

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Valentino Golub

**Napredna ocjena kvalitete premaza za zaštitu od korozije
elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom**

Zagreb, 2022.

Ovaj rad izrađen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije na Zavodu za elektrokemiju pod vodstvom prof. dr. sc. Sanje Martinez i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2021./2022.

Popis simbola

C_c – kapacitet premaza

delta T – razlika T_s i T_d

DFT - debljina suhog filma

E – modul elastičnosti

EIS – elektrokemijska impedancijska spektroskopija

f_{45} – frekvencija točke prekida

NaCl – natrijev klorid

NSS test - test neutralnog slanog raspršivanja

R_c – otpor premaza

R_H – relativna vlažnost

RSD – relativno standardno odstupanje

Sa 2 $\frac{1}{2}$ - vrlo temeljito pjeskarenje

T_d – temperatura rosišta

T_g – temperatura staklastog prijelaza

T_s – temperatura premaza

UV – ultraljubičasto zračenje

Z – impedancija

Z_{lf} - niskofrekventna impedancija

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Opći i specifični ciljevi rada	6
3. Materijal i metode	7
3.1. Priprema obloženih uzoraka	7
3.2. EN ISO 9227 test neutralnog slanog raspršivanja (NSS).....	8
3.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS).....	8
3.4. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija	9
4. Rezultati	11
4.1. Premazi izlagani u laboratoriju.....	11
4.2. Premazi izlagani u prirodnom okolišu.....	13
4.3. Premazi izlagani u slanoj komori	16
5. Rasprava	19
6. Zaključci	25
7. Zahvale	27
8. Popis literature	28
9. Sažetak	31
10. Summary	32
11. Životopis	33

1. Uvod

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je elektrokemijska tehnika koja se primjenjuje za proučavanje elektrokemijskih mehanizama reakcija, koje su temelj korozije.

Analizom električne impedancije sustava dobiva se niz informacija o elektrokemijskim reakcijama i površinskim fenomenima. Mjerenje impedancije uključuje procjenu omskog otpora protoku struje i otpora promjene električne struje (reaktancija) [1].

EIS mjerenje je izuzetno važno za premaz jer se EIS-om može izmjeriti razgradnja premaza. Promjene u impedancijskom spektru koreliraju s razgradnjom premaza na čeliku [2].

Organski premazi najraširenija su metoda zaštite od korozije [3]. Imaju široki raspon primjene jer posjeduju dobra barijerna i adhezijska svojstva. Većina zaštitnih organskih premaza je najmanje dvoslojna sa završnim premazom kao barijerom protiv okoliša i temeljnim premazom, koji osigurava prijanjanje ostatka premaznog sustava na podlogu. Najčešća veziva koja se koriste kod formulacije organskih premaza su poliesteri, akrili, alkidi, epoksidi [4] i poliuretani, koji se preporučuju kao završni premaz u visoko korozivnim klimatskim uvjetima [5]. Hibridni kompozitni sustavi s različitim organskim smolama mogu imati poboljšanu kompatibilnost, otpornost na koroziju i mehanička svojstva.

Tipični primjer organske smole koja se primjenjuje kod industrijskih premaza je epoksidna smola. Učinkovitost zaštite epoksidnih premaza ovisi o pravilnom odabiru sredstva za stvrdnjavanje i uvjeta stvrdnjavanja, temperature, relativne vlažnosti zraka [6]. Kada temperatura padne ispod temperature rosišta, dolazi do kondenzacije vodene pare na površini metalnog substrata ili premaza. Dodatno, pri niskim temperaturama smanjena je reaktivnost sredstva za stvrdnjavanje odnosno brzina stvrdnjavanja. Visoka relativna vlažnost i/ili niska temperatura stoga mogu uzrokovati defekte u trodimenzionalnoj mrežnoj strukturi nastaloj polimerizacijom epoksi oligomera i negativno utjecati na prijanjanje premaza na podlogu. Premazi otvrdnuti u različitim okolišnim uvjetima mogu se značajno razlikovati po barijernim i adhezijskim svojstvima koja utječu na njihovu trajnost.

Vijek trajanja organskih premaza izravno je povezan s ulaskom vode u premaz. Voda koja prodre do granice premaz/podloga može negativno utjecati na adheziju slabeći kemijske veze premaza s podlogom i uzrokujući unutarnje naprezanje premaza [7]. Dodatno, izmjenični ciklus suho-mokro može značajno utjecati na zaštitu koju pruža premaz. Zhang i sur. [8] pokazali su da pod utjecajem ciklusa suho-mokro može doći do naglog pada otpora sloja

epoksidnog premaza u odnosu na premaz koji je potpuno uronjen u otopinu NaCl. Brzina degradacije barijernog premaza u suho-mokrim cikličkim uvjetima još je brža zbog ubrzanog dotoka i redukcije kisika na površini metalne podloge tijekom perioda sušenja. Također, tijekom mokrog stanja premaza voda prodire u međupovršinu premaz/metal, što dovodi do degradacije adhezivnih veza dok se tijekom suhog stanja adhezivne veze počinju obnavljati, a taj proces ne mora biti u potpunosti reverzibilan [7]. Zbog opetovanog upijanja vode i dehidracije, nastaju procijepi između premaza i podloge koji se postupno povećavaju, čime se ubrzava degradacija premaza. Dakle, trajnost premaza ovisi o barijernoj učinkovitosti premaza, a nakon dospjeća vode na površinu premaz/metal, o gubitku adhezije i sposobnosti obnavljanja adhezije te o naprezanjima u premazu nastalima zbog prisutnosti vode.

Ubrzane metode ispitivanja premaza osmišljene su da u kratkom vremenu pruže informaciju o trajnosti premaza simuliranjem vremenskih uvjeta, u kojima su premazi izloženi varijacijama u temperaturi, vlažnosti i ultraljubičastoj (UV) svjetlosti [3]. U najčešće korištenim standardiziranim ubrzanim metodama ispitivanja prema normama ASTM B117 i ISO 9227, pH neutralna magla 5 %-tne otopine NaCl raspršuje se na uzorke pri 35 °C [9]. Tijekom izlaganja neutralnoj slanoj magli koje traje do 1440 h, voda i kloridni ioni iz slane magle prodiru u premaz koji mogu izazvati koroziju metalne podloge i gubitak adhezije. Vidljiva oštećenja premaza nastaju kada nastanu različite deformacije premaza, izbočenja i odvajanja od metalne podloge te kada postanu vidljivi korozijski produkti. Degradacija premaza se dijeli u tri faze [10]. U ranoj fazi izlaganja premazi imaju dobra zaštitna svojstva, u srednjoj fazi premazi imaju slabiju zaštitnu učinkovitost, javljaju se korozijski produkti dok, u kasnoj fazi premazi u potpunosti propadaju i podloga je korodirana.

Sustavi premaza koji zadovoljavaju definirane zahtjeve trajnosti, u odgovarajućim ubrzanim ispitivanjima ne pokazuju vidljiva oštećenja, osim u području namjerno nanesenih oštećenja. Tijekom ubrzanog ispitivanja ili tijekom izlaganja prirodnom okolišu, promjene u neoštećenom premazu i na granici premaz/podloga mogu se pratiti mjerenjem impedancijskih karakteristika, i prije nego što postanu vidljive [9]. Mjerenjem EIS-om u širokom rasponu ($10^5 - 10^{-2}$ Hz) frekvencija mogu se dobiti detaljne informacije o svojstvima premaza i kinetici elektrokemijskih reakcija koje se odvijaju ispod premaza na metalnoj podlozi [11]. EIS metoda stoga može poslužiti kao oruđe za rano uočavanje nedostataka premaza koji se ispituju, ili na terenu, kao metoda prediktivnog održavanja [12].

Barijerna svojstva premaza često se povezuju s niskofrekventnim modulom impedancije EIS podataka [5]. Kao donja granična vrijednost impedancije koja ukazuje na premaz visoke kvalitete, uzima se $10^8 \Omega \text{ cm}^2$. Premazi s impedancijom manjom od $10^8 \Omega \text{ cm}^2$ pružaju nedovoljnu zaštitu [11]. Općenito, kod višeslojnih premaza, osim otpora slojeva premaza, niskofrekventni modul impedancije uključuje otpor svih graničnih područja premaza i otpora prijenosu naboja podloge. Otpor prijenosu naboja je otpor koji određuje brzinu korozije na podlozi [5].

Grandle i Taylor [13] su ispitivali performanse komercijalnih organskih premaza na aluminijskim spremnicima za piće metodom EIS-e. Aluminijski spremnici za piće izloženi su bili otopinama NaCl pH vrijednosti 3 i 4. Otopina NaCl pH 3 djelovala je agresivnije od otopine NaCl pH 4. Kod svih se premaza s vremenom izlaganja u otopini NaCl pH 3 smanjuje vrijednost niskofrekventne impedancije Z_{lf} . Iz vrijednosti $\log Z_{lf}$ moglo se zaključiti da otopina NaCl pH 3 narušava integritet premaza i uzrokuje koroziju aluminijske podloge prije nego što je aluminij detektiran u otopini. Grandle i Taylor potvrdili su da je EIS nedestruktivna metoda. Nakon osam tjedana izlaganja premaza u otopini NaCl pH 3 uočeno je podudaranje koncentracija otopljenog aluminija, a nakon osam mjeseci podudaranje vizualno opaženog opsega korozijskih oštećenja na aluminijskim limenkama koje su bile i nisu bile ispitivane EIS-om.

Mjerenjem impedancije moguće je pokazati značaj nanošenja premaza u više slojeva na barijernu učinkovitost. Fernández-Pérez i sur. [14] su potvrdili da čelik obložen s dva sloja akrilnog temeljnog premaza, ima znatno veće vrijednosti impedancije niskofrekventnog modula i pruža bolju zaštitu od korozije, u odnosu na čelik s jednim slojem akrilnog temeljnog premaza. Kod dva sloja akrilnog premaza, pore u gornjem sloju premaza nisu u istom položaju, u odnosu na pore u donjem sloju premaza, pa nema kontinuiteta pora od površine premaza do podloge.

Fernández-Pérez i sur. [14] također su impedancijom uočili djelovanje inhibicijskog pigmenta, cinkova fosfata u temeljnom akrilnom premazu koji daje dodatnu zaštitu čeličnoj podlozi kroz pasivacijski mehanizam. Cink fosfat podliježe hidrolizi u lužnatoj otopini, pri čemu se taloži zaštitni sloj cinkova hidroksida u porama premaza i na izloženoj čeličnoj podlozi. Međutim, s vremenom dolazi do smanjenja koncentracije pigmenta i smanjenja učinkovitost premaza. Poboljšani inhibicijski efekt ostvaruje se upotrebom završnog akrilnog premaza bez cinkovog fosfata.

Mjerenjem impedancije moguće je razlučiti i barijernu učinkovitost različitih tipova premaza. Prema Montazeri i sur. [15], umrežavanje smanjuje propusnost polimera jer smanjuje segmentnu pokretljivost i difuzivnost vode. Mafi i sur. [16] su pokazali da poliestar/epoksidni premaz ima veću barijernu učinkovitost od poliesterskog premaza. Razlog bolje zaštite podloge je visoka gustoća umreženosti poliestar/epoksidne mreže.

