposobnost trenutnog vezanja za površinu bez potrebe za detaljnom pripremom površine. Priprema površine za nanošenje PIB prevlaka je vrlo jednostavna. Najvažnije je osigurati čistu i suhu površinu. Snažna adhezija ostaje trajna i počinje trenutno bez prisustva kemijske reakcije. Viskoelastična ljepljiva smjesa koja čini prevlaku može prodirati u uska udubljenja i pore, što povećava kontaktnu površinu prevlake i metala. Prevlake su amorfne i inertne, stoga i nakon postavljanja zadržavaju svoje svojstvo vlaženja površine.

Viskoelastične prevlake ne zahtijevaju prethodna zagrijavanja metalne površine i protjecanje vremena do stvrdnjavanja prevlake što skraćuje vrijeme nanošenja zaštitne prevlake na površinu. Nakon nanošenja ovakvog zaštitnog sustava nije potrebno čekati prije upotrebe za razliku od tekućih prevlaka.

Također, netoksičnost materijala je svojstvo koje privlači pozornost posebno za uporabu na terenu. Prevlake su otporne na vodu i ne sadrže nikakve hlapljive organske spojeve (VOC), što ukazuje na jednostavnost i sigurnost pri postavljanju ovakvih zaštitnih sustava. U usporedbi s klasičnim polimernim premazima, ove prevlake ne zahtijevaju nikakvu tešku opremu za nanošenje niti značajne specifične vještine, a obučavanje radnika je vrlo jednostavno. To dovodi do smanjivanja troškova radne snage i opreme. [8]

2.4 Ispitivanje kvalitete viskoelastičnih prevlaka

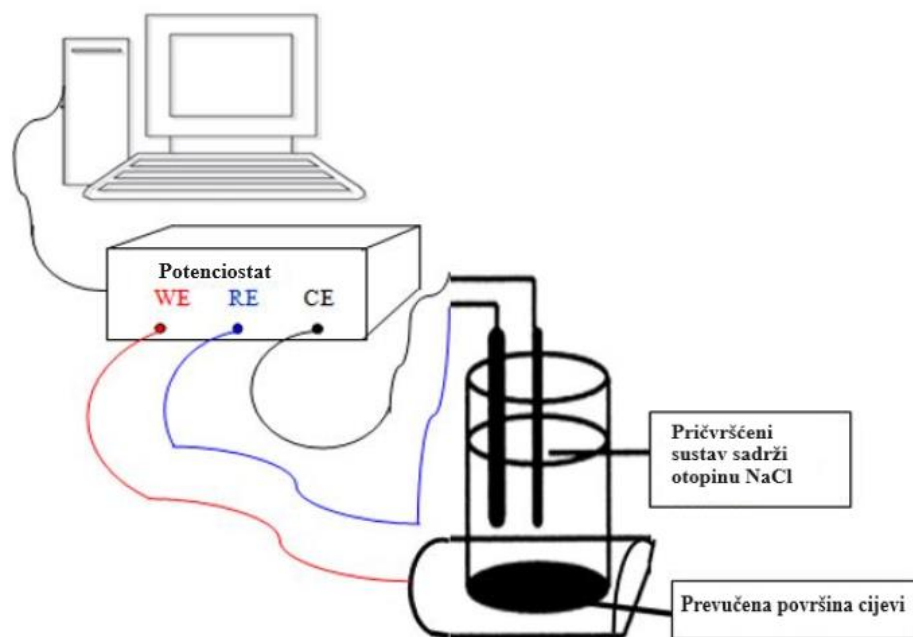
Ispitivanje viskoelastičnih prevlaka provodi se nanošenjem prevlake na različite podloge, od glatkih do pjeskarenih. Također, prevlaka se nanosi na ravne, ali i na zakrivljene segmente kako bi se vjerodostojno ispitala funkcionalnost prevlake. Metode ispitivanja uključuju ispitivanje prijanjanja pri sobnoj temperaturi, određivanje nekristaliničnosti, uranjanje u vruću vodu i toplinsko starenje te otpornost na udarce. Također, provode se i nestandardna ispitivanja poput uranjanja u slanu vodu i ostalih metoda kojima se simuliraju okolišni uvjeti kojima bi prevlaka mogla biti izložena. [5] Za ispitivanje se primjenjuju i elektrokemijske polarizacijske metode i elektrokemijska impedancijska spektroskopija.

2.4.1 EIS testiranje prevlaka

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) često se koristi za procjenjivanje zaštitnih svojstava prevlaka za zaštitu od korozije. Neki od elektrokemijskih elemenata poput otpora barijere, kapaciteta barijere, otpora prijenosu naboja i kapaciteta dvosloja mogu biti određeni pomoću EIS mjerenja. EIS metoda koristi stalni potencijal uz primjenu izmjenične struje pri različitim frekvencijama. [10]

EIS pruža kvantitativne informacije o električnim i elektrokemijskim svojstvima barijera ili degradaciji prevlaka. [11] Ključna prednost ove metode je sposobnost pružanja informacija o dugoročnoj djelotvornosti prevlaka. [12]

Za EIS ispitivanje se najčešće koristi troelektrodni sustav u kojem prevučena metalna površina čini radnu elektrodu, grafitna šipka protuelektrodu, a zasićena kalomel elektroda referentnu elektrodu. Ispitivanje se najčešće provodi u otopini natrijevog klorida (3,5%). [13] Na slici 3 shematski je prikazan sustav za elektrokemijsko ispitivanje prevlaka.



Slika 3. Shematski dijagram EIS testiranja [13]

Na slici 4 prikazano je ispitivanje viskoelastične prevlake metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije prema normi HRN EN ISO 16773. Mjerenja prema ovoj normi najčešće se provode u Faradayevom kavezu (slika 4a) kako bi se izbjegao utjecaj elektromagnetskih interferencija. Impedancijski spektri najčešće su dani u tzv. Bodeovom prikazu koji se sastoji od grafa ovisnosti logaritma modula impedancije o logaritmu frekvencije i faznog kuta o logaritmu frekvencije.

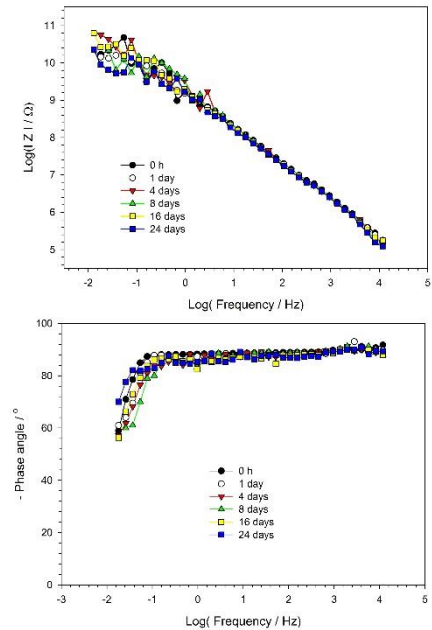
Spektri prikazani na slici 4b snimljeni za viskoelastični premaz izložen 5% NaCl-u karakteristični su za sve visokootporne premaze.

Modul impedancije mijenja se gotovo linearno s nagibom od -1 , a fazni kut blizak je vrijednosti -90° u cijelom području frekvencija osim pri najnižim frekvencijama. Ovakvo ponašanje ukazuje na dobra zaštitna svojstva ispitivanog viskoelastičnog premaza. [9]

a)



b)



Slika 4. Ispitivanje viskoelastične prevlake metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije a) prema normi HRN EN ISO 16773 i b) impedancijski spektri. [4]

Općenito se smatra da se zaštitna svojstva sustava prevlaka/metal mogu procijeniti impedancijskim mjerenjima u području niskih frekvencija, što uključuje otpor prevlake i otpor prijenosu naboja. Zaštitna svojstva biti će bolja što je veća impedancija pri niskim frekvencijama. S produljenjem vremena uranjanja modul impedancije ubrzano se smanjuje dok ne postigne plato što ukazuje na intenzivnu penetraciju elektrolita u organsku prevlaku i pretežito otporno ponašanje prevlake. [14]

Upijanje vode može se odrediti iz visokofrekventnog ponašanja prevlake. Za izračun postotka upijene vode može se primijeniti Brasher –Kingsbury formula[15]:

$$\phi = \frac{\log(C_t/C_0)}{\log \epsilon_w} * 100\% \quad (1)$$

gdje su C_0 i C_t kapaciteti suhog premaza i premaza izloženog važnosti ili vodi tijekom vremena t . ϵ_w je dielektrična konstanta vode jednaka 81. Kapacitet premaza moguće je izračunati prema jednadžbi:

$$C = \frac{1}{\omega Z} \quad (2)$$

gdje je Z modul impedancije na odabranoj frekvenciji (npr. 1000 Hz), a $\omega = 2\pi f$ je kružna frekvencija izračunata iz odabrane frekvencije f . [15]

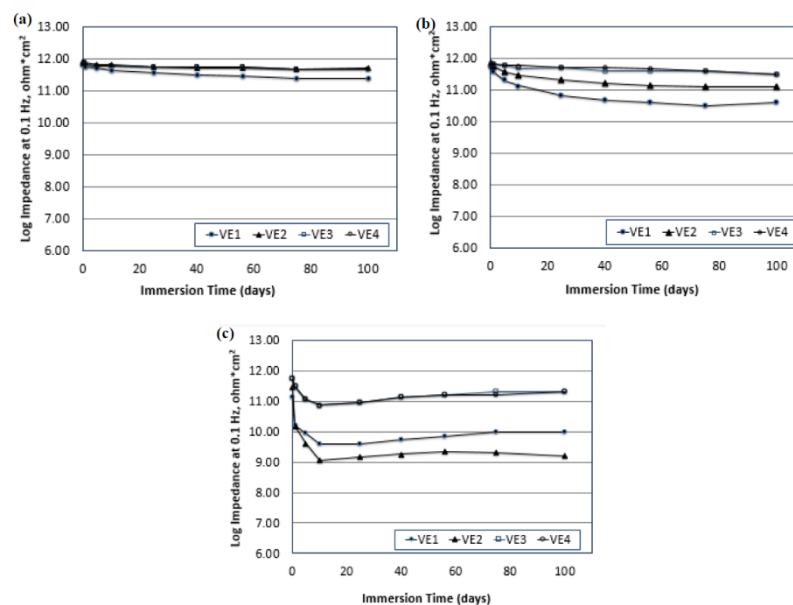
2.5 Primjer usporedbenog ocjenjivanja zaštitnih sustava s viskoelastičnom temeljnom prevlakom

Ispitivanja zaštitnih svojstava komercijalnih viskoelastičnih sustava relativno su rijetka u literaturi. Viskoelastične prevlake općenito se sastoje od dva sloja. Unutarnji temeljni sloj je viskozni elastični materijal koji osigurava zaštitu od korozije te vanjski sloj koji je najčešće kompozit polietilena (PE), polivinil klorida (PVC) ili poliuretana (PU) koji pruža sile kompresije za ubrzavanje vezivanja, podržavanje samozacjeljivanja te osiguravanje mehaničke zaštite unutarnjeg sloja. Najčešće tvrdnje proizvođača viskoelastičnih prevlaka su njihova nepropusnost za vodu, samozacjeljivanje, nisko ili nepostojeće širenje korozije ispod prevlake i vrlo dobra adhezija čime se smanjuje mogućnost odljepljivanja. H. Tsaprailis i suradnici uspoređivali su spomenuta svojstva za četiri različita zaštitna sustava s temeljnim slojem viskoelastičnog materijala označenim s VE1 do VE4. [15] Ovaj eksperiment biti će detaljno opisan zbog njegovog značenja za ispitivanje provedeno u ovom radu.