Barijerna učinkovitost organskih premaza može se, preko stupnja umreženosti, povezati s temperaturom staklastog prijelaza, T_g . T_g je temperatura u amorfnim polimerima pri kojoj se uočava nagli porast u brzini promjene specifičnog volumena polimera s temperaturom. Ispod T_g , polimerni lanci amorfnih polimera su u staklastom stanju. Iznad T_g , polimer prelazi u viskoelastično (gumeno) stanje, dolazi do povećanja molekularne pokretljivosti i slobodnog volumena. Porastom T_g , poboljšavaju se zaštitna barijerna svojstva premaza [17].

Ako temperatura premaza tijekom izlaganja premaši T_g vodom plastificiranog polimernog premaza, znatno se pogoršavaju svojstva barijere premaza [18]. Pri temperaturi većoj od T_g premaza, raste propusnost i pada niskofrekventna impedancija premaza zbog porasta slobodnog volumena i prodora vode i iona u premaz. Ovaj efekt uočili su Malviya i Tambe [19], kod premaza uronjenog u destiliranu vodu. Pri temperaturi višoj od T_g , premaz je izgubio učinkovitost zaštite nakon 96 h. Porast temperature, dovodi do širenja mikropora premaza, čime se povećava prodiranje elektrolita. Povećanjem prodora elektrolita kroz premaz, smanjuje se impedancija premaza. Kombinirani utjecaj vode i visoke temperature ubrzava degradaciju premaza.

Montazeri i sur. [7] pokazali su da se adhezija i trajnost adhezije epoksidnih premaza, povećavaju sa smanjenjem T_g . Gubitak adhezije povećava se s povećanjem modula elastičnosti (E), jer je elastična energija povezana s unutarnjim naprezanjem i smanjenjem prijanjanja premaza na metalnu podlogu. Prema navedenom, porastom T_g , povećava se i vrijednost E .

Adhezijska svojstva premaza često se povezuju s tzv. frekvencijom točke prekida (f_{45}). Poznato je da se fazni kut premaza smanjuje s povećavanjem vremena izlaganja premaza korozivnom elektrolitu [20]. Smanjenje faznog kuta premaza ovisi o primijenjenoj frekvenciji i relativnim vrijednostima otpora premaza i kapaciteta. Nakon zasićenja premaza elektrolitom, kapacitet premaza postiže konstantnu vrijednost a otpor premaza počinje se smanjivati, čime se smanjuje i iznos faznog kuta pri srednjim i nižim frekvencijama. f_{45} se definira kao frekvencija pri kojoj fazni kut postiže vrijednost 45° [19] i koristi se za izračun površine

odvajanja od podloge polimernih premaza u korozivnom okruženju. f_{45} smatra se proporcionalnom omjeru površine ispod odvojenog premaza i ukupne površine premaza. Porastom vremena izlaganja premaza u korozivnom okruženju, raste vrijednost f_{45} , što implicira povećanje površine odvajanja premaza od podloge.

U ubrzanom ispitivanju s neutralnom slanom maglom temperatura izlaganja iznosi 35 ± 2 °C a relativna vlažnost iznosi 100 %, dok kod prirodnog izlaganja, temperatura i relativna vlažnost zraka mogu varirati u širokom rasponu, ovisno o klimatskim uvjetima. Prisutnost NaCl-a na površini premaza može biti uzrokovana blizinom mora ili nekog drugog izvora, kao što je zasoljavanje prometnica. Uvjeti izlaganja u prirodnom okolišu mogu više ili manje nalikovati onima kod ubrzanog ispitivanja.

2. Opći i specifični ciljevi rada

Cilj ovoga istraživanja je praćenje impedancije četiri sustava premaza tijekom desetomjesečnog izlaganja u urbanom prirodnom okolišu metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Motivacija za provođenje ispitivanja je primjena nedavno razvijenog elektrokemijskog sklopa za mjerenje impedancije premaza, kojim je prvi puta omogućeno jednostavno i brzo praćenje impedancije uzoraka, izloženih ubrzanom ispitivanju ili prirodnom okolišu, bez utjecaja tekućeg elektrolita iz elektrokemijske ćelije, kakva je opisana normom EN ISO 16773-3 i bez ikakve intervencije na premazu. Dosada su slična mjerenja bez tekućeg elektrolita bila moguća samo ugradnjom senzora u premaz, što je zahtijevalo relativno kompleksan postupak ugradnje i čime se opet nije bilježilo stanje sustava bez ikakva utjecaja [2]. Sklop primijenjen u ovome radu čine mali prijenosni instrument za mjerenje impedancije naprednih karakteristika, ćelija s fleksibilnim polimernim elektrodama koje su elektrolitskom pastom električki vezane za premaz te prilagođeni *software* kojim se upravlja mjerenjem [12, 21, 22]. Elektrode i elektrolitska pasta se nakon mjerenja jednostavno uklanjaju s površine, što omogućava proizvoljan broj ponavljanja mjerenja na istim uzorcima, koji se nakon mjerenja nastavljaju izlagati u umjetnom ili prirodnom okolišu. Svrha provođenja ispitivanja je stjecanje novih saznanja o povezanosti impedancijskog odgovora premaza i okolišnih uvjeta, što je od izuzetne važnosti kod procjene trajnosti premaza.

3. Materijal i metode

3.1. Priprema obloženih uzoraka

Uzorci hladno valjanog čelika, dimenzija 15 cm x 10 cm x 0,3 cm i 15 cm x 10 cm x 1 cm, pripremljeni su za bojanje pjeskarenjem do stupnja čistoće Sa 2 $\frac{1}{2}$. Uzorci su zaštićeni premazima prema uputama proizvođača premaza. U **Tablici 1.** i **Tablici 2.** prikazani su podaci za četiri ispitana komercijalna sustava premaza u laboratoriju, odnosno prirodnom okolišu.

Tablica 1. Podaci o testiranim sustavima premaza u laboratoriju

Oznaka sustava	Osnovni premaz	Srednji slojevi	Gornji premaz	Broj slojeva (izmjerena DFT/ μm)
A	Epoksid obogaćen cinkom	Akril na bazi vode s pigmentom cinkova fosfata	Akril na bazi vode	3 (206,2 \pm 11,45)
B	Epoksid obogaćen cinkom	Akril na bazi vode s pigmentom cinkova fosfata (2x)	Akril na bazi vode sa željezovim „pahuljicama“	4 (218,2 \pm 12,77)
C	Epoksid obogaćen cinkom	Epoksid sa željezovim „pahuljicama“	Poliuretan s nespecificiranim barijernim pigmentima	3 (239,4 \pm 10,83)
D	Epoksid obogaćen cinkom	Epoksid sa željezovim „pahuljicama“ (2x)	Akrilni poliuretan	4 (192,6 \pm 7,95)

Tablica 2. Podaci o testiranim sustavima premaza u prirodnom okolišu

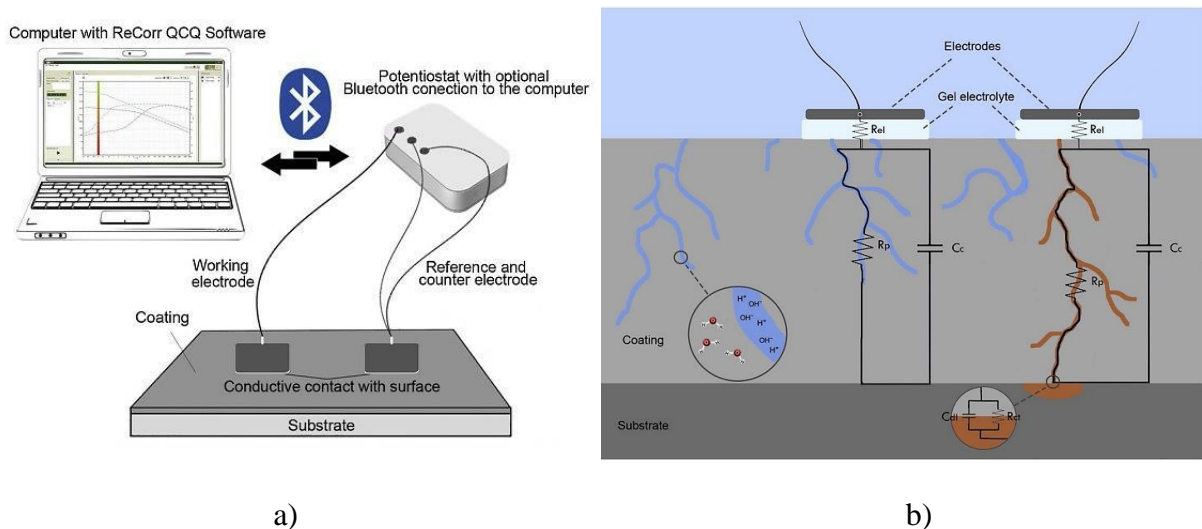
Oznaka sustava	Osnovni premaz	Srednji slojevi	Gornji premaz	Broj slojeva (izmjerena DFT/ μm)
A	Epoksid obogaćen cinkom	Akril na bazi vode s pigmentom cinkova fosfata	Akril na bazi vode	3 ($168,6 \pm 14,76$)
B	Epoksid obogaćen cinkom	Akril na bazi vode s pigmentom cinkova fosfata (2x)	Akril na bazi vode sa željezovim „pahuljicama“	4 ($262,2 \pm 21,51$)
C	Epoksid obogaćen cinkom	Epoksid sa željezovim „pahuljicama“	Poliuretan s nespecificiranim barijernim pigmentima	3 ($159,0 \pm 10,12$)
D	Epoksid obogaćen cinkom	Epoksid sa željezovim „pahuljicama“ (2x)	Akrilni poliuretan	4 ($227,2 \pm 9,94$)

3.2. EN ISO 9227 test neutralnog slanog raspršivanja (NSS)

Test neutralnog slanog raspršivanja je proveden u CW Specialist Equipment model SF/100 kabinetu prema EN ISO 9227, trajao je 720 h. Izlagani uzorci (**Tablica 1.**) su bili izloženi 3,5 %-tnoj otopini NaCl. Uzorci iz **Tablice 2.** izlagani su u atmosferi koja se prema HRN EN ISO 12944-2 normi može okarakterizirati kao umjerena [23].

3.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

ReCorr QCQ uređaj kojim su provedena EIS mjerenja premaza sastoji se od potencioštata/analizatora frekvencijskog odziva, fleksibilne elektrode s vodljivom polimernom površinom i vodljivim elektrolitom u obliku paste. Na **Slici 1.** je shematski prikaz EIS mjerenja s ReCorr QCQ uređajem i EIS ekvivalentnih strujnih krugova premaza. Površina elektrode iznosi 24 cm^2 . Metalna podloga premazom zaštićenih uzoraka predstavlja radnu elektrodu, dok fleksibilna polimerna elektroda ima dvije funkcije, protuelektrode i referentne elektrode. Kalibracija instrumenta je provedena na ćeliji visoke impedancije, koja oponaša premaz prema EN ISO 16773-3. Korišteni raspon frekvencija u mjerenjima je bio od 10 kHz do 100 mHz sa sinusoidalnom amplitudom od $\pm 50 \text{ mV}$.



Slika 1. Shematski prikaz: a) EIS mjerenja s ReCorr QCQ uređajem, b) EIS ekvivalentnih strujnih krugova [21]

EIS mjerenja provedena su:

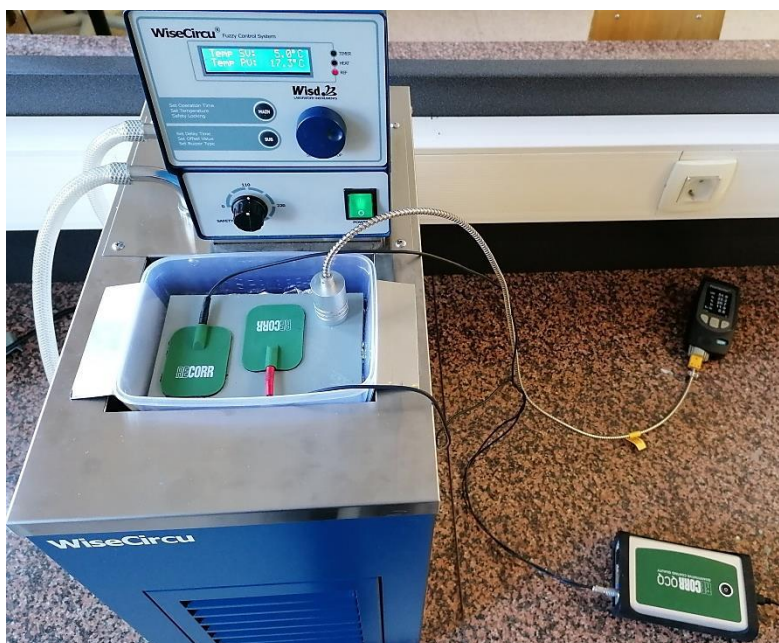
- u laboratoriju, na neizlaganim uzorcima i na istim uzorcima neposredno nakon 720 h izlaganja u slanoj komori (EN ISO 9227 NSS test) pri sobnoj temperaturi
- u laboratoriju, na neizlaganim uzorcima pri temperaturama 10-50 °C
- u prirodnom okolišu, tijekom izlaganja u periodu od 25. lipnja 2021. do 27. travnja 2022.

Prvo mjerenje provedeno je pri 20 °C, zatim je premaz hlađen na 15 te na 10 °C, preko vodene kupelji WiseCircu WCR. Zatim, premaz je zagrijavan na 25, 30, 35, 40, 45 i 50 °C. Pri navedenim temperaturama provedena su EIS mjerenja. Toplina se prenosi s vodene kupelji na destiliranu vodu te na transparentnu polipropilensku posudu, u kojoj se nalazi premazani uzorak. Prijenos topline s polipropilenske posude na premaz je pospješen s vodičem (alumijskom folijom). Na **Slici 2.** i **3.** su prikazana EIS mjerenja u laboratoriju, odnosno prirodnom okolišu.

Tijekom EIS mjerenja, okolišni uvjeti praćeni su DeFelsko PosiTector DPM senzorom.

3.4. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija

Mjerenje je provedeno prema EN ISO 11357 na Mettler Toledo DSC 823 kontroleru pri brzini skeniranja 20 °C min⁻¹ u temperaturnom rasponu od 0 do 90 °C u dva ciklusa zagrijavanja u atmosferi dušika uz konstantan protok od 60 mL min⁻¹.



Slika 2. Prikaz EIS mjerenja u laboratoriju

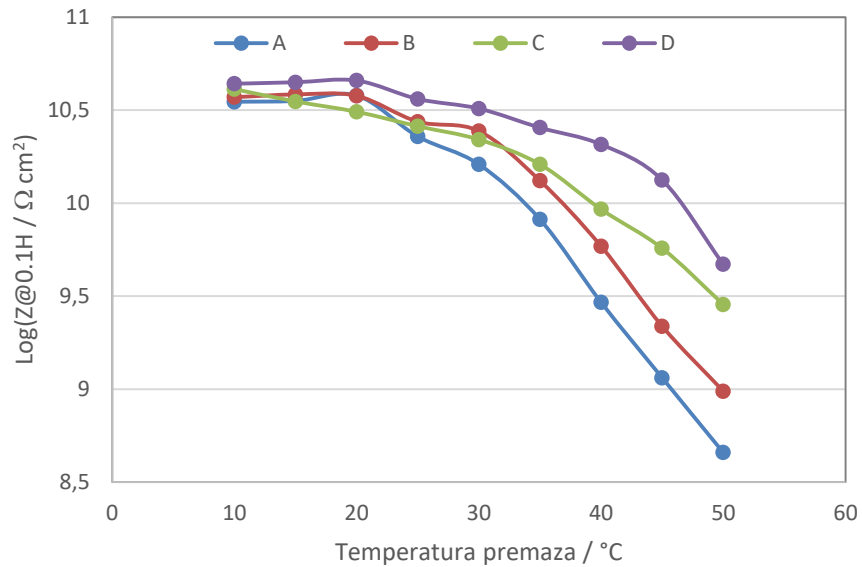


Slika 3. Prikaz EIS mjerenja u prirodnom okolišu

4. Rezultati

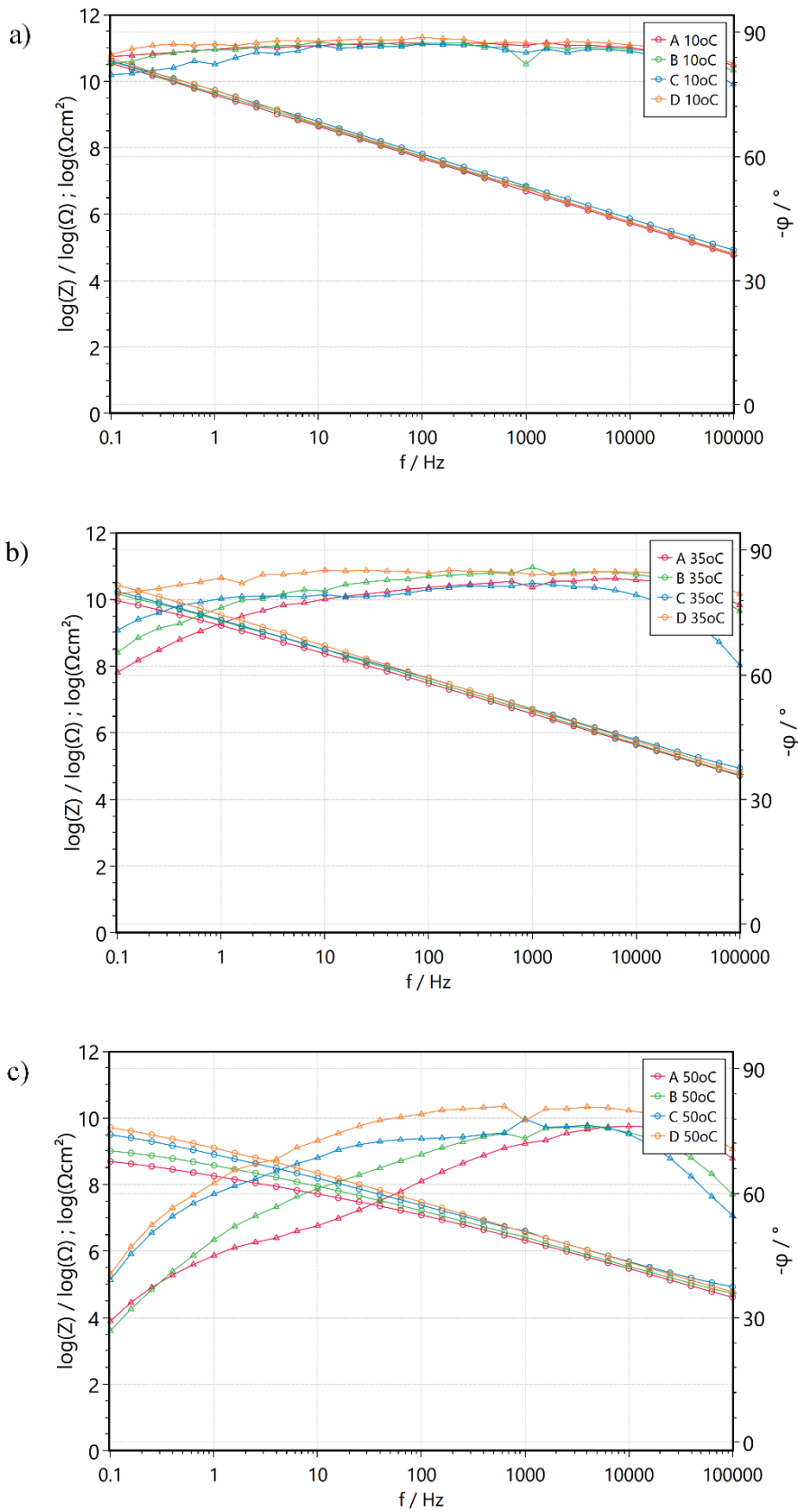
4.1. Premazi izlagani u laboratoriju

Na **Slici 4.** je prikazana ovisnost modula impedancije premaza A-D u laboratoriju o temperaturi premaza od 10 do 50 °C pri 0,1 Hz.



Slika 4. Prikaz ovisnosti modula impedancije ($\log Z$) pri 0,1 Hz o temperaturi premaza za četiri sustava premaza A, B, C i D u laboratoriju. Premazi A i B su na bazi vode, C i D su na bazi otapala.

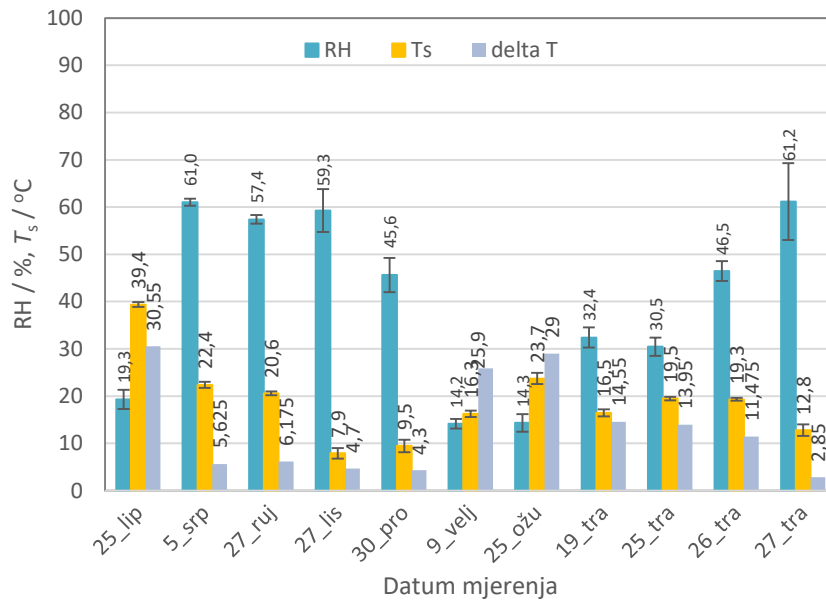
Na **Slici 5.** su prikazani Bodeovi dijagrami za premaze A-D u laboratoriju pri 10 (**Slika 5. a**), 35 (**Slika 5. b**) i 50 °C (**Slika 5. c**).