2.5.1 Niskofrekventna impedancija i vodoupojnost premaza

Osnovna funkcija organskih prevlaka je šticeenje podloge od korozije, što velikim dijelom ovisi o njihovoj kemijskoj inertnosti i nepropusnosti. Učinkovitost prevlake u velikoj mjeri ovisi o postotku upijanja vode u polimer. Pri povišenim temperaturama potaknuto je difundiranje vode kroz prevlaku sve do podloge, nakupljanje na međufaznoj površini prevlaka/podloga i potencijalni gubitak adhezije. Za periodično praćenje pada niskofrekventne impedancije i upijanja vode, H. Tsapraillis i suradnici primjenili su EIS. [15]

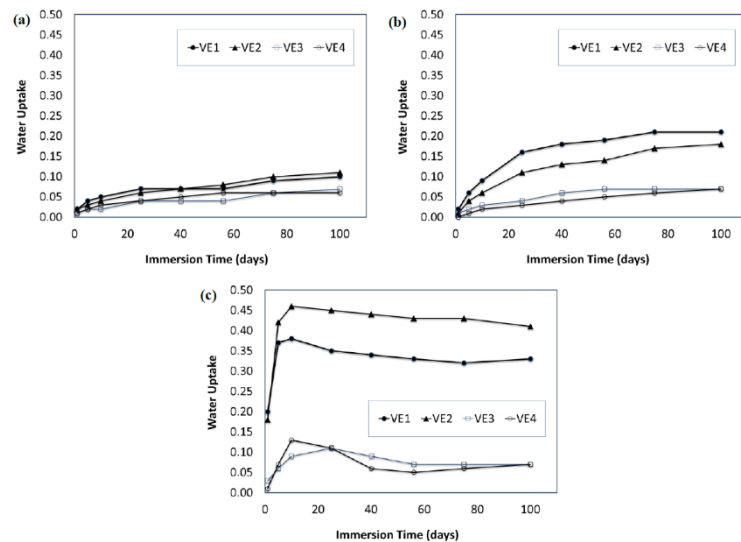
Viskoelastični temeljni sloj izrezan je u obliku pločice 100×100 mm i izravno nanesen na ravne pločice. Testiranja su provedena uranjanjem uzoraka u otopinu natrijevog klorida (3%) pri temperaturi od 4, 25 i 65 °C u periodu od 100 dana. Provedene su i modifikacije koje uzrokuju ubrzane uvjete. Za ubrzanje prodiranja vode, plastična podloga viskoelastičnog omota je probijena prije testiranja. Za karakterizaciju prodiranja vode u polimernu prevlaku korištena je nedestruktivna tehnika elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Primijenjeni troelektrodni sustav sastojao se od uzorka koji čini radnu elektrodu, grafitne protuelektrode te Ag/AgCl referentne elektrode. Impedancijski spektri snimljeni su sinusoidnom primjenom napona amplitude 10 mV u rasponu frekvencija od 100 kHz do 0,02 Hz.



Slika 5. Grafički prikaz ovisnosti otpora premaza o vremenu uranjanja pri temperaturi od 4, 25 i 65 °C [15]

Na slici 5 prikazane su vrijednosti logaritma niskofrekventne impedancije premaza pri 0.1 Hz VE1 do VE4. Barijerna svojstva sustava međusobno se razlikuju, djelotvornost barijere smanjuje se s vremenom izloženosti do neke stabilne vrijednosti i s temperaturom. Poznato je da porastom temperature molekule polimera postaju pokretnije, a slobodni volumen raste čime je moguće da polimer upije više vode i da mu se smanji impedancija. [15]

Na slici 6 prikazane su vrijednosti vodoupojnosti u postocima za sustave VE1 do VE4. Vodoupojnost pokazuje trendove suprotne impedanciji, što je u skladu s pretpostavkom da upijanje vode i temperature pogoduju provodljivosti prevlake. Uzorci VE1 i VE2 pokazuju slične promjene u količini upijane vode, te također i uzorci VE3 i VE4 pokazuju sličnosti. Pri 4 °C Uzorci VE1 i VE2 u usporedbi s uzorcima VE3 i VE4 pokazuju veću količinu upijene vode, ali razlika nije značajna.



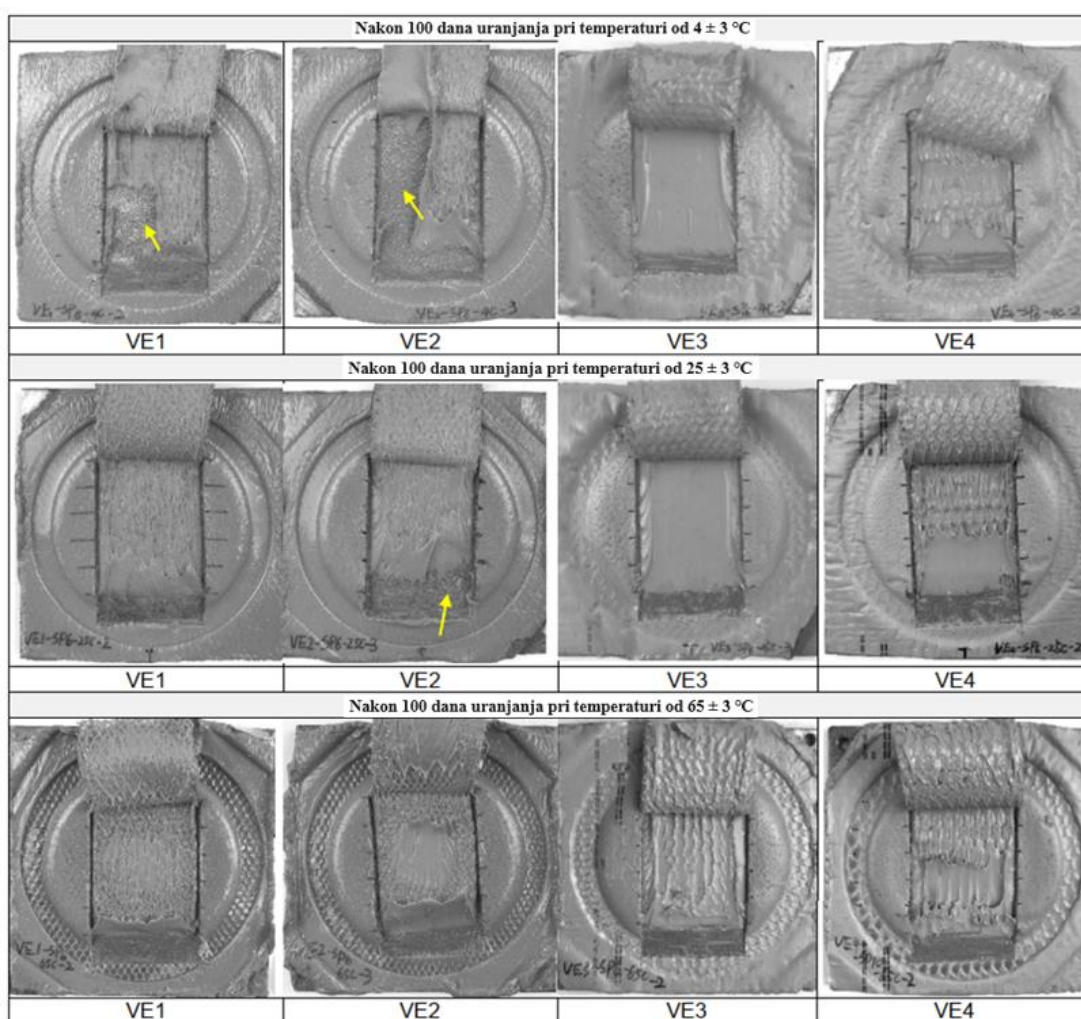
Slika 6. Grafički prikaz ovisnosti količine upijane vode o vremenu uranjanja pri temperaturi od 4, 25 i 65 °C [15]

Pri temperaturi od 25 °C količina upijene vode za uzorke VE3 i VE4 nije pokazala velika odstupanja od rezultata pri 4 °C, međutim uzorci VE1 i VE2 pokazuju značajno povećanje količine upijene vode s povećanjem vremena uranjanja uzorka, a uzorak VE1 pokazuje najveće vrijednosti upijene vode. Pri temperaturi od 65 °C uzorci VE3 i VE4 pokazuju trend ubrzanog povećanja količine upijene vode koja dostiže maksimum nakon 30 dana uranjanja. Potom se primjećuje polagana desorpcija i stabilizacija u količini upijene vode nakon 100 dana uranjanja na vrijednosti od 0,07 što je slična vrijednost kao i pri nižim mjernim temperaturama.

Uzorci VE1 i VE2 pokazuju drastično povećanje u količini upijene vode već nakon 5 do 10 dana uranjanja i postižu maksimum, a potom primjećuje se sporija desorpcija. Pri temperaturi od 65 °C najveću vrijednost upijene vode pokazuje uzorak VE2. [15]

2.5.2 Testiranje adhezije nakon uranjanja u vruću vodu

Nakon 100 dana uranjanja u vodi temperature 4, 25 i 60 °C, na uzorcima je provedeno testiranje adhezije odvajanjem viskoelastičnog omotača od čelične podloge pomoću digitalnog mjerača sile. Testiranje je provedeno na sobnoj temperaturi. Brzina odljepljivanja omotača bila je 10 mm/min.

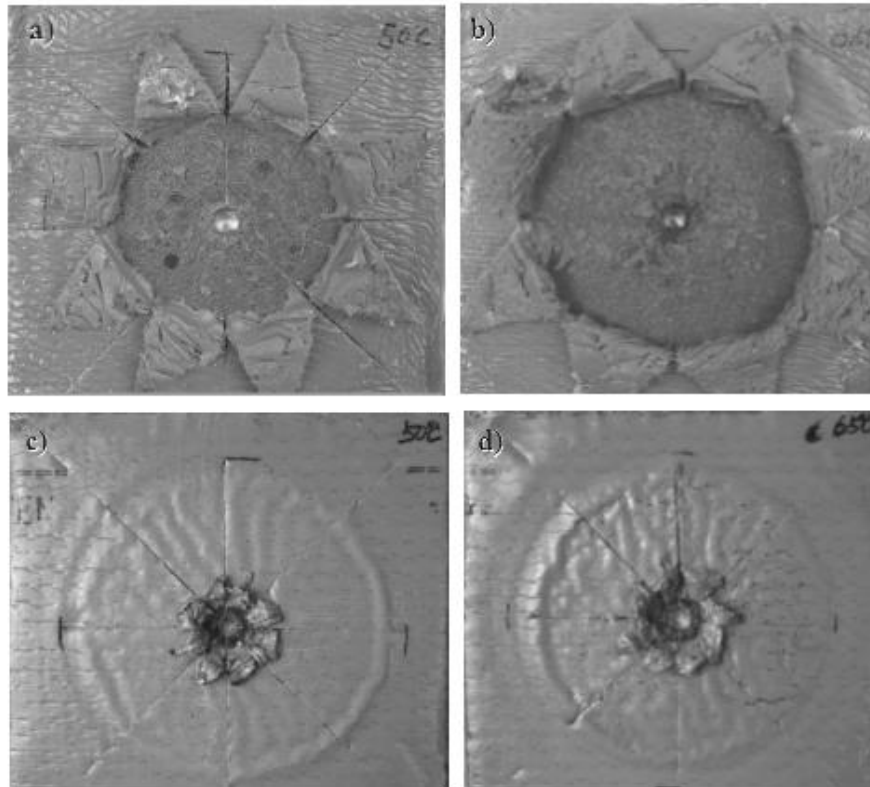


Slika 7. Reprezentativne fotografije adhezijskog testiranja na VE1, VE2, VE3 i VE4 uzorcima nakon uranjanja u vodu pri 4, 25 i 65 °C [15]

Na slici 7 prikazane su reprezentativne fotografije adhezijskog testiranja uzoraka. Uzorak VE4 pokazao je najveću snagu ljuštenja, a potom uzorak VE3. Ukupna čvrstoća prijanjanja uzoraka VE1 i VE2 pokazivala je slične vrijednosti ali značajno niže u usporedbi s uzorcima VE3 i VE4. Svi testni uzorci VE3 i VE4 pokazali su izvrsnu pokrivenost površine nakon ljuštenja, s debelim slojem viskoelastične komponente koja zaostaje na površini. Oba materijala pokazuju odličnu higrotermalnu stabilnost, s obzirom da su neznčajne promjene u adheziji primijećene pri testiranju pri većim temperaturama. Na uzorcima VE1 i VE2 uočeno je da pri nižim temperaturama pokazuju veću tendenciju gubitka adhezije s većom količinom vidljive podloge. [15]

2.5.3 Testiranje katodnog odljepljivanja

Poznato je da katodna polarizacija može uzrokovati odljepljivanje prevlake i mjehuranje premaza. H. Tsaprailis i suradnici proveli su testiranje na uzorcima VE2 i VE3 uz temperaturu od 50 i 65 °C s primjenjenim naponom od 1,5 V u vremenskom rasponu od 7 i 28 dana. Rezultati na slici 8 pokazali su da će se materijal odlijepiti u određenoj mjeri pod primijenjenom katodnom polarizacijom, ali reakcija na katodnu polarizaciju ovisi o vrsti materijala. Na uzorku VE2 primijećeno je značajnije odljepljivanje nakon 28 dana, što ukazuje na slabu otpornost prema uvjetima testiranja. Uzorak VE3 pokazao je kompatibilnost s katodnom polarizacijom na što ukazuje mala količina odljepljivanja nakon izlaganja spomenutim uvjetima testiranja. [15]



Slika 8. Reprezentativne fotografije uzoraka koje prikazuju katodno odljepljivanje: a) VE2, 28 dana, 50 °C; b) VE2, 28 dana, 65 °C; c) VE3, 28 dana, 50 °C; d) VE3, 28 dana, 65 °C [15]

2.5.4 Testiranje na mehanički oštećenim uzorcima

Nakon 56 dana uranjanja, uzorci su ohlađeni na sobnu temperaturu te je pomoću oštrog noža stvoren defekt dužine 25 mm i širine 1-1,3 mm s ciljem ispitivanja hladnog tečenja i sposobnosti samozacijeljivanja. Da bi se ukazalo na bilo kakav znak samozacijeljivanja, korištena je EIS metoda. Potencijal otvorenog kruga (OCP) i impedancija bile su vrijednosti koje su se mjerile. Pomoću OCP uočen je nagli pad potencijala za sve testne uzorke u prvih nekoliko sati uranjanja zbog anodnog otapanja čelika u području defekta. Mjerenje impedancije pokazalo je kontinuirano padanje vrijednosti ukupne impedancije pri niskim frekvencijama što ukazuje na to da samozacijeljivanje nije prisutno. Vizualno proučavanje uzoraka potvrđuje eksperimentalno određene tvrdnje. [15]

2.6 Primjer impedancijskog ispitivanja djelotvornosti viskoelastične prevlake u korozivnom tlu

L. M. Quej i suradnici istraživali su fizikalno-kemijske efekte na proces korozije API X60 čelika izloženog pet različitih vrsta tla iz područja južnog Meksika s različitim sadržajem vlage. Korozijsko pucanje pod naprežanjem (SCC) vrlo je čest problem koji se uočava na zakopanim cjevovodima što je najčešće posljedica oštećenja zaštitnih prevlaka i neučinkovite katodne zaštite. Stoga je od posebnog interesa bilo utvrditi da li je taj korozijski problem moguće riješiti viskoelastičnom prevlakom. [16]

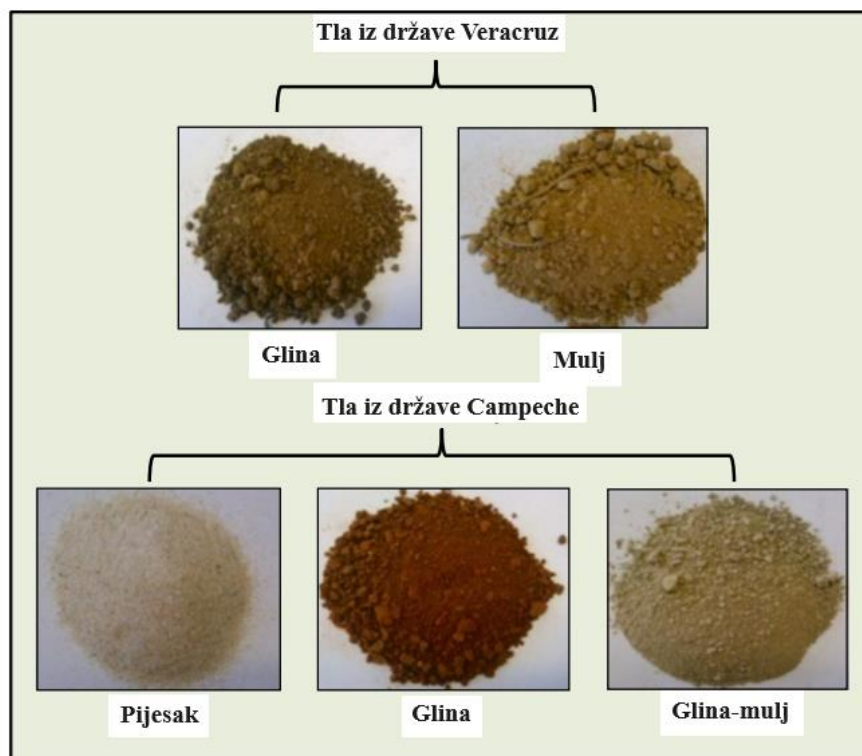
Mikrostruktura API X60 čelika sadrži perlitna i feritna zrna veličine 10-15 μm . Sastav ispitivanog čelika prikazan je u Tablici 1.

Tablica 1. Kemijski sastav čelika API X60

| C | Mn | Si | P | S | Cu | Cr | Ni | Nb | V | Ti | Al | Fe |
|------|------|------|-------|-------|-----|------|------|------|-------|-------|-------|------|
| 0,02 | 1,57 | 0,14 | 0,013 | 0,002 | 0,3 | 0,26 | 0,17 | 0,09 | 0,004 | 0,014 | 0,046 | Bil. |

Značajno je da takvi čelici s niskim udjelom ugljika imaju feritno-perlitnu strukturu koja uglavnom ima nizak sadržaj perlita, lokaliziranog uglavnom na granicama zrna. Osim toga, L. M. Quej i suradnici primijetili su i neke globularne uključke u mikrostruktura metala koje sadržavaju Mn, S i Al. Važno je istaknuti da se uključci smatraju pogodnim lokacijama za početak korozije ili širenja već postojećih defekata u mikrostrukturi.

Osim mikrostrukture metala, ključnu ulogu u pojavi SCC na cjevovodima ima korozivnost tla. Quej i suradnici ispitivali su korozivnost dva uzorka tla prikupljena su u državi Veracruz i tri u državi Campeche. Uzorci tla prvo su sušeni na temperaturi od 60 °C 3 sat nakon čega su podvrgnuti usitnjavanju radi homogenizacije veličine čestica. Potom je svakom uzorku dodana različita količina deionizirane vode (0, 20, 40 i 60 mL) kako bi se otopile topive soli. Ispitivani uzorci tla prikazani su na slici 9.

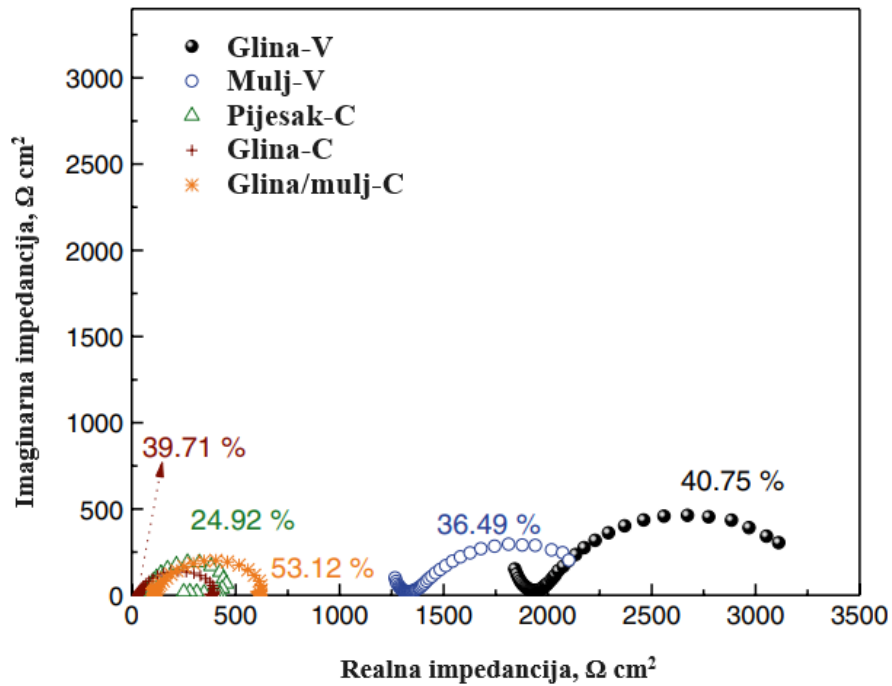


Slika 9. Fotografije prikupljenih uzoraka tla [16]

Za svaki uzorak tla određena je količina vlage, pH vrijednost te redoks potencijal u odnosu na referentnu Ag/AgCl elektrodu. Svaki uzorak tla različito apsorbira vodu. Uočeno je da uzorci tla iz države Campeche imaju približno neutralan pH dok uzorci tla prikupljeni u državi Veracruz imaju nešto niži pH. Glina iz države Campeche pokazala je najveću vrijednost redoks potencijala (-411 mV) i najveći sadržaj vlage (20,35 %) što ukazuje na to da bi navedeno tlo ima potencijal za djelovanje kao dobar ionski vodič što može povoljno utjecati na koroziju metala.