Slika 5. Bodeovi prikazi za sustave premaza A-D u laboratoriju pri 10 (a), 35 (b) i 50 °C (c)

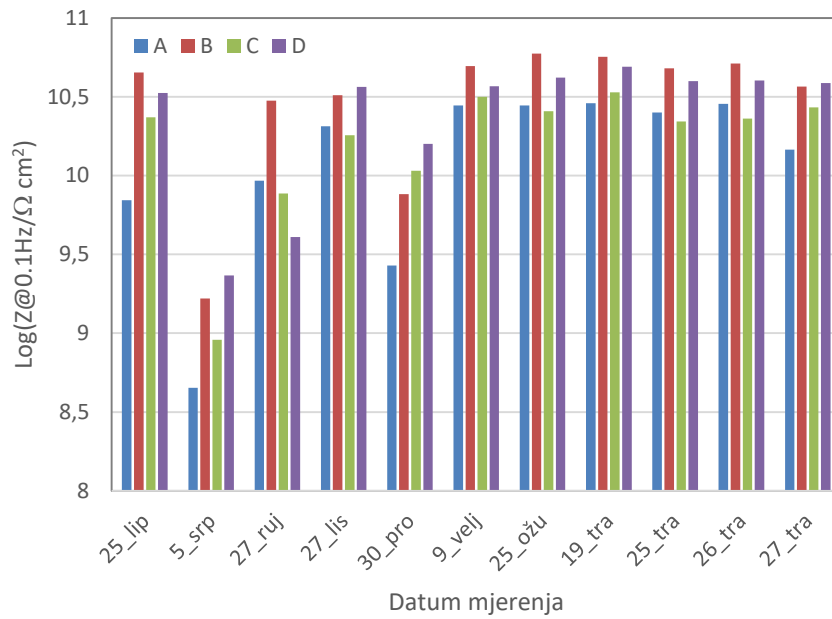
4.2. Premazi izlagani u prirodnom okolišu

Slika 6. pokazuje iznose relativne vlažnosti, temperature premaza te razlike temperature premaza i temperature rosišta tijekom EIS mjerenja na premazima A-D u prirodnom okolišu od 25. lipnja 2021. do 27. travnja 2022. godine.



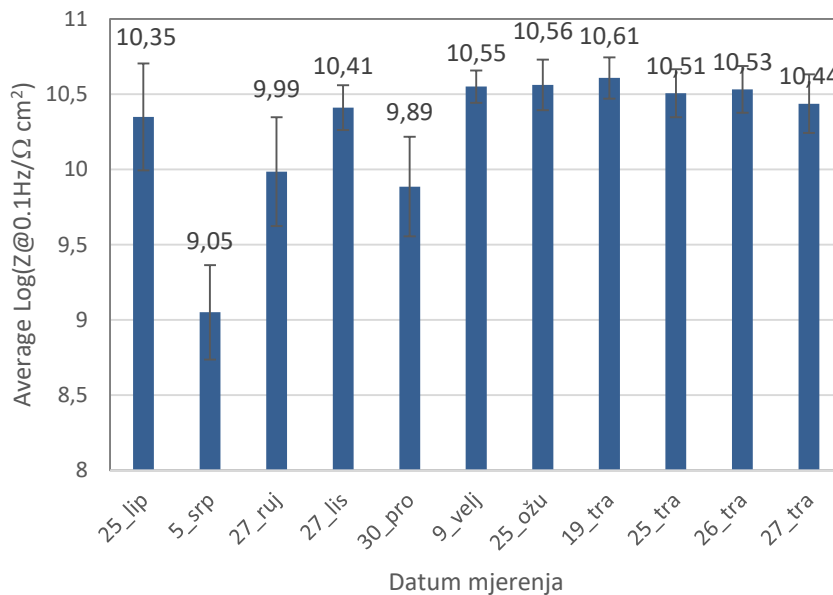
Slika 6. Prikaz srednjih vrijednosti relativne vlažnosti (R_H), temperature premaza (T_s) i razlike T_s i temperature rosišta, T_d (delta T) prilikom EIS mjerenja na četiri sustava premaza u prirodnom okolišu od 25. lipnja 2021. do 27. travnja 2022.

Slika 7. prikazuje module impedancije premaza A-D pri 0,1 Hz u prirodnom okolišu od 25. lipnja 2021. do 27. travnja 2022. godine.



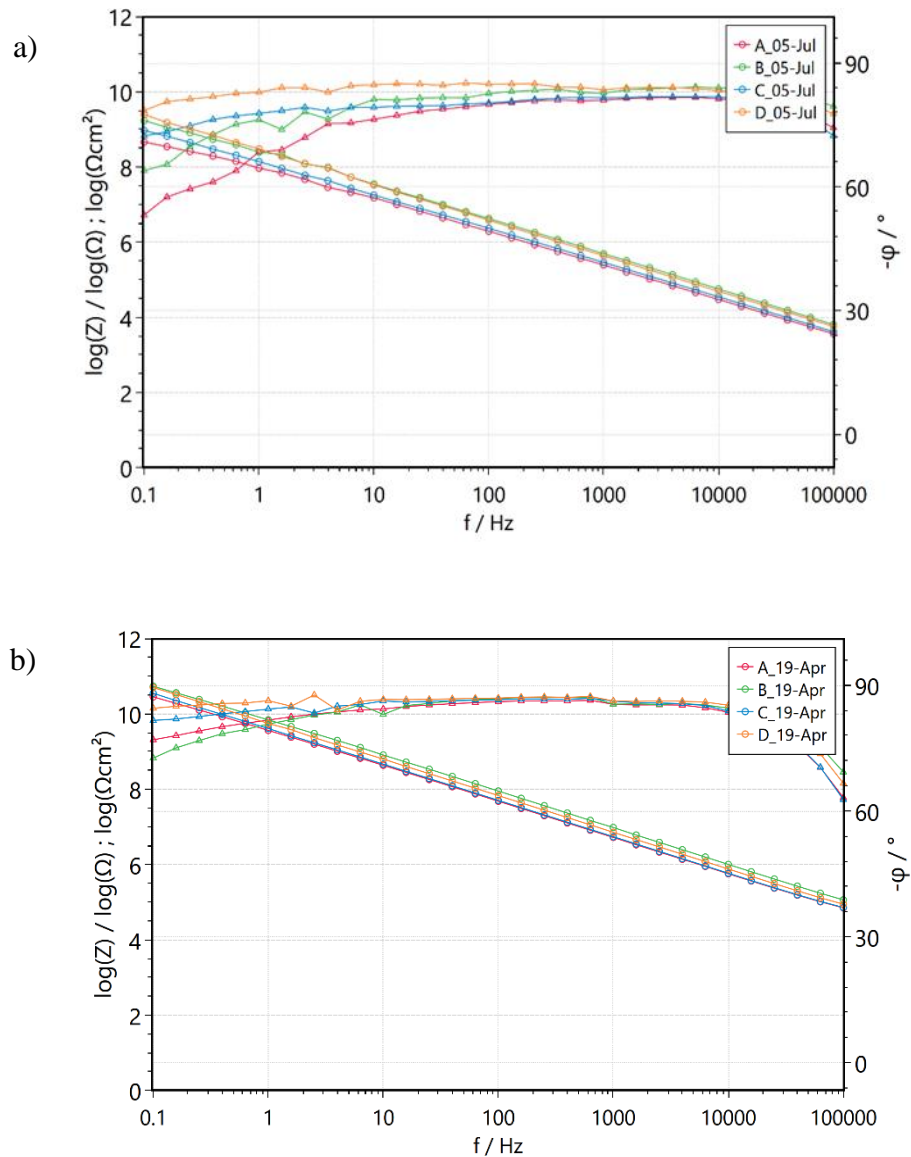
Slika 7. Prikaz modula impedancije ($\log Z$) pri 0,1 Hz za četiri sustava premaza A-D u prirodnom okolišu od 25. lipnja 2021. do 27. travnja 2022.

Na **Slici 8.** su prikazane srednje vrijednosti impedancije premaza (A-D) pri 0,1 Hz tijekom EIS mjerenja u prirodnom okolišu od 25. lipnja 2021. do 27. travnja 2022. godine.



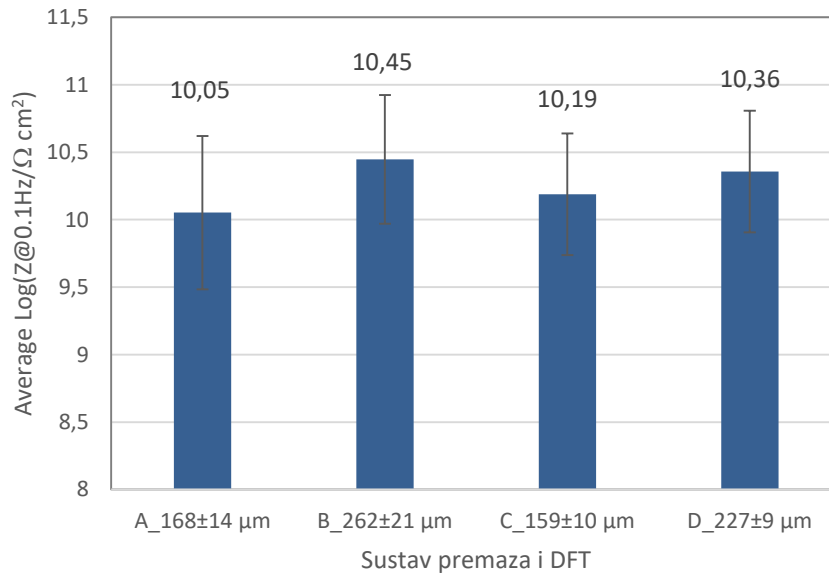
Slika 8. Prikaz srednje vrijednosti modula impedancije premaza pri 0,1 Hz u prirodnom okolišu od 25. lipnja 2021. do 27. travnja 2022.

Slika 9. pokazuje Bodeove dijagrame premaza A-D u prirodnom okolišu za slučaj najviše (5. srpanj 2021.) i najniže izmjerene impedancije (19. travnja 2022.).



Slika 9. Bodeov prikaz impedancije za sustave premaza A-D u prirodnom okolišu:
a) 5. srpnja 2021., b) 19. travnja 2022.