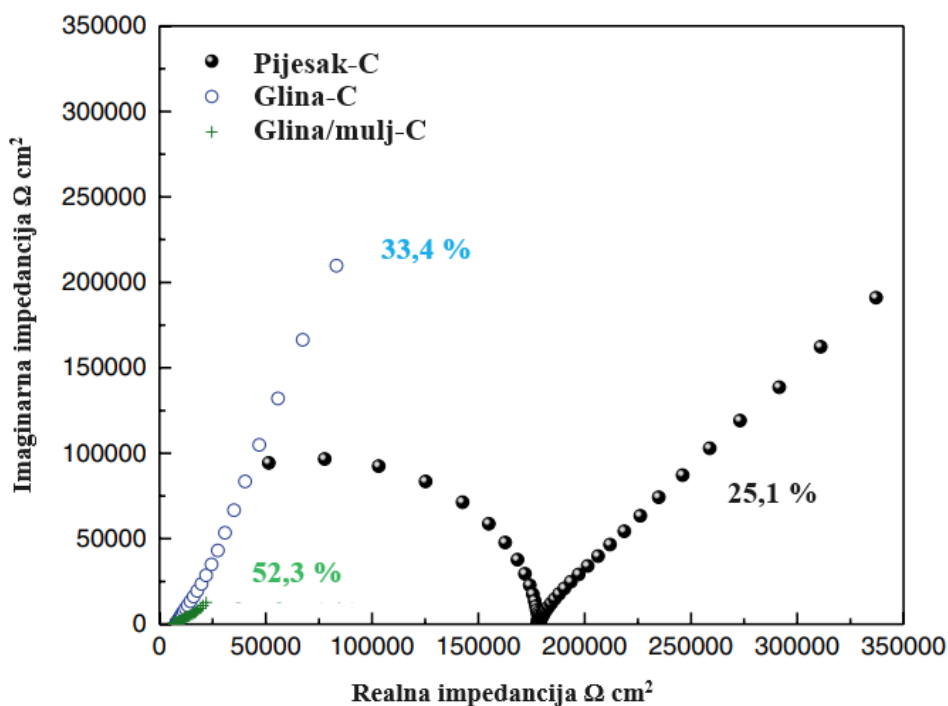
Uzorci nakon izlaganja različitim tlima podvrgnuti su ispitivanju pomoću elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) i potenciodinamičke polarizacije u klasičnoj troelektrodnoj ćeliji.

EIS metodom ustanovljen je redoslijed korozivnosti, od najkorozivnijeg tla prema manje korozivnim tlima: Glina-C, Pijesak-C, Glina/mulj-C, Mulj-V, Glina-V. Nyquistov prikaz na slici 10 ukazuje na to da najniži otpor pruža glina iz države Capeche (glina-C), a najveći otpor pruža glina iz države Veracruz (glina-V). Ipak, vidljivo je da se realni otpori zadržavaju u području karakterističnom za premazom nezaštićene čelične površine red $k\Omega \text{ cm}^2$. Tri korozivnija tla korištena su za ispitivanje korozijskog ponašanja viskoelastične prevlake sa simuliranim mehaničkim oštećenjem.



Slika 10. Nyquistov prikaz za čelik X60 izložen različitim vrstama tla s maksimalnim sadržajem vlage [16]

Na uzorke čelika nanescna je viskoelastična prevlaka na kojoj je simulirano oštećenje promjera 0,3 mm. Potom su snimljeni EIS spektri nakon izlaganja uzoraka trima vrstama tla za koje je određeno da su najkorozivnija (glina-C, glina/mulj-C, pijesak-C).



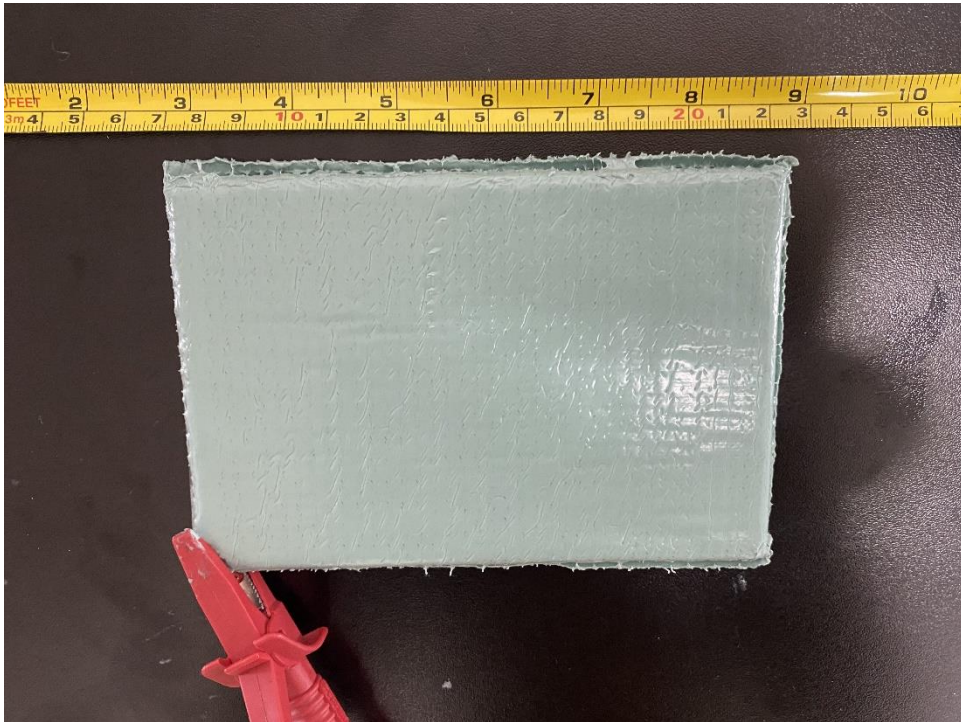
Slika 11. Nyquistov prikaz za X60 čelik s mehanički oštećenom viskoelastičnom prevlakom izloženom trima najkorozivnijim vrstama tla s maksimalnim sadržajem vlage [16]

Na grafičkom prikazu na slici 11 primjećuje se da je uzorak čelika podložniji koroziji kada je izložen uzorku tla glina/mulj-C. Uočeni elektrokemijski fenomeni povezani su s mehaničkim oštećenjem na viskoelastičnoj prevlaci. Usporedbom sa slikom 10 vidi se da su realne impedancije na osi x oko 100 puta veće, što je posljedica djelovanja oštećene zaštitne prevlake, te se može zaključiti da njezino djelovanje značajno ublažava djelovanje korozivnog tla. [16]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Priprema uzorka

Na čeličnu ploču širine 10 mm ×15 mm ×6 mm nanesa je viskoelastična prevlaka prema uputama proizvođača kao što je prikazano na slici 12.



Slika 12. Uzorak pločice s nanesenom komercijalnom viskoelastičnom prevlakom prije provođenja mjerenja

3.2 Testiranje uzorka

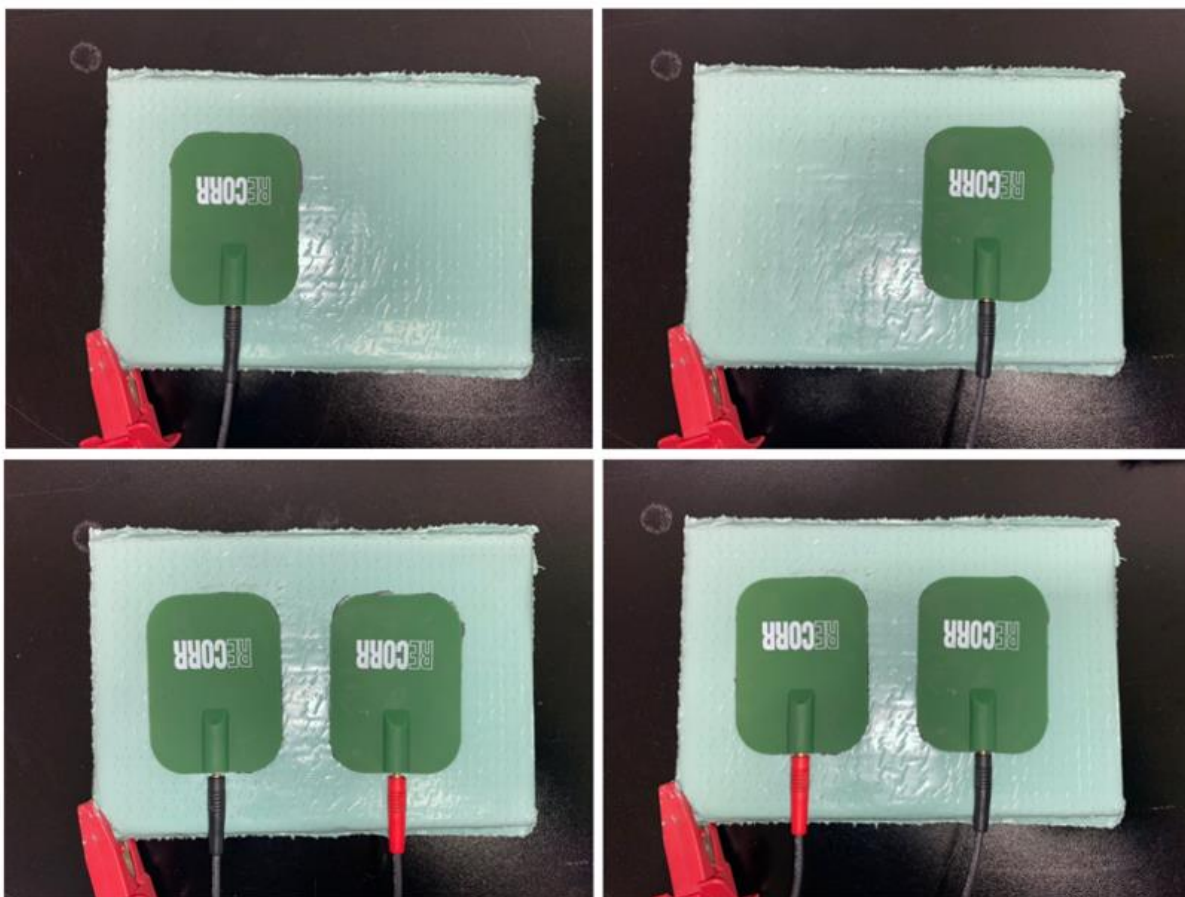
Kako bi se ispitala zaštitna svojstva komercijalne viskoelastične prevlake provedena su ispitivanja uzorka u različitim uvjetima metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS):

- EIS ispitivanje neoštećenog uzorka
- EIS ispitivanje mehanički oštećenog uzorka nakon izlaganja uvjetima 100%-tne vlažnosti
- EIS ispitivanje mehanički oštećenog uzorka nakon izlaganja otopini NaCl

Za impedancijska ispitivanja korišten je ReCorr® QCQ uređaj koji se sastoji od para fleksibilnih, vodljivih polimernih elektroda koje prijanjaju na površinu uzorka uz pomoć paste niske otpornosti i EIS instrumenta kojim se upravlja preko Android tableta.

3.2.1 Impedancijsko ispitivanje neoštećenog uzorka

Nakon postavljanja prevlake na uzorak provedena su četiri mjerenja impedancije kao što je prikazano na slici 13. Mjerenja na neoštećenom uzorku provedena s jednom ili dvije velike elektrode površine 25,96 cm².



Slika 13. Fotografije uzorka s različitim pozicijama elektroda za mjerenje impedancije na neoštećenom uzorku

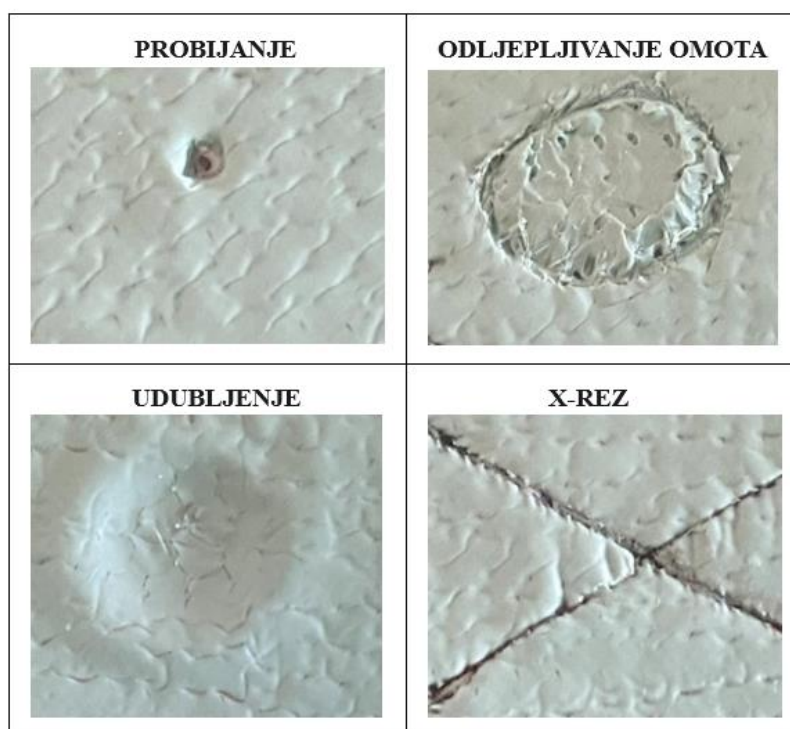
Prvo i drugo mjerenje provedeno je s velikim elektrodama postavljenim na lijevoj i desnoj strani uzorka kao što je prikazano na slikama 13a i b. Mjerenja s jednom elektrodom provode se prema podlozi. Treće i četvrto mjerenje provedeno je s dvije elektrode kao što je prikazano na slikama 13c i d. Pozicije elektroda su jednake, ali dolazi do zamjene konektora koji vode na EIS instrument.

3.2.2 Impedancijsko ispitivanje mehanički oštećenog uzorka

Na viskoelastičnoj prevlaci napravljeno je nekoliko mehaničkih oštećenja radi ispitivanja zaštitnih svojstava mehanički oštećene prevlake. Na slici 14 prikazan je mehanički oštećen uzorak.



Slika 14. Mehanički oštećen uzorak

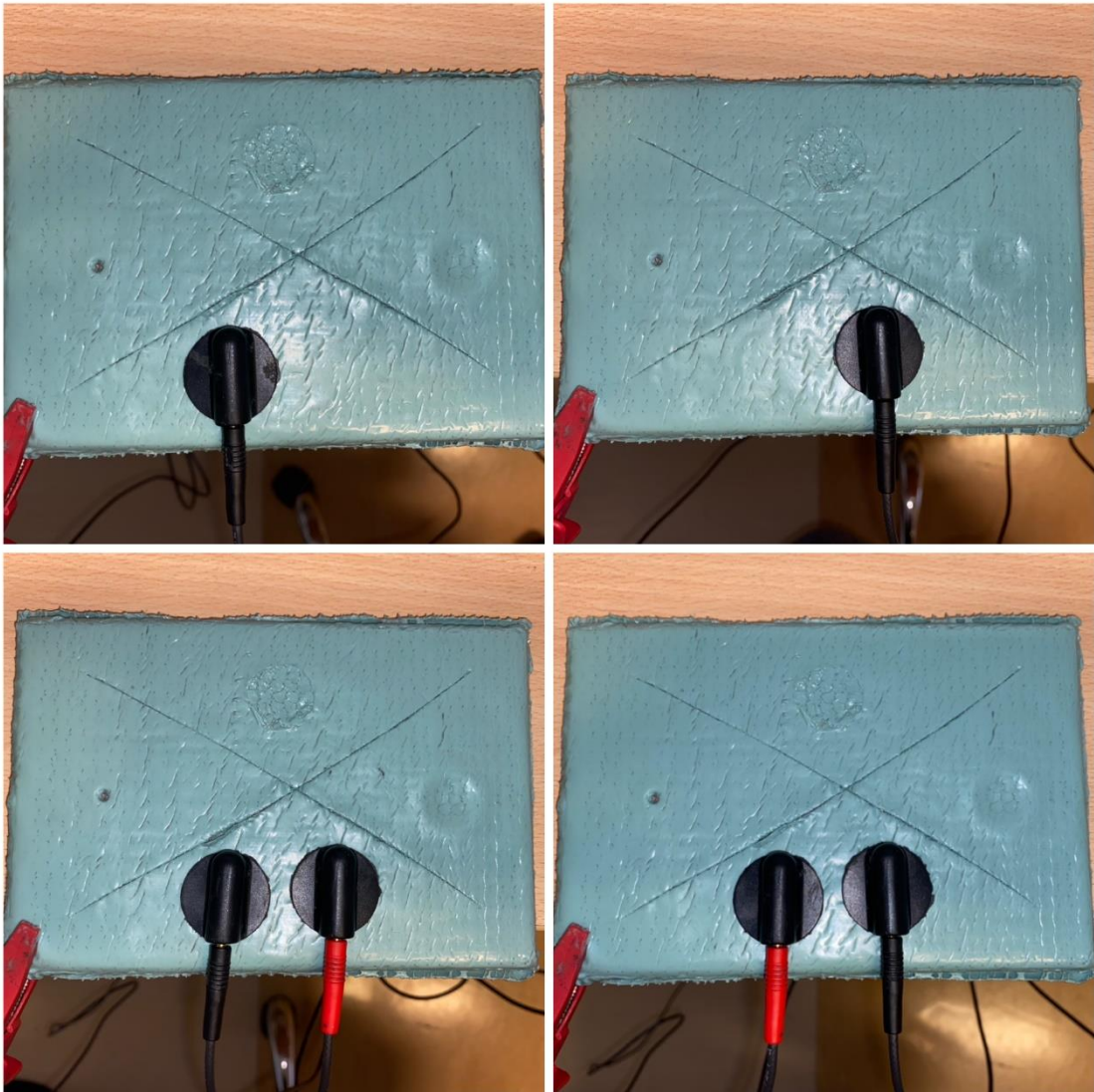


Slika 15. Prikaz pojedinačnih mehaničkih oštećenja

Na slici 15 možemo vidjeti povećane fotografije zasebnih oštećenja. Na prevlaci su napravljena četiri različita mehanička oštećenja: vertikalno probijanje prevlake oštrim predmetom sve do površine čelične pločice, površinsko odljepljivanje omota na

površini prevlake, udubljivanje površine prevlake tvrdim tupim predmetom, zarezivanje prevlake u X obliku sve do površine čelične pločice.

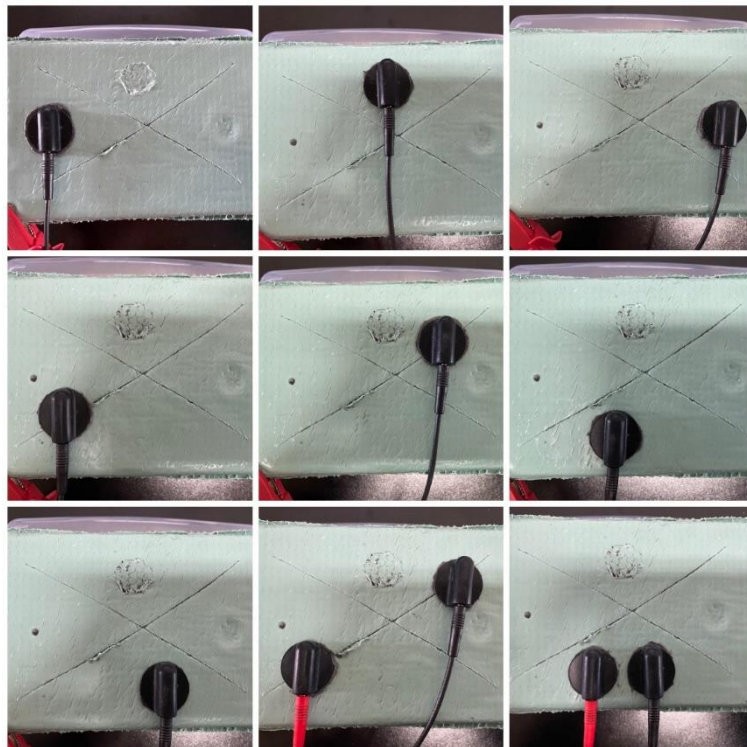
Na mehanički oštećenom uzorku prvo su provedena impedancijska mjerenja s jednom i dvije male elektrode površine 5 cm^2 . Mjerenja su provedena na neoštećenom dijelu uzorka, a pozicije elektroda prikazane su na slici 16.



Slika 16. Fotografije uzoraka s različitim pozicijama elektroda pri mjerenju impedancije na neoštećenom dijelu uzorka



Slika 17. Prikaz pozicija impedancijskog mjerenja na mehanički oštećenom uzorku

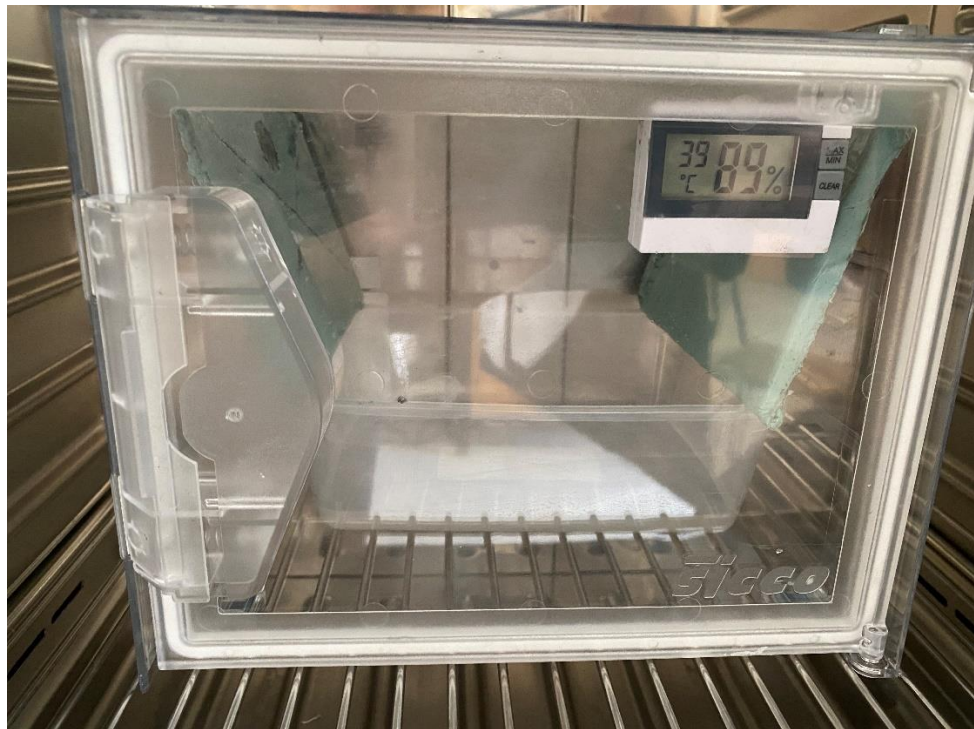


Slika 18. Fotografije svih mjerenja provedenih na mehanički oštećenom uzorku nakon izlaganja vlažnim i slanim uvjetima

Mjerenja na mehaničkim oštećenjima uzorka provedena su s jednom ili dvije male elektrode površine 5 cm², a na slici 17 prikazane su pozicije na kojima je provedeno mjerenje. Mjerenja s jednom malom elektrodom prema podlozi provedena su za pozicije od 1 do 7, a mjerenja s dvije elektrode provedena su za pozicije 4 i 5, te za pozicije 6 i 7. Položaj elektroda prikazan je na slici 18 i uz svako pojedinačno mjerenje u rezultatima. Mjerenja su provedena na suhom uzorku te nakon 2 dana izlaganja 100% RH i 7 dana izlaganja 3.5% NaCl.

3.2.3 Izlaganje vlažnim uvjetima

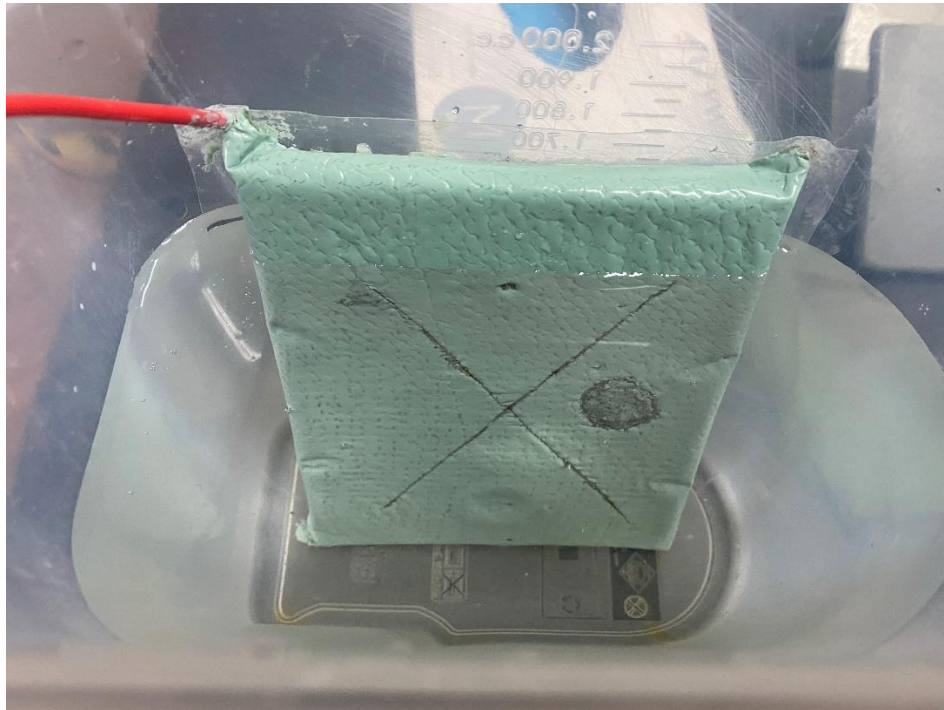
Mehanički oštećen uzorak izložen je uvjetima 100%-tne vlažnosti u periodu od 2 dan. Eksikator korišten za mjerenja prikazan je na slici 19. Potom je uzorak izvađen iz komore, površina uzorka je obrisana papirnatim ubrusom te je provedeno impedancijsko mjerenje.



Slika 19. Fotografija uzorka u eksikatoru koji omogućuje podešavanje temperature i vlažnosti

3.2.4 Izlaganje slanim uvjetima

Nakon izlaganja vlažnim uvjetima, pripravljena je 3,5 %-tna otopina natrijevog klorida otapanjem 35,81 g natrijevog klorida u 1000 mL vode. Pripremljena otopina ulivena je u posudu u koju je stavljen uzorak tako da su sva mehanička oštećenja uronjena u otopinu kao što je prikazano na slici 20.



Slika 20. Mehanički oštećeni uzorak uronjen u 3,5 %-tnu otopinu natrijevog klorida



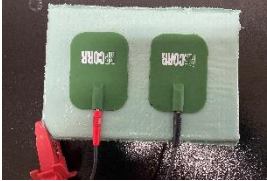

Uzorak je ostavljen u otopini u periodu od 6 dana, a potom je izvađen iz posude, posušen te podvrgnut impedancijskim mjerenjima istim postupkom mjerenja kao i za uzorak nakon izlaganja vlažnim uvjetima kao što je objašnjeno u prethodnom poglavlju.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1 Rezultati impedancijskog ispitivanja neoštećenog uzorka

Rezultati impedancijskog mjerenja s velikom elektrodom (25,96 cm²) na neoštećenom uzorku prikazani su u tablici 2. Uz rezultat prikazana je i relativna standardna devijacija mjerenja iskazana u postocima.

Tablica 2. Rezultati impedancijskog mjerenja s velikom elektrodom (25,96 cm²) na neoštećenom uzorku



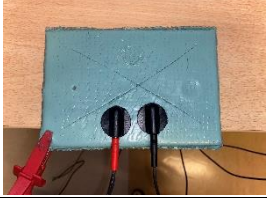

| | Pozicija elektrode | Log (Z/ Ω cm ²) | RSD/% | Slika uzorka |
|------------------------------|--------------------|------------------------------------|-------|---|
| Mjerenja s jednom elektrodom | 1 | 11,775 | 1,29 |  |
| | 2 | 11,762 | 1,30 |  |
| Mjerenja s dvije elektrode | 1+2 | 11,875 | 1,04 |  |
| | 2+1 | 11,861 | 2,32 |  |

Iz rezultata prikazanih u tablici 2. možemo uočiti da komercijalna viskoelastična prevlaka ima iznimno visoke vrijednosti logaritma impedancije što ukazuje na odlična zaštitna svojstva te prevlake.

4.2 Rezultati impedancijskog ispitivanja mehanički oštećenog uzorka

Rezultati impedancijskog mjerenja s jednom malom elektrodom (5 cm²) na mehanički oštećenom uzorku prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. Rezultati impedancijskog mjerenja s jednom malom elektrodom (5 cm²) na mehanički oštećenom uzorku




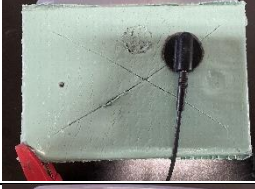

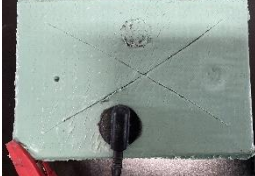
| Pozicija elektrode | Uvjeti | Log (Z/ Ω cm ²) | RSD/% | Slika uzorka |
|--------------------|---------------|------------------------------------|-------|---|
| 6 | Bez oštećenja | 11,546 | 3,61 |  |
| 7 | Bez oštećenja | 11,592 | 1,40 |  |
| 67 | Bez oštećenja | 11,503 | 2,50 |  |
| 76 | Bez oštećenja | 12,104 | 3,73 |  |


Mjerenjem impedancije mehanički oštećenog uzorka možemo uočiti da na neoštećenim dijelovima uzorka ne dolazi do značajnih promjena u vrijednostima logaritma impedancije u odnosu na mjerenja dobivena velikom elektrodom. Na neoštećenim dijelovima prevlaka pruža izvrsnu zaštitu.

4.3 Rezultati impedancijskog ispitivanja mehanički oštećenog uzorka nakon izlaganja vlažnim uvjetima

Rezultati impedancijskog ispitivanja mehanički oštećenog uzorka nakon izlaganja vlažnim uvjetima prikazani su u tablici 4.

Tablica 4. Rezultati impedancijskog mjerenja s jednom malom elektrodom (5 cm²) na mehanički oštećenom uzorku nakon izlaganja vlažnim uvjetima

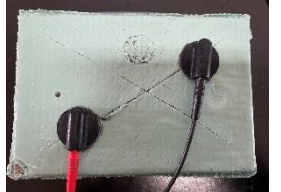
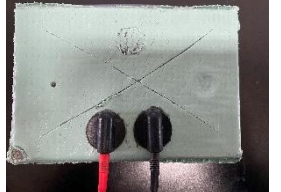
| Pozicija elektrode | Uvjeti | Log (Z/Ωcm ²) | RSD/% | Slika uzorka |
|--------------------|---------------------------------|---------------------------|-------|---|
| 1 | Ubodno oštećenje, RH 100% | 5,744 | 0,43 |  |
| 2 | Odljepljivanje pokrova, RH 100% | 11,572 | 1,35 |  |
| 3 | Udubljenje, RH 100% | 11,093 | 4,10 |  |
| 4 | Rez, RH 100% | 5,519 | 0,20 |  |
| 5 | Rez, RH 100% | 10,119 | 0,82 |  |
| 6 | Bez oštećenja, RH 100% | 11,390 | 3,67 |  |

| | | | | |
|---|---------------------------|--------|------|---|
| 7 | Bez oštećenja, RH 100% | 10,852 | 5,01 |  |
|---|---------------------------|--------|------|---|

Nakon izlaganja vlažnim uvjetima dolazi do smanjenja vrijednosti logaritma impedancija na svim mjernim pozicijama, a najznačajnija promjena uočena je pozicijama 1 i 4 kao što je vidljivo u tablici 4 te na tim pozicijama prevlaka pruža lošu zaštitu od korozije. Iz tih podataka možemo primijetiti da mehanička oštećenja koja prodiru do površine čelika čine prevlaku neprikladnom za primjenu. Pri ostalim mehaničkim oštećenjima poput dubljenja i skidanja površinskog zaštitnog omota prevlaka i dalje pruža dobru zaštitu od korozije.

Rezultati impedancijskog mjerenja s dvije male elektrode nakon izlaganja vlažnim uvjetima prikazani su u tablici 5.

Tablica 5. Rezultati impedancijskog mjerenja s dvije male elektrode (5 cm²) na mehanički oštećenom uzorku nakon izlaganja vlažnim uvjetima

| Pozicija elektrode | Uvjeti | Log (Z/Ωcm ²) | RSD/% | Slika uzorka |
|--------------------|---------------------------|---------------------------|-------|---|
| 4+5 | Rez, RH 100% | 6,465 | 0,10 |  |
| 6+7 | Bez oštećenja, RH 100% | 11,451 | 1,95 |  |




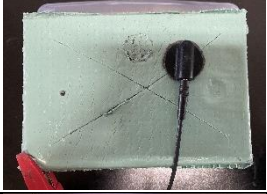
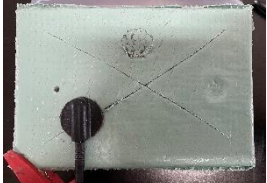
Na pozicijama 4+5 mjerenjem logaritma impedancije s dvije elektrode uočavamo da dobivena vrijednost ukazuje na lošu učinkovitosti prevlake na tim pozicijama.



4.4 Rezultati impedancijskog ispitivanja mehanički oštećenog uzorka nakon izlaganja slanim uvjetima

Rezultati impedancijskog ispitivanja mehanički oštećenog uzorka nakon izlaganja slanim uvjetima prikazani su u tablicama 6 i 7.

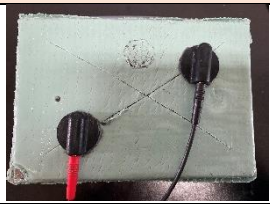
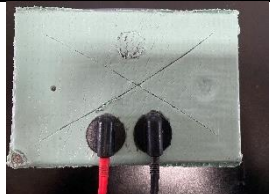
U tablici 9. može se primijetiti da najveći pad vrijednosti logaritma impedancije pokazuju mjerenja na pozicijama 1, 4 i 5 iz već spomenutog razloga mehaničkog oštećenje koje uzrokuje izravnu izloženost površine čelika zadanim uvjetima mjerenja u ovom slučaju slanim uvjetima koji su iznimno agresivan medij za čelik te uzrokuju ubranu koroziju podloge.