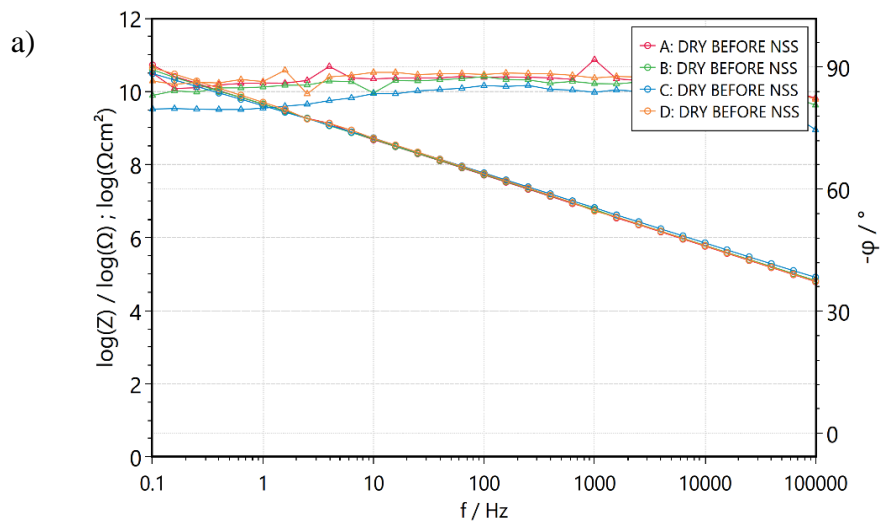
Na **Slici 10.** su prikazane srednje vrijednosti impedancija pojedinih premaza A-D izlaganih u prirodnom okolišu od 25. lipnja 2021. do 27. travnja 2022. godine.

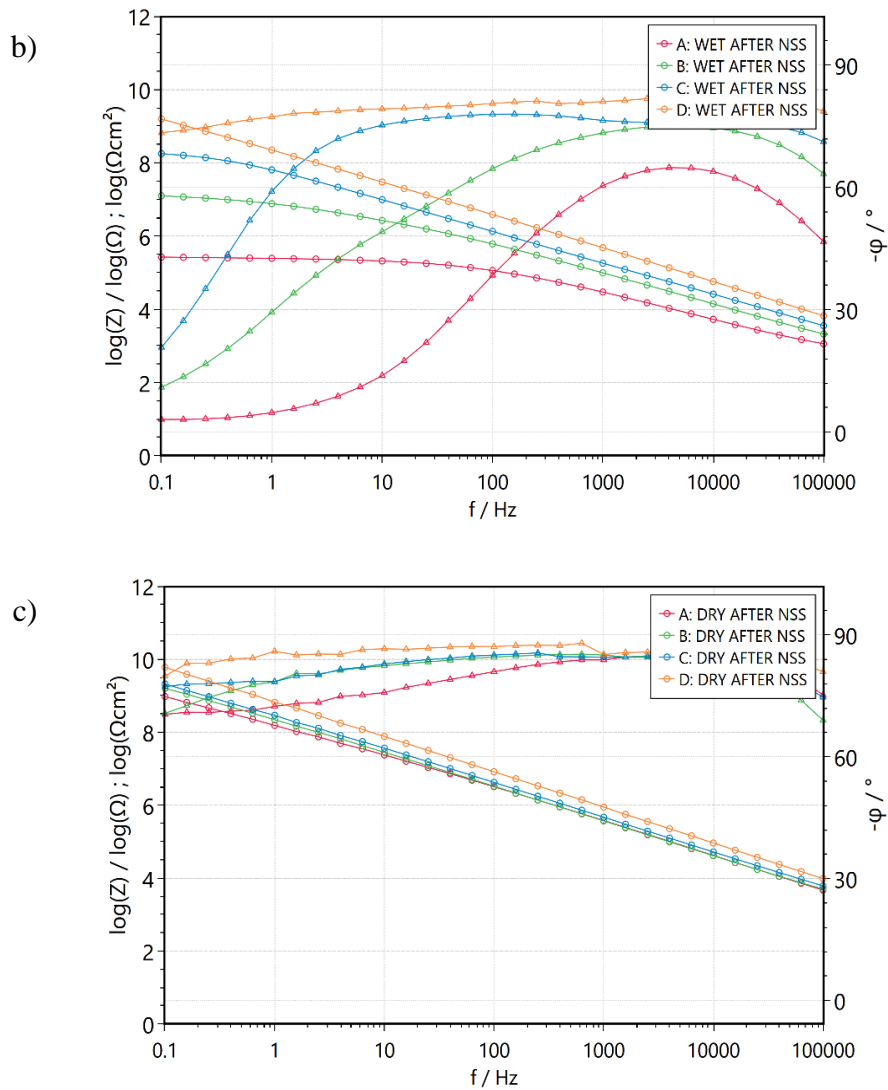


Slika 10. Prikaz srednje vrijednosti modula impedancije svakog premaza (A-D) pri 0,1 Hz u prirodnom okolišu od 25. lipnja 2021. do 27. travnja 2022.

4.3. Premazi izlagani u slanoj komori

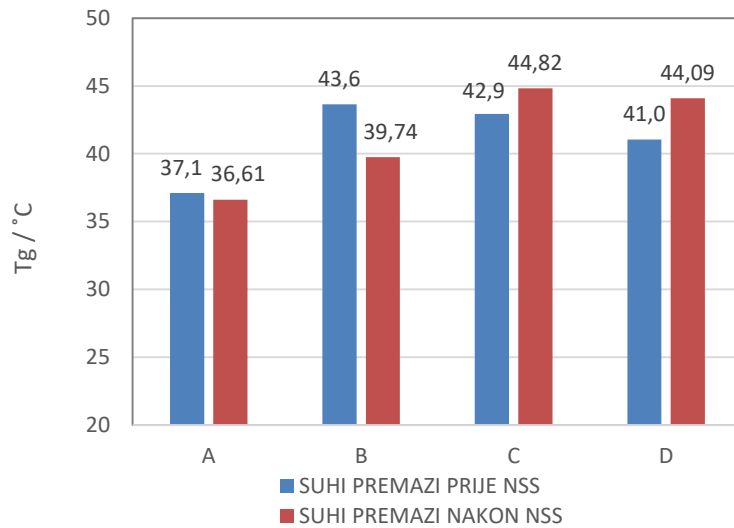
Slika 11. pokazuje Bodeove dijagrame suhih premaza A-D u laboratoriju prije NSS testa (**Slika 11. a**), mokrih (**Slika 11. b**) i suhih (**Slika 11. c**) premaza nakon NSS testa u slanoj komori.





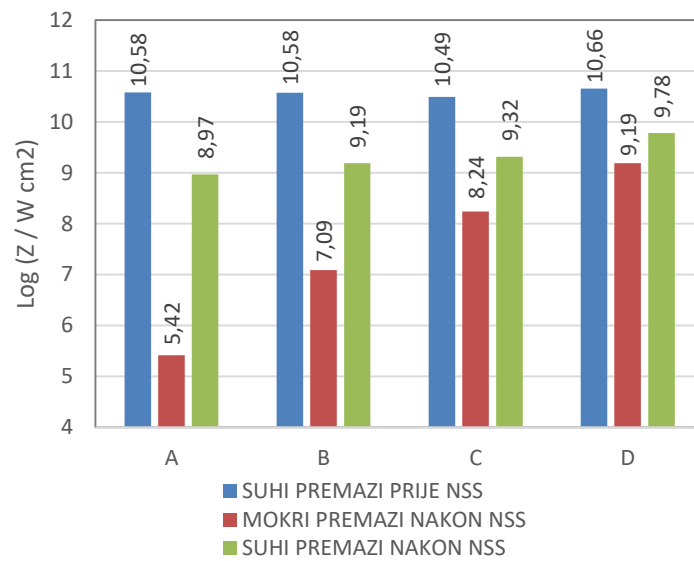
Slika 11. Bodeovi prikazi suhих premaza prije NSS testa (a), mokriх premaza nakon NSS testa (b), suhих premaza nakon NSS testa (c) u frekvencijskom rasponu 10^{-1} - 10^5 Hz

Na **Slici 12.** su prikazane T_g suhих premaza A-D u laboratoriju prije i nakon NSS testa u slanoj komori.



Slika 12. Prikaz T_g suhih premaza A-D u laboratoriju prije i nakon NSS testa

Slika 13. pokazuje iznose logaritama impedancije suhih premaza A-D prije NSS testa, suhih i mokrih premaza nakon NSS testa.



Slika 13. Prikaz modula impedancije suhih premaza A-D prije NSS testa, mokrih premaza nakon NSS testa, suhih premaza nakon NSS testa

5. Rasprava

EIS mjerenja su provedena na četiri sustava premaza A, B, C i D u laboratorijskim uvjetima za temperature premaza T_s , od 10 do 50 °C (**Slika 4.**). Na **Slici 4.** se zapaža da dolazi do smanjenja impedancije svih premaza pri temperaturama većim od 20 °C. Također, iz **Slike 4.** može se uočiti da premazi na bazi otapala (C i D) imaju veći iznos modula impedancije ($\log Z$) pri 0,1 Hz pri temperaturama jednakim ili većim od 35 °C, u odnosu na premaze na bazi vode (A i B), neovisno o debljini. Prema tome, premazi na bazi otapala (C i D) pri temperaturi jednakoj ili višoj od 35 °C pružaju bolju zaštitu metala od korozije od premaza A i B. Pojedinačno gledajući premaze na bazi vode, tanji premaz A ima manju učinkovitost zaštite, u odnosu na deblji premaz B. Premaz D pri svim ispitivanim temperaturama (10 - 50 °C) pruža najbolju zaštitu ($\log Z = 10,393 \Omega \text{ cm}^2$) dok, premaz A ($\log Z = 9,927 \Omega \text{ cm}^2$) pruža najslabiju zaštitu metalu.

Na **Slici 5.** su prikazani Bodeovi dijagrami za premaze A-D u laboratoriju pri 10, 35 i 50 °C u frekvencijskom rasponu 10^{-1} - 10^5 Hz. Porastom T_s , s 10 °C (**Slika 5. a**) na 35 °C (**Slika 5. b**) dolazi do pada impedancije premaza u niskofrekventnom području i pada faznog kuta u nisko i visokofrekventnom području [24], dok u području srednjih frekvencija premazi zadržavaju kapacitivno ponašanje i fazni kut blizak je 90°. Pri niskim frekvencijama pad faznog kuta izraženiji je nego pri visokim frekvencijama. Kod EIS mjerenja pri 50 °C fazni kutovi smanjuju se u cijelom frekvencijskom području (**Slika 5. c**). Iz najmanjeg iznosa impedancije u niskofrekventnom području svih premaza pri 50 °C, zaključuje se da je najslabija učinkovitost premaza pri 50 °C.

Kod EIS mjerenja provedenih u laboratorijskim uvjetima kontrolirana je temperatura, dok je vlažnost zraka iznosila približno 30 %. Temperaturno ovisna mjerenja provedena su kako bi se utvrdio utjecaj temperature na rezultat jer je poznato da promjena temperature utječe na molekularnu pokretljivost i transportna svojstva premaza, a time i njegovu impedanciju [25]. Porastom temperature, pogoršavaju se performanse premaza. Bez obzira na temperaturu, pri svim EIS mjerenjima na premazima u laboratoriju, sve vrijednosti logaritma impedancije pri 0,1 Hz bile su veće od 8,5.