Tablica 6. Rezultati impedancijskog mjerenja s jednom malom elektrodom (5 cm²) na mehanički oštećenom uzorku nakon izlaganja slanim uvjetima

| Pozicija elektrode | Uvjeti | Log (Z/ Ω cm ²) | RSD/% | Slika uzorka |
|--------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------|---|
| 1 | Ubodno oštećenje, 3,5 % NaCl | 5,686 | 0,02 |  |
| 2 | Odljepljivanje pokrova, 3,5 % NaCl | 11,250 | 2,48 |  |
| 3 | Udubljenje, 3,5 % NaCl | 11,408 | 2,43 |  |
| 4 | Rez, 3,5 % NaCl | 5,087 | 0,02 |  |
| 5 | Rez, 3,5 % NaCl | 5,812 | 0,01 |  |

| | | | | |
|---|------------------------------|--------|------|---|
| 6 | Bez oštećenja, 3,5 % NaCl | 11,268 | 3,05 |  |
| 7 | Bez oštećenja, 3,5 % NaCl | 11,554 | 2,71 |  |

Tablica 7. Rezultati impedancijskog mjerenja s dvije male elektrode (5 cm²) na mehanički oštećenom uzorku nakon izlaganja slanim uvjetima

| Pozicija elektrode | Uvjeti | Log (Z/ Ω cm ²) | RSD/% | Slika uzorka |
|--------------------|---------------------------------|------------------------------------|-------|---|
| 4+5 | Mehaničko oštećenje, 3,5 % NaCl | 5,896 | 0,02 |  |
| 6+7 | Mehaničko oštećenje, 3,5 % NaCl | 11,847 | 2,81 |  |

4.5 Rezultati vodoupojnosti prevlake

Iz dobivenih vrijednosti impedancije izračunat je kapacitet za pozicije 6, 7 i 6+7 na suhom mehanički oštećenom uzorku te nakon izlaganja vlažnim i slanim uvjetima prema jednadžbi 2. Prevlaka ponaša kapacitivno pri 0.1 Hz. Rezultati izračuna prikazani su u tablici 8.

Tablica 8. Tablični prikaz vrijednosti kapaciteta na pozicijama 6, 7 i 6+7 u suhim, vlažnim i slanim uvjetima

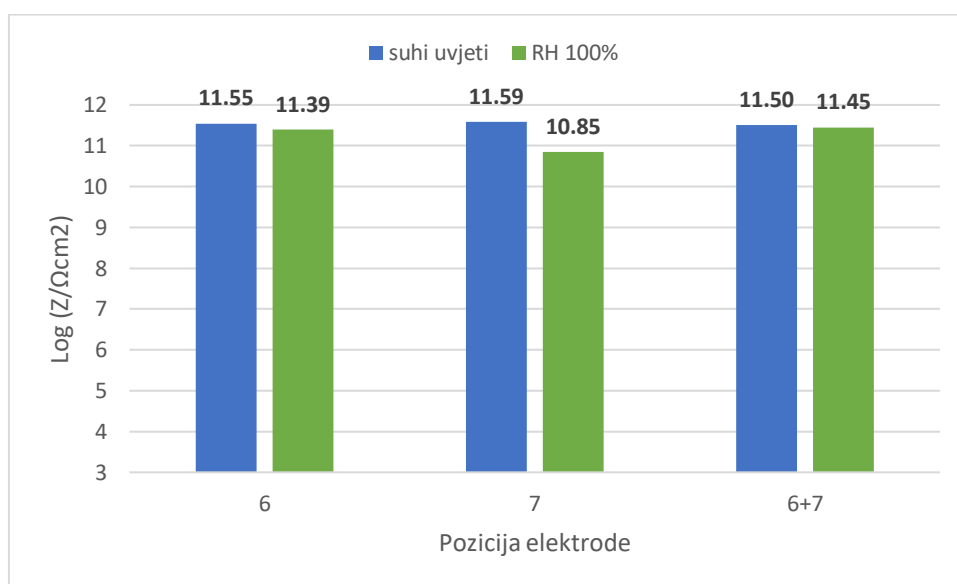
| Pozicija elektrode | C / F cm ⁻² | | |
|--------------------|-------------------------|--------------------------|----------------------------|
| | C ₀ (suho) | C _t (RH 100%) | C _t (3,5 %NaCl) |
| 6 | 4,527*10 ⁻¹² | 6,484*10 ⁻¹² | 8,587*10 ⁻¹² |
| 7 | 4,072*10 ⁻¹² | 2,238*10 ⁻¹¹ | 4,444*10 ⁻¹² |
| 6+7 | 4,998*10 ⁻¹² | 5,634*10 ⁻¹² | 2,264*10 ⁻¹² |

Nakon izlaganja uzorku vlažnim i slanim uvjetima izračunata je vodoupojnost na pozicijama 6, 7 i 6+7 te su rezultati prikazani u tablici 9. Nakon izlaganja slanim uvjetima nije bilo moguće izračunati vodoupojnost na poziciji 6+7 što možemo objasniti lokalnom nehomogenosti sloja koja nadmašuje efekt upijanja.

Tablica 9. Tablični prikaz vrijednosti vodoupojnosti na pozicijama 6, 7 i 6+7 u suhim, vlažnim i slanim uvjetima

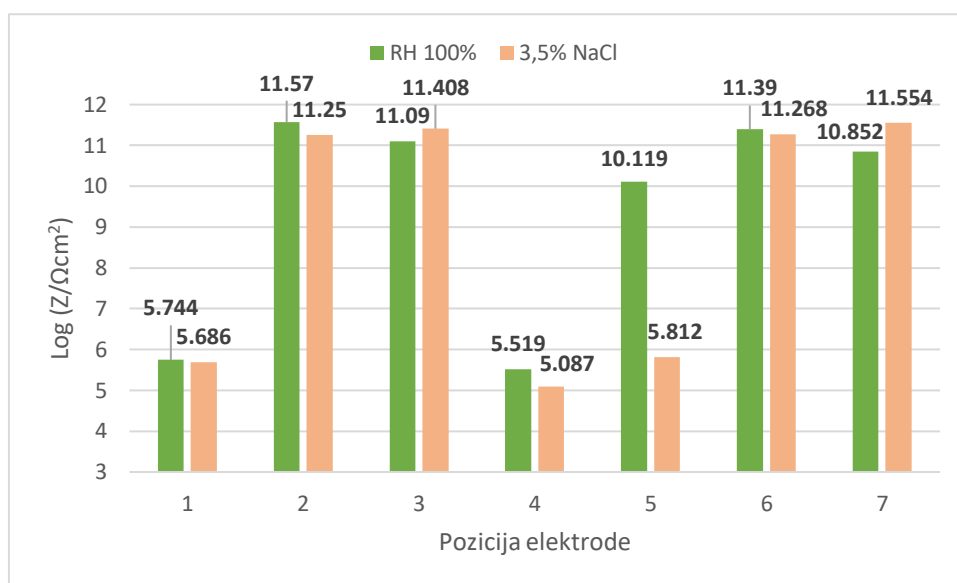
| Pozicija elektrode | ϕ (RH 100%) / % | ϕ (3,5 % NaCl) / % |
|--------------------|----------------------|-------------------------|
| 6 | 8,18 | 14,57 |
| 7 | 38,78 | 1,99 |
| 6+7 | 2,73 | / |

4.6 Usporedba rezultata



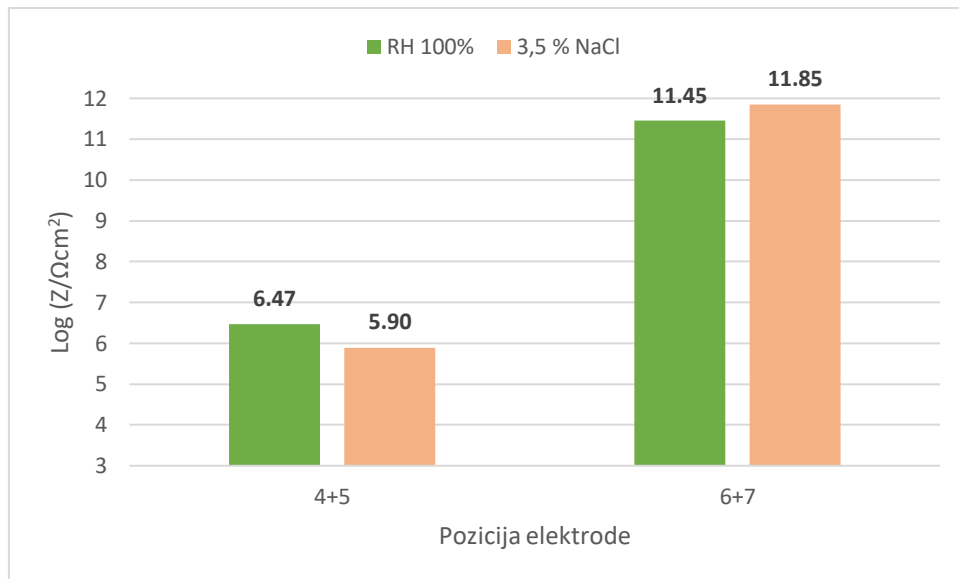
Slika 21. Grafički prikaz usporedbe rezultata impedancijskog mjerenja na neoštećenim dijelovima mehanički oštećenog uzorka prije i poslije izlaganja vlažnim uvjetima

Mjerenjem impedancije na neoštećenom uzorku zaključili smo da su vrijednosti logaritma impedancije jako visoke na cijeloj površini uzorka. Na slici 21 prikazan je usporedbeni grafikon rezultata impedancijskog mjerenja na neoštećenim dijelovima uzorka prije i poslije izlaganja vlažnim uvjetima. Na poziciji 7 uočena je najveća razlika u vrijednostima logaritma impedancije, prije izlaganja vlažnim uvjetima logaritam impedancije iznosi 11,592, a poslije izlaganja vrijednost se smanjuje na 10,852. Iako je uočeno blago smanjivanje u svim vrijednostima nakon izlaganja vlažnim uvjetima, na neoštećenim dijelovima mehanički oštećenog uzorka i prije i nakon izlaganja vlažnim uvjetima prevlaka pruža izvrsnu zaštitu od korozije. Nema bitne razlike u mjerenju s jednom i dvije elektrode.



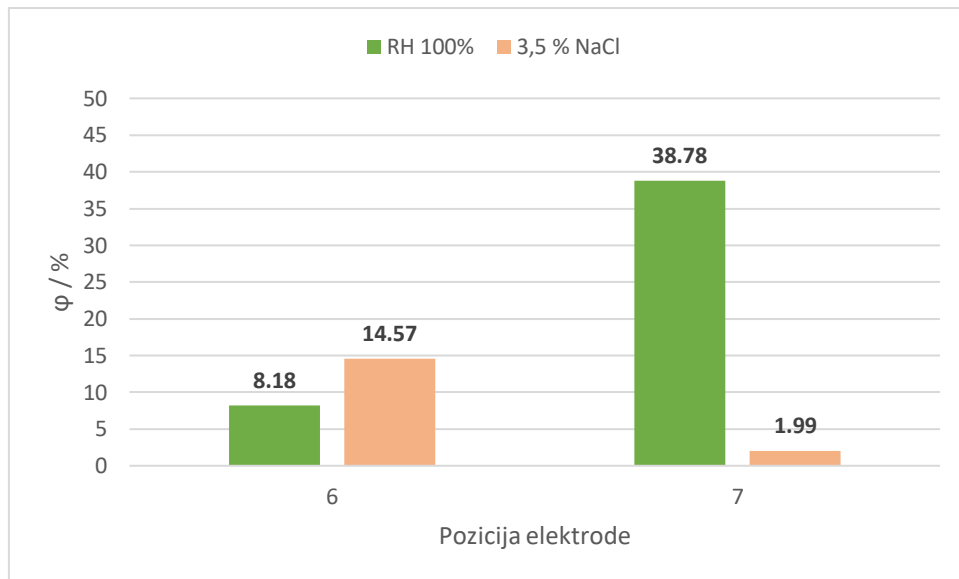
Slika 22. Grafički prikaz usporedbe rezultata impedancijskog mjerenja s jednom malom elektrodom na pozicijama 1-7 na mehanički oštećenom uzorka nakon izlaganja vlažnim i slanim uvjetima

Najniže vrijednosti impedancije primijećene mjerenjem su na pozicijama 1 i 4 kao se vidi na slici 22. Takvi rezultati posljedica su mehaničkog oštećenja koje prodire do površine čelika te izlaganje uvjetima koji ubrzavaju koroziju čelika. Na tim pozicijama niže vrijednosti logaritma impedancije dobivene su nakon izlaganja slanim uvjetima zato što su to korozivski agresivniji uvjeti kojima je izravno izložena površina čelika. Na pozicijama 2, 3, 6 i 7 dobivene su slične vrijednosti nakon izlaganja vlažnim i slanim uvjetima te su vrijednosti poželjno visoke (logaritam impedancije veći je od 8) i ukazuju na dobra zaštitna svojstva na tim pozicijama, dok za poziciju 5 primjećuje se značajno odstupanje u izmjerenim vrijednostima. Nakon izlaganja vlažnim uvjetima vrijednosti impedancije je vrlo visoka (10,119) dok nakon izlaganja slanim uvjetima izmjerena vrijednost je vrlo niska (5,812). Na poziciji 5 uzorak je mehanički oštećen sve do površine čelika, ali se radi o tankom rezu, pa stoga možemo zaključiti da je rez takav da zadržava dobra zaštitna svojstva u manje agresivnim uvjetima, ali ih gubi u jako agresivnim uvjetima.



Slika 23. Grafički prikaz usporedbe rezultata impedancijskog mjerenja s dvije male elektrode na pozicijama 4+5 i 6+7 na mehanički oštećenom uzorka nakon izlaganja vlažnim i slanim uvjetima

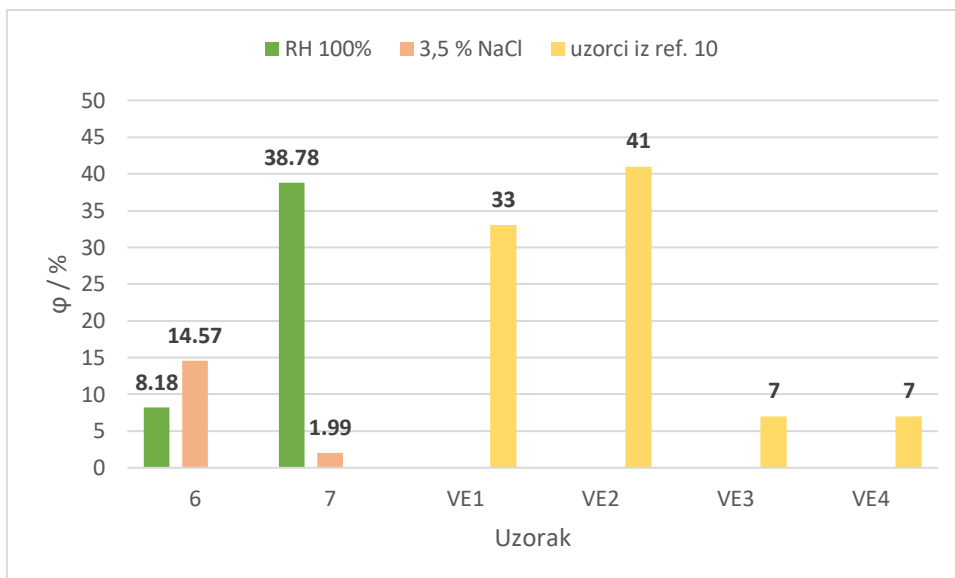
Na slici 23 možemo uočiti da mjerenja logaritma impedancije nakon izlaganja vlažnim i slanim uvjetima pokazuju slične vrijednosti. Mjerenjem na pozicijama 4+5 s dvije male elektrode vrijednost logaritma impedancije nakon izlaganja vlažnim uvjetima pokazuje vrijednost od 6,465 te takav rezultat pruža neizvjesnost o učinkovitosti prevlake (logaritam impedancija između 6 i 7), dok nakon izlaganja slanim uvjetima vrijednost pada na 5,896 što ukazuje na neprikladnost prevlake za zaštitu na tim pozicijama. Mjerenjem logaritma impedancije na pozicijama 6+7 dobivene vrijednosti ukazuju na prikladnost prevlake na neoštećenim dijelovima mehanički oštećenog uzorka nakon izlaganja vlažnim i slanim uvjetima.



Slika 24. Grafički prikaz usporedbe vodoupojnosti prevlake na pozicijama 6 i 7 nakon izlaganja vlažnim i slanim uvjetima

Na slici 24 prikazane su vrijednosti vodoupojnosti na pozicijama 6 i 7 nakon izlaganja vlažnim i slanim uvjetima te možemo uočiti da je na poziciji 6 veća vodoupojnost nakon izlaganja slanim uvjetima, ali razlika u vodoupojnosti nije značajna, dok na poziciji 7 se uočava značajna razlika u vodoupojnosti koja je veća nakon izlaganja uvjetima 100%-tne vlažnosti i iznosi 38,78 %. Razlike u vrijednostima možemo objasniti pretpostavkom nehomogenosti sloja. Vodoupojnost komercijalne viskoelastične prevlake možemo usporediti s rezultatima koje su dobili H. Tsaprailis i suradnici uspoređujući četiri različite viskoelastične prevlake.

Na slici 25 prikazana je grafička usporedba vrijednosti vodoupojnosti za prevlaku istraživanu u sklopu ovog diplomskog rada na pozicijama 6 i 7 nakon izlaganja vlažnim i slanim uvjetima i uzoraka viskoelastičnih prevlaka VE1, VE2, VE3 i VE4 koje su istraživali H. Tsaprailis i suradnici. Možemo uočiti da prevlaka na poziciji 7 nakon izlaganja vlažnim uvjetima pokazuje jako slične vrijednosti vodoupojnosti kao uzorci VE1 i VE2. Dok vrijednost vodoupojnosti uzorka nakon izlaganja slanim uvjetima bliže su vrijednostima dobivenim za uzorke VE3 i VE4.



Slika 25. Grafički prikaz usporedbe rezultata vodoupojnosti za uzorak komercijalne viskoelastične prevlake nakon izlaganja vlažnim i slanim uvjetima na pozicijama 6 i 7 i uzoraka viskoelastičnih prevlaka VE1, VE2, VE3 i VE4 iz rada H. Tsaprailis i suradnika [10]

Tsaprailis i suradnici zaključili su da povećanjem temperature povećava se i vodoupojnost prevlake što možemo povezati s vrijednošću dobivenom na poziciji 7 nakon izlaganja vlažnim uvjetima. S druge strane kada je uzorak izložen slanim uvjetima koristi se otopina natrijevog klorida na sobnoj temperaturi te zbog niže temperature i veće gustoće slane vode, voda i vodena para teže prodiru u pore te je vodoupojnost relativno niska i barijerna svojstva ostaju zadovoljavajuća.

5. ZAKLJUČAK

Nakon provedenih impedancijskih ispitivanja zaključuje se da ispitivana prevlaka:

- pruža izvrsna zaštitna svojstva u neoštećenom stanju
- pruža izvrsnu zaštitu na neoštećenim dijelovima mehanički oštećenog uzorka
- pruža izvrsnu zaštitu pri mehaničkim oštećenjima koja ne prodiru do površine supstrata
- ne pruža prikladnu zaštitu pri mehaničkim oštećenjima koja prodiru do površine supstrata
- vodoupojnost je veća pri izlaganju vlažnim uvjetima nego pri izlaganju slanim uvjetima
- povišena temperatura uzrokuje veću vrijednost vodoupojnosti

Primijenjena metoda mjerenja omogućava potvrdu značaja vrste oštećenja za zadržavanje ili narušavanje zaštitnih svojstava viskoelastične prevlake što može biti primjenjivo za pronalazak slabih točaka prevlake u praksi.

6. LITERATURA

- [1] <https://www.britannica.com/science/corrosion>
- [2] <https://www.studysmarter.co.uk/explanations/engineering/materials-engineering/corrosion-protection/>
- [3] H.M.H. Fahr, M.A.B Seghier, T. Zayed, A comprehensive review of corrosion protection and control techniques for metallic pipelines, *Engineering Failure Analysis* **143** (2023) dio A, 106885
- [4] S. Lyon, R. Bingham, D.J Mills, Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know, *Progress in Organic Coatings* **102** (2016)
- [5] <https://www.materialsperformance.com/articles/coating-linings/2022/05/new-viscoelastic-coating-system-requires-minimal-surface-prep>
- [6] L. A. Felton, Characterization of coating systems, *AAPS PharmSciTech* **8**(4) (2007) 258-266
- [7] <https://www.corrosionalliance.com/coat/what-is-a-visco-elastic-coating/>
- [8] J.F. Doddema, The use of viscoelastic self-healing pipeline coating, *CORROSION* (2010) 10042
- [9] Neobjavljeni rezultati zavoda za elektrokemiju
- [10] E. Akbarinezhad, F. Rezaei, J. Neshati, Evaluation of high resistance paint coating with EIS measurements: Effect of high AC perturbations, *Progress in Organic Coatings* **61** (2008) 45-52
- [16] F. Mansfeld and C.H. Tsai, Determination of coating deterioration with EIS. I. Basic relationships, *Corrosion* **47** (1991) 958–963
- [12] M. Mirzaee, M. Rezaei Abadchi, A. Fateh, A. Zolriasatein, Investigation of corrosion properties of modified epoxy and polyurethane organic coating on steel substrate, *Prog. Color Colorants Coat.*, **15** (2022) 25-36
- [13] S. Ghosal, R. Dey, B. Duari, Evaluation of Coatings Suitability for Buried SS316L Pipelines, *Progress in Color Colorants Coating* **16** (2023) 361-375
- [14] H. Yang, Q. Zhang, Y. Li, G. Liu, Y. Huang, Effects of mechanical stress on protective properties of marine coating on mild steel substrate, *Corrosion Science* **177** (2020) 108986

- [15] H. Tsaprailis, J. Liang, S. Rao, Comparative evaluation of four viscoelastic materials for coating patch repairs, *CORROSION* (2021) 16444
- [16] R. P. Campos, A. C. Cuevas. R. E. Munoz, Materials Characterization, *Springer* (2015)

7. ŽIVOTOPIS

Karla Korda

██████████ ██████████ ██████████ Osnovnu školu don Mihovila Pavlinovića završava 2013. godine, a zatim upisuje jezičnu gimnaziju Metković. Preddiplomski studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije upisuje 2017. godine te steče titulu prvostupnika primijenjene kemije 2021. godine. Tijekom studiranja stekla je znanje rada u programu Matlab i Simulink. Aktivno se služi engleskim jezikom, a poznaju osnove njemačkog jezika.