Temperatura i relativna vlažnost su važni faktori koji utječu na barijerna svojstva premaza. Hayashibara i sur. [26] su uočili smanjenje modula impedancije (Z) u niskofrekventnom području s porastom temperature. Također, porastom relativne vlažnosti zamijećeno je smanjenje otpora premaza (R_c) te porast kapaciteta premaza (C_c). Do porasta kapaciteta

premaza dolazi zbog povećanog volumnog udjela adsorbirane vode u epoksidnom premazu. Iz navedenoga, volumni udio adsorbirane vode raste s porastom temperature i relativne vlažnosti. Molekule vode se vežu na hidrofilne skupine, poput hidroksilnih i karbonilnih skupina epoksidnog premaza. U uvjetima niske temperature i relativne vlažnosti, veliki je iznos otpora premaza jer postoji mali broj molekula vode u izoliranim klasterima. Pri visokoj temperaturi i relativnoj vlažnosti, formiraju se veliki klasteri molekula vode. Pri povišenoj temperaturi, dolazi do termalnog kretanja polimernih lanaca premaza, čime raste slobodni volumen epoksida. Porastom slobodnog volumena epoksida, omogućeno je stvaranje većih vodenih klastera, i njihova povezanost i kontinuiranost. Posljedica kontinuiranih vodenih klastera je naglo smanjenje otpora premaza. Iz smanjenja iznosa otpora premaza i rasta kapaciteta premaza, može se zaključiti da dolazi do degradacije premaza [26].

Na **Slici 6.** su prikazane srednje vrijednosti relativne vlažnosti (R_H), temperature premaza (T_s) i razlike T_s i temperature rosišta, T_d (delta T) prilikom EIS mjerenja u prirodnom okolišu. Iz logaritma modula impedancije ($\log Z$) pri 0,1 Hz za četiri sustava premaza A-D u prirodnom okolišu (**Slike 7. i 8.**), može se uočiti utjecaj temperature i relativne vlažnosti na iznos impedancije. U uvjetima visoke temperature ($> 20\text{ }^\circ\text{C}$) i visoke relativne vlažnosti ($> 60\%$), koje su izmjerene 5. srpnja 2021. (T_s i R_H su iznosile $22,38\text{ }^\circ\text{C}$, odnosno $61,02\%$), ispitivani premazi postižu najniže vrijednosti modula impedancije. Pri navedenim uvjetima, premaz D nudi najbolju zaštitu ($\log Z = 9,367\ \Omega\ \text{cm}^2$), dok premaz A pruža najslabiju zaštitu metalu ($\log Z = 8,653\ \Omega\ \text{cm}^2$). Dakle, najniža je impedancija premaza pri visokoj temperaturi i visokoj relativnoj vlažnosti. Navedeno su uočili Hayashibara i sur. [26].

Zbog jednostavnosti usporedbe impedancije i vremenskih uvjeta, razmatrane su srednje vrijednosti logaritma modula impedancije izmjerene u prirodnom okolišu pri 0,1 Hz od 25. lipnja 2021. do 27. travnja 2022. (**Slika 8.**). 19. travnja 2022. postiže se najveća srednja vrijednost modula impedancije pri 0,1 Hz ($\log Z = 10,61\ \Omega\ \text{cm}^2$), dok 5. srpnja 2021. najmanja je srednja vrijednost modula impedancije ($\log Z = 9,05\ \Omega\ \text{cm}^2$). Općenito, srednja vrijednost impedancije prati trend ovisan o okolišnim uvjetima. U nastavku se detaljnije analiziraju mjerenja s najvišom (5. srpanj 2021.) i najnižom (19. travanj 2022.) srednjom impedancijom u prirodnom okolišu.

Bodeovi prikazi mjerenja s najvišom (5. srpanj 2021.) i najnižom (19. travanj 2022.) srednjom impedancijom u prirodnom okolišu prikazani su na **Slikama 9. a i b.** Uočava se izraženo smanjenje faznog kuta s oko maksimalno 86° u srednjefrekventnom području do oko 52° u

niskofrekventnom području kod premaza u uvjetima visoke temperature i vlažnosti 5. srpnja 2021. Navedenome odgovaraju niže izmjerene impedancije pri 0,1 Hz ($\log Z < 10$). 19. travnja 2022. uočava se manje izraženo smanjenje faznog kuta s približno 87° u srednjefrekventnom području do oko 72° u niskofrekventnom području, a premazi zadržavaju vrlo visoku vrijednost impedancije ($\log Z > 10$).

Izlaganjem premaza u korozivnom mediju, smanjuje se fazni kut. Međutim, ovisno o primijenjenoj frekvenciji, različit je iznos smanjenja faznog kuta. U niskofrekventnom području, frekvencija je mala, fazni kut se brzo smanjuje sa smanjenjem R_c . Dok, pri visokim frekvencijama, fazni kut poprima visoke vrijednosti. Kada je R_c znatno manji od C_c vrijednosti, uočava se smanjenje faznog kuta u visokofrekventnom području [20]. Zuo i sur. [20] su zamijetili nagli pad faznog kuta premaza do 40° i otpora premaza do $10^7 \Omega \text{ cm}^2$ za premaze uronjene u 3,5 %-tnoj otopini NaCl pri 10 Hz. Navedenu pojavu su povezali s početkom korozije čelika ispod premaza [20].

Na **Slici 10.** su prikazane srednje vrijednosti modula impedancije pojedinačnih premaza u prirodnom okolišu pri 0,1 Hz od 25. lipnja 2021. do 27. travnja 2022. Redosljed srednje vrijednosti impedancije, premaz B > premaz D > premaz C > premaz A odgovara redosljedu debljine premaza. Iz navedenog se može zaključiti da, općenito, prevladava utjecaj debljine premaza na mjerenje impedancije.

Poznato je da izlaganjem premaza u agresivnom prirodnom okolišu može doći njegove razgradnje, primjerice, kod epoksidne smole, cijepaju se polimerni molekularni lanci. Cijepanjem polimernih molekularnih lanaca formiraju se i nestaju male molekule, čime nastaje hrapava površina gornjeg premaza, gubi se sjaj i mijenja se boja premaza. Tijekom degradacije premaza stvaraju se pore i mikropukotine u premazu, čime se povećava adsorpcija vode u premazu. Unutar premaza stvaraju se mjehuri pri zadržavanju otapala u premazu ili temeljnom sloju premaza. Također, mjehuri mogu nastati zbog stvorene sile prodiranja prilikom adsorpcije vode na međupovršini metal/premaz. S vremenom dolazi do rasta površine mjehura, premaz postupno gubi prijanjanje te u konačnici performanse. Pojava mjehura na premazu ukazuje na gubitak prijanjanja premaza i koroziju [27].

Tijekom izlaganja premaza u prirodnom okolišu od 25. lipnja 2021. do 27. travnja 2022., svi premazi postižu vrijednosti $\log Z > 8$ (**Slika 7.**), a na premazima nisu uočeni nikakvi defekti. Općenito vrijedi pravilo da premazi visoke kvalitete imaju $\log Z > 8$ u niskofrekventnom području [11]. Pošto impedancija ima vrijednost veću od 8 pri svim mjerenjima, može se

zaključiti da nije došlo do značajne razgradnje premaza, odnosno, svi premazi pružaju zadovoljavajuću zaštitu metalu. Navedeni zaključak je očekivan jer su premazi namijenjeni izlaganju u morskoj atmosferi, a ispitivani su u umjereno toploj vlažnoj klimi s toplim ljetom, bez utjecaja klorida i slane vode.

Relativno standardno odstupanje (engl. *relative standard deviation*, RSD) manje od 5 % postavljeno je kao kriterij prihvatljivosti za ponovljivost mjerenja. Kod svih EIS mjerenja postignuta je zadovoljavajuća ponovljivost jer je RSD manje od 5 %. Najveća RSD vrijednost prilikom EIS mjerenja iznosila je 0,69 % što ukazuje na dobru ponovljivost mjerenja.

Na **Slici 11.** su prikazani Bodeovi dijagrami suhih premaza A do D u laboratoriju prije i nakon NSS testa te mokrih premaza nakon NSS testa u slanoj komori. Iz Bodeovog prikaza suhih premaza prije NSS testa (**Slika 11. a**) vidi se raspon faznog kuta u niskofrekventnom području od 90° do oko 80° i $\log Z > 10$. Navedene vrijednosti faznog kuta i logaritma impedancije ukazuju na dobra barijerna svojstva premaza prije izlaganja u slanoj komori [20]. Nakon provođenja NSS testa, fazni kutovi mokrih premaza (**Slika 11. b**) pokazuju izraženi pad iznosa faznog kuta u niskofrekventnom području. Pad faznog kuta se povezuje s prodiranjem 3,5 %-tne otopine NaCl u premaz. Tijekom izlaganja premaza u slanoj komori, elektrolit prodire kroz premaz, smanjuje se otpor premaza i raste kapacitet premaza. Nakon zasićenja premaza s elektrolitom, kapacitet premaza održava konstantnu vrijednost, dok se otpor premaza i dalje smanjuje. Pad otpora premaza se povezuje s naglim padom faznog kuta [20]. Kod mokrog premaza A nakon NSS testa, najizraženiji je nagli pad faznog kuta u niskofrekventnom području. Fazni kut premaza A u niskofrekventnom području pada do približno 4° . Znatno smanjenje faznog kuta se povezuje sa smanjenjem učinkovitosti premaza [20]. Kod mokrog premaza D nakon NSS testa su najmanje izražene varijacije faznog kuta kroz cijelo frekvencijsko područje. Niska impedancija mokrog premaza A ($\log Z = 5,42 \Omega \text{ cm}^2$) u niskofrekventnom području je potvrda smanjene učinkovitosti premaza A nakon izlaganja premaza u slanoj komori. Kod ostalih premaza, osim premaza D dolazi do značajnog pada impedancije nakon izlaganja premaza u slanoj komori. Log Z mokrog premaza B nakon NSS testa u niskofrekventnom području iznosi $7,09 \Omega \text{ cm}^2$, a fazni kut približno iznosi 11° . Dok vrijednosti log Z premaza C i D u niskofrekventnom području iznose 8,24, odnosno 9,19 $\Omega \text{ cm}^2$. Kod premaza C se uočava nagli pad faznog kuta pri niskofrekventnom području ispod 24° , ali je $\log Z > 8$. Općenito vrijedi da premazi pružaju nedovoljnu zaštitu, ako je $\log Z < 8$ [11]. Prema tome, može se pretpostaviti da je došlo do potpunog prodiranja elektrolita kroz mokre premaze A i B te djelomičnog u premaze C i D.

Vera i sur. [28] su usporedili izlaganje premaza u prirodnom okolišu morske atmosfere i slanoj komori. Porastom vremena izlaganja, smanjuje se impedancija oba ispitivana sustava premaza u prirodnom okolišu i slanoj komori. Međutim, oba sustava premaza izložena u slanoj komori postižu niže impedancije, u odnosu na prirodni okoliš. Zaključeno je da do navedenoga dolazi jer su u slanoj komori agresivni korozivni uvjeti (37 °C, 100 %-tna vlažnost, 3,5 %-tna otopina NaCl) [28].

Organski premazi su efikasna barijera koja usporava difuziju agresivnih vrsta prema međupovršini metal/premaz. Prodiranje vode kroz premaz je inicijator degradacije premaza. Posebno se smatra značajnim odnos T_g i temperature ispitivanja jer se kao što je već prethodno spomenuto, barijerna svojstva premaza naglo narušavaju iznad T_g [19]. Unošenjem vode u premaz, dolazi do plastifikacije polimerne mreže premaza [29]. Roggero i sur. [29] su opazili da u prvih 24 h izlaganja premaza u otopini NaCl, voda ulazi u premaz, čime se smanjuje T_g premaza. Nakon 24 h izlaganja, postupno se povećava T_g premaza, koje se pripisuje otpuštanju plastifikatora iz premaza. Postupnim izlaskom plastifikatora iz premaza, plastifikator se ne zamjenjuje vodom, nego se stvaraju intermolekulske i intramolekulske veze koje ograničavaju kretanje molekula i dovode do porasta T_g [29].

Na **Slici 12.** su prikazane izmjerene temperature staklastog prijelaza za četiri sustava premaza (A do D) iz laboratorija. Poznato je da su ispod T_g premaza, energije aktivacije za difuziju i vodljivost izrazito visoke i električni otpor je velik. Međutim, iznad T_g premaza, smanjuje se električni otpor i olakšana je difuzija [25]. Najmanja T_g premaza A stoga objašnjava njegovu najveću osjetljivost na temperaturu (**Slika 12.**). Raspored T_g premaza B, C i D ne prati raspored njihove osjetljivosti na temperaturu. Ova činjenica može se objasniti time što T_g odražava pokretljivost polimernih lanaca, a pad impedancije pri niskim frekvencijama s temperaturom biva uzrokovan pokretljivošću lanaca i ionskom vodljivošću [30].

T_g suhih premaza A do D iz laboratorija razlikuje se prije i nakon NSS testa (**Slika 12.**). Nakon NSS testa, premazi C i D imaju veće T_g nego prije testa, vjerojatno zbog izlaska plastifikatora iz premaza. Premazi A i B nakon NSS testa imaju manje T_g nego prije testa, vjerojatno zato jer zagrijavanjem premaza na 35 °C (tijekom NSS testa) dolazi do raslojavanja premaza. Raslojavanje premaza se javlja zbog različitih termalnih svojstava premaza i čelika [31].

Poredak mokrih premaza prema barijernom djelovanju nakon NSS testa glasi: premaz D > premaz C > premaz B > premaz A (**Slika 13.**). Suhi premazi nakon NSS testa postižu veće

vrijednosti impedancije, u odnosu na mokre premaze. Također, iznosi faznih kutova su veći i manje su varijacije faznog kuta nego kod mokrih premaza nakon NSS testa (**Slika 11.**). Fazni kutovi suhih premaza nakon NSS testa su približno jednaki faznim kutovima premaza prije NSS testa. Međutim, značajno je zamijetiti da premazi nakon NSS testa imaju manje impedancije nego premazi prije NSS testa, što ukazuje na ireverzibilnu degradaciju premaza. Poredak suhih premaza: premaz D > premaz C > premaz B > premaz A prema impedanciji nakon NSS testa jednak je poretku mokrih premaza. Taj poredak poklapa se s poretkom dobivenim u ispitivanjima temperaturne ovisnosti impedancije u laboratoriju (**Slika 4.**) pri $T_s = 35^\circ\text{C}$ koja odgovara temperaturi tijekom NSS testa. Za razliku od prirodne izloženosti kod koje impedancija pri 0,1 Hz pretežito odražava utjecaj debljine premaza, tijekom i nakon NSS testa, impedancija odražava temperaturnu osjetljivost premaza te tako ukazuje da je ireverzibilna degradacija kod izlaganja u komori nastala pod utjecajem povišene temperature kao posljedica povećanja slobodnog volumena i ulaska agresivnog elektrolita u premaz.

Ovo je vrlo značajno opažanje jer s jedne strane ukazuje na uspješno ubrzanje degradacijskog procesa u slanoj komori, a s druge strane ukazuje na neadekvatnost uvjeta NSS testa u odnosu na prirodnu izloženost u umjerenom toploj vlažnoj klimi s toplim ljetom, bez utjecaja klorida i slane vode. Ipak, i mjerenja u laboratoriju i mjerenja kod prirodne izloženosti ukazala su na najbolju zaštitu koju pruža premaz D i najlošiju zaštitu koju pruža premaz A, odnosno razlučila su najbolji i najlošiji premaz.

6. Zaključci

Mjerenja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom inovativnim sklopom razvijenim na Zavodu za elektrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, omogućila su dubinski uvid u zbivanja, relevantna za zaštitu od korozije, u premazima izlaganim prirodnom i umjetnom korozivnom okolišu.

Iz Bodeovih dijagrama za premaze koji su u laboratoriju ispitivani u intervalu temperatura od 10 do 50 °C može se zaključiti da se porastom temperature, smanjuje impedancija premaza u niskofrekventnom području, a time i učinkovitost zaštite. Premazi pri $T_s \geq 35$ °C pokazuju jasno raspored impedancija $D > C > B > A$. Međutim, svi premazi iz laboratorija pri svim ispitivanim temperaturama nude odgovarajuću zaštitu metalu ($\log Z > 8,5$).

Kod izlaganja u prirodnom okolišu svi premazi postižu najniže vrijednosti impedancije u uvjetima visoke temperature i relativne vlažnosti (5. srpanj 2021.). Pri navedenim uvjetima raste slobodni volumen epoksida, i vjerojatno je da u premazu nastaju kontinuirani vodeni klasteri, koji znatno smanjuju otpor premaza. Pri niskoj temperaturi i relativnoj vlažnosti (19. travanj 2022.) premazi imaju najveću impedanciju jer se slobodni volumen i količina vode u premazu smanjuju te je vjerojatno da u premazu nastaju izolirani vodeni klasteri. Tijekom perioda izlaganja premaz se pretežito nalazio u stanju visokog otpora, te srednja vrijednost otpora premaza izlaganih u prirodnom okolišu odgovara poretku premaza po debljini, $B > D > C > A$. Porastom debljine premaza, raste srednja vrijednost impedancije premaza. Ne dolazi do značajne degradacije premaza ($\log Z > 8$) jer su premazi namijenjeni morskom okolišu, a izlagani su u umjereno toploj vlažnoj klimi s toplim ljetom, bez utjecaja morske atmosfere.

Tijekom EIS mjerenja postignuta je zadovoljavajuća ponovljivost jer je RSD manje od kriterija prihvatljivosti ($RSD < 5\%$).

Nakon ubrzanog ispitivanja NSS testom, mokri premazi iz laboratorija postižu znatno niže impedancije od onih prirodno izloženih pri bilo kojim uvjetima, osim u slučaju premaza D. Uočen je i nagli pad faznog kuta u niskofrekventnom području, koji ukazuje na prodiranje elektrolita u premaz, a time i smanjenu učinkovitost zaštite. Kod mokrog premaza A je najizraženiji pad faznog kuta do 4° u niskofrekventnom području, najmanja je izmjerena impedancija. Logaritam impedancije je manji od 8 kod mokrih premaza A i B. Mokri premaz D ima najveću impedanciju i najmanje varijacije faznog kuta kroz frekvencijsko područje, a

time i najbolju učinkovitost. Pretpostavlja se da dolazi do potpunog prodiranja elektrolita u mokre premaze A i B, djelomičnog u mokre premaze C i D.

Nakon NSS testa, T_g suhих premaza A i B je manja, u odnosu na T_g prije testa najvjerojatnije zbog djelomične degradacije premaza izlaganjem u slanoj komori. Kod premaza C i D T_g je veća nakon NSS testa jer najvjerojatnije plastifikator izlazi iz premaza. T_g premaza A i B nakon NSS testa niža je od T_g premaza C i D.

Impedancije suhих premaza nakon NSS testa su manje, u odnosu na impedancije premaza prije testa. Redoslijed mokrih premaza nakon NSS testa prema učinkovitosti jednak je redoslijedu suhих premaza nakon testa te redoslijedu premaza iz laboratorija pri $T_s \geq 35$ °C. Prema slaganju rezultata EIS mjerenja u prirodnom okolišu i laboratoriju može se zaključiti da do ireverzibilne degradacije premaza dolazi zbog povećanja slobodnog volumena premaza pod utjecajem temperature i ulaska elektrolita u premaz. Redoslijed impedancije premaza $D > C > B > A$ dolazi do izražaja kod agresivnijih ispitivanja u laboratoriju i uvjetovan je kvalitetom premaza, dok je kod blažih utjecaja tijekom prirodne izloženosti raspored $B > D > C > A$ uvjetovan debljinom premaza.

Iz mjerenja temperaturne ovisnosti impedancije i impedancije pri izlaganju u slanoj komori može se zaključiti da premazi na bazi otapala (C i D) pružaju bolju zaštitu čeliku od premaza na bazi vode (A i B), te da u obje skupine deblji premaz pruža bolju zaštitu od tanjeg.

7. Zahvale

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Sanji Martinez na pruženoj prilici, pomoći, stručnom vodstvu i detaljnim uputama prilikom izrade ovoga rada.

Zahvaljujem mag. appl. chem. Ines Šoljić na pomoći i savjetima prilikom rada na ReCorr QCQ uređaju.

Zahvaljujem svim zaposlenicima Zavoda za elektrokemiju na nesebičnoj pomoći i ugodnoj atmosferi prilikom izrade rada.

8. Popis literature

- [1] Moradighadi, N., Nestic, S., Tribollet, B., Identifying the dominant electrochemical reaction in electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta*, 400(139460) (2021) 1-10.
- [2] Jakab, M. A., Tormoen, G. W., Dante, J. F., Measurement Of Cpc Performance Using Eis Based Sensor Methods-Laboratory And Field Studies, *Int. Corros. Conf. Ser., NACE-080202* (2008) 1-16.
- [3] Allahar, K. N., Su, Q., Bierwagen, G. P., In situ monitoring of organic coatings under QUV/prohesion exposure by embedded sensors, *Corros. Sci.*, 64(11) (2008) 860-870.
- [4] Ismail, L., Ramesh, K., Nor, N. M., Jamari, S. K. M., Vengadaesvaran, B., Arof, A. K., Performance of polyester/epoxy binder coating system–studies on coating resistance, adhesion and differential scanning calorimetry, *Pigm. Resin Technol.*, 45 (2016) 158-163.
- [5] Allahar, K. N., Su, Q., Bierwagen, G. P., Hyung, L. D., Monitoring of the AC-DC-AC degradation of organic coatings using embedded electrodes, *Corros. Sci.*, 64(10) (2007) 773-787.
- [6] Tambe, S. P., Jagtap, S. D., Choudhari, R. N., Mallik, B. P., Influence of cross-linking agents and curing condition on the performance of epoxy coating, *Pigm. Resin Technol.*, 45(5) (2016) 354-362.
- [7] Montazeri, S., Ranjbar, Z., Rastegar, S., The correlation between adhesion durability and viscoelastic creep-recovery behavior in epoxy coatings, *Prog. Org. Coat.*, 111 (2017) 395-401.
- [8] Chen, Y., Wang, X., Li, Y., Zheng, G., Tu, X., Electrochemical impedance spectroscopy study for cathodic disbonding test technology on three layer polyethylene anticorrosive coating under full immersion and alternating dry–wet environments, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11 (2016) 10884-10894.
- [9] Bos, T., Prediction of coating durability-Early detection using electrochemical methods, doktorski rad, Tehnološko sveučilište Delft, 2008, str. 14-15
- [10] Xu, Y., Ran, J., Dai, W., Zhang, W., Investigation of service life prediction models for metallic organic coatings using full-range frequency EIS data, *Met.*, 7 (2017) 1-16.

- [11] Kuo, Y. T., Lee, C. Y., Lee, Y. L., Compact coating impedance detector for fast evaluation of coating degradation, *Meas.*, 124 (2018) 303-308.
- [12] Hudec, B., Ribičić, K., Martinez, S., Šoić, I., Quantitative Coating Quality Assessment on Offshore Platform, *Mater. Perform.*, 61(1) (2021) 52-55.
- [13] Grandle, J. A., Taylor, S. R., Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Method to Evaluate Coated Aluminum Beverage Containers Part 2: Statistical Analysis of Performance, *Corros. Sci.*, 53(05) (1997) 347-355.
- [14] Fernández-Pérez, B. M., González-Guzmán, J. A., González, S., Souto, R. M., Electrochemical impedance spectroscopy investigation of the corrosion resistance of a waterborne acrylic coating containing active electrochemical pigments for the protection of carbon steel, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9(4) (2014) 2067-2079.
- [15] Montazeri, S., Ranjbar, Z., Rastegar, S., A study on effects of viscoelastic properties on protective performance of epoxy coatings using EIS, *Prog. Org. Coat.*, 111 (2017) 248-257.
- [16] Mafi, R., Mirabedini, S. M., Naderi, R., Attar, M. M., Effect of curing characterization on the corrosion performance of polyester and polyester/epoxy powder coatings, *Corros. Sci.*, 50(12) (2008) 3280-3286.
- [17] Li, J., Jeffcoate, C. S., Bierwagen, G. P., Mills, D. J., Tallman, D. E., Thermal transition effects and electrochemical properties in organic coatings: part 1—initial studies on corrosion protective organic coatings, *Corros. Sci.*, 54(10) (1998) 763-771.
- [18] Bierwagen, G. P., He, L., Li, J., Ellingson, L., Tallman, D. E., Studies of a new accelerated evaluation method for coating corrosion resistance—thermal cycling testing, *Prog. Org. Coat.*, 39(1) (2000) 67-78.
- [19] Malviya, A. K., Tambe, S. P., Accelerated test methods for evaluation of WB coating system comprising of epoxy primer and polyurethane top coat, *Prog. Color, Color. Coat.*, 10(2) (2017) 93-104.
- [20] Zuo, Y., Pang, R., Li, W., Xiong, J. P., Tang, Y. M., The evaluation of coating performance by the variations of phase angles in middle and high frequency domains of EIS, *Corros. Sci.*, 50(12) (2008) 3322-3328.

- [21] Šoić, I., Martinez, S., Dubravić, M., Gel-Electrolyte EIS setup used for probing of IR Dried/Cured industrial coatings, *Prog. Org. Coat.*, 137 (2019) 1-11.
- [22] Martinez, S., Šoić, I., Špada, V., Unified equivalent circuit of dielectric permittivity and porous coating formalisms for EIS probing of thick industrial grade coatings, *Prog. Org. Coat.*, 153 (2021) 1-15.
- [23] <https://repozitorij.hzn.hr/norm/HRN+EN+ISO+12944-2%3A2018> (pristup 10. svibnja 2022.)
- [24] Razin, A. A., Ramezanzadeh, B., Yari, H., Detecting and estimating the extent of automotive coating delamination and damage indexes after stone chipping using electrochemical impedance spectroscopy, *Prog. Org. Coat.*, 92 (2016) 95-109
- [25] Bierwagen, G., Tallman, D., Li, J., He, L., Jeffcoate, C., EIS studies of coated metals in accelerated exposure, *Prog. Org. Coat.*, 46(2) (2003) 149-158.
- [26] Hayashibara, H., Tada, E., Nishikata, A., Evaluation of epoxy coating for ballast tanks under thermal cycling by electrochemical impedance spectroscopy, *ISIJ Int.*, 56(11) (2016) 2029-2036.
- [27] Zhang, Z., Wu, J., Su, T., Mo, X., Deng, H., Wu, Y., Zhang, Y., Life Prediction for Anticorrosive Coatings on Steel Bridges, *Corros. Sci.*, 76(8) (2020) 773-785.
- [28] Vera, R., Cruz, E., Bagnara, M., Araya, R., Henríquez, R., Díaz-Gómez, A., Rojas, P., Evaluation of anticorrosive coatings on carbon steel in marine environments: Accelerated corrosion test and field exposure, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13(1) (2018) 898-914.
- [29] Roggero, A., Villareal, L., Caussé, N., Santos, A., Pébère, N., Correlation between the physical structure of a commercially formulated epoxy paint and its electrochemical impedance response, *Prog. Org. Coat.*, 146 (2020) 1-31.
- [30] Roggero, A., Caussé, N., Dantras, E., Villareal, L., Santos, A., Pébère, N., Thermal activation of impedance measurements on an epoxy coating for the corrosion protection: 1. Dielectric spectroscopy response in the dry state, *Electrochim. Acta*, 303 (2019) 239-245.
- [31] Weibiao, Q., Bingfan, L., Zhangyang, K., Differential scanning calorimetry and electrochemical tests for the analysis of delamination of 3PE coatings, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 14 (2019) 7389-7400.

9. Sažetak

Valentino Golub

Napredna ocjena kvalitete premaza za zaštitu od korozije elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

Organski premazi najčešća su metoda zaštite od korozije. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je elektrokemijska tehnika koja daje informaciju o barijernim svojstvima premaza, koja su značajna za njihovu zaštitnu djelotvornost protiv korozije. Promjena impedancije u niskofrekventnom području upućuje na razgradnju premaza. U ovom radu primijenjen je inovativni sklop za jednostavno mjerenja impedancije premaza kod prirodne izloženosti i pri ubrzanim ispitivanjima. Takvo mjerenje omogućilo je detaljan uvid u odgovor premaz na promjene u prirodnom i umjetnom okolišu.

Izvedena su EIS mjerenja na četiri sustava premaza sa znatno različitim barijernim karakteristikama u laboratoriju, pri temperaturama 10-50 °C, u prirodnom urbanom okolišu tijekom deset mjeseci izlaganja te prije i nakon 720 h izlaganja u slanoj komori (EN ISO 9227 NSS test).

Ispitivanjem premaza u laboratorijskim uvjetima u intervalu temperatura 10-50 °C, uočen je pri temperaturama ≥ 35 °C raspored impedancije $D > C > B > A$ koji se poklapa s rasporedom uočenim nakon ispitivanja u slanoj komori i odraz je kvalitete premaza.

Kod izlaganja premaza u prirodnom okolišu, rezultat mjerenja impedancije ovisi i o temperaturi i o vlažnosti zraka. Premazi pokazuju najveću učinkovitost pri niskoj temperaturi i relativnoj vlažnosti, a najnižu pri visokoj temperaturi i relativnoj vlažnosti. Veći dio perioda izlaganja premazi pokazuju visoku impedanciju i redosljed srednje vrijednosti impedancije poklapa se s rasporedom debljina premaza $B > D > C > A$.

Agresivnija ispitivanja u laboratoriju ukazuju na bolju kvalitetu premaza na bazi otapala u odnosu na one na bazi vode, te da unutar svake od navedenih kategorija, bolju zaštitu pruža deblji premaz.

Ključne riječi: elektrokemijska impedancijska spektroskopija, organski premazi, temperatura staklastog prijelaza, temperatura premaza, slana komora

10. Summary

Valentino Golub

Advanced quality assessment of protective coatings for corrosion control by electrochemical impedance spectroscopy

Organic coatings are the most common method of corrosion protection. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) is an electrochemical technique that provides information on the barrier properties of coatings, which are important for their protective effects against corrosion. A change in impedance in the low-frequency range indicates coating degradation. This paper applies an innovative circuit for simple coating impedance measurements at natural exposure and accelerated tests. Such a measurement provided a detailed insight into the coating response to changes in the natural and artificial environment.

EIS measurements were performed on four coating systems with significantly different barrier characteristics in the laboratory, at temperatures of 10-50 °C, in the natural urban environment during ten months of exposure and before and after 720 h of exposure in the salt chamber (EN ISO 9227 NSS test).

By testing the coatings in laboratory conditions in the temperature range of 10-50 °C, the impedance distribution $D > C > B > A$ was observed at temperatures ≥ 35 °C, which coincides with the distribution observed after the salt chamber test and reflects the quality of the coating.

When the coatings are exposed to the natural environment, the result of impedance measurement depends on both temperature and humidity. The coatings show the highest efficiency at low temperature and relative humidity, and the lowest at high temperature and relative humidity. Most of the exposure period coatings show high impedance, and the order of the mean impedance value coincides with the coating thickness distribution $B > D > C > A$.

More aggressive laboratory tests indicate a better quality of solvent-based coatings than water-based coatings, and that within each of these categories, a thicker coating provides better protection.

Keywords: electrochemical impedance spectroscopy, organic coatings, glass transition temperature, coating temperature, salt chamber

11. Životopis

Valentino Golub rođen je 16. studenog 1998. u Zagrebu. 2013. završava osnovnu školu u Osnovnoj školi Ljubo Babić u Jastrebarskom. Iste godine upisuje smjer Opća gimnazija u Srednjoj školi Jastrebarsko u Jastrebarskom. 2017. završava srednju školu i upisuje preddiplomski studij Primijenjena kemija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Od 2019. član je Studentske sekcije Hrvatskog društva kemijskih inženjera i tehnologa gdje sudjeluje u organizaciji mnogih projekata, primjerice „Zimska škola robotike“, „Hodnicima FKIT-a“, „Studentski kongres o karcinomu“, „Breaking Bad by FKIT“, „Waste to Energy“. Stručnu praksu odradio je na drugoj godini preddiplomskog studija u tvrtci Jamnica plus d.o.o. Dobitnik je STEM stipendije u akademskoj godini 2019./2020. koju dodjeljuje Ministarstvo znanosti i obrazovanja. Na trećoj godini studija volontira u Laboratoriju za kemiju čvrstog stanja i kompleksnih spojeva na Institutu Ruđer Bošković, gdje je sintetizirao oksazolinski kompleks za katalizu. 2020. završio je preddiplomski studij Primijenjene kemije. Iste godine upisuje diplomski studij Primijenjena kemija, modul Primijenjena organska kemija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije.