

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Petra Švelić, Šejla Zukić

**RAZVOJ ELEKTROKEMIJSKOG IMPEDANCIJSKOG SENZORA ZA
IN SITU OCJENU DJELOTVORNOSTI ZAŠTITNIH PREMAZA**

Zagreb, 2016.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za elektrokemiju pod vodstvom prof. dr. sc. Sanje Martinez i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2015./2016.

Popis kratica i simbola

Kratice

BDP	bruto domaći proizvod
EIS	elektrokemijska impedancijska spektroskopija
PMMA	poli(metil-metakrilat)
PTFE	poli(tetrafluor-etilen]
UV	ultraljubičasto
ZKE	zasićena kalomel elektroda

Simboli

A	površina [cm^2]
C	kapacitet [F]
C_0	kapacitet u vremenu $t = 0$ [F]
C_{dl}	kapacitet dvosloja [F]
C_{premaz}	kapacitet premaza [F]
f	frekvencija [Hz]
I	jakost struje [A]
I_{ac}	jakost izmjenične struje [A]
R	otpor [Ω]
R_p	polarizacijski otpor [Ω]
R_{pora}	otpor pora [Ω]
R_u	nekompenzirani otpor [Ω]
t	vrijeme [s]
U	napon [V]
U_0	napon u vremenu $t = 0$ [V]
U_{ac}	napon izmjenične struje [V]
$U(t)$	napon u vremenu t [V]
Z	impedancija [Ω]
$ Z $	apsolutna vrijednost impedancije [Ω]
Z_{im}	imaginarni dio impedancije [Ω]

Z_{otpornik}	impedancija otpornika [Ω]
Z_{re}	realni dio impedancije [Ω]
ε	dielektrična konstanta
ε_0	dielektrična konstanta vakuuma, $8,85 \times 10^{-12}$ F/m
$\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}$	dielektrična konstanta vode
ϕ	volumni udio upijene vode [%]

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. KOROZIJA MATERIJALA	2
2.1.1. Ekonomski utjecaj korozije	3
2.1.2. Ublažavanje korozijskih oštećenja	3
2.2. ORGANSKI PREMAZI	4
2.2.1. Podjela organskih premaza	4
2.2.2. Komponente premaza	5
2.2.3. Nanošenje organskih premaza	5
2.2.4. Procjena trajanja premaza	6
2.3. DEGRADACIJA PREMAZA	6
2.3.1. Glavni razlozi za degradaciju premaza	7
2.3.2. Elektrokemijski procesi na metalnoj površini	7
2.4. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA	9
2.4.1. Teorijska podloga elektrokemijske impedancijske spektroskopije	9
2.4.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	11
2.4.3. Sustav za mjerenje EIS premaza	12
2.4.3.1. Elektrokemijska ćelija	12
2.4.3.2. Elektrode	13
2.4.3.3. Elektrolit	14
2.4.4. EIS parametri	14
2.4.5. Vrste prikaza EIS mjernih podataka	16
2.4.5.1. Karakteristični izgled dijagrama za neoštećeni i oštećeni premaz	17
2.4.6. Instrumentalni parametri EIS mjerenja	18
2.4.7. Pravila za provedbu EIS mjerenja	19
2.4.8. Procjena kvalitete premaza na osnovu EIS mjerenja	20
2.5. RAZVOJ EIS SENZORA ZA OCJENU KVALITETE PREMAZA	21
3. PLAN RADA	22
3.1. APARATURA	24
3.1.1. Mjerenja s velikom ćelijom	25
3.1.2. Mjerenja s malom ćelijom	26
3.1.3. Mjerenja pomoću dvije male ćelije	26
3.1.4. Mjerenja s komercijalnim elektrodama	27

4. REZULTATI I RASPRAVA	28
5. ZAKLJUČAK	41
6. ZAHVALE	42
7. POPIS LITERATURE	43
8. SAŽETAK	45
9. SUMMARY	46

1. UVOD

U današnje vrijeme, gotovo ne postoje metalne površine koje nisu zaštićene nekim oblikom premaza. U tu svrhu najviše se koriste organski premazi. Oni se upotrebljavaju u zaista širokom području primjena. Bitno je naglasiti kako je ključno kontrolirati stanje premaza u bilo kojim uvjetima da se on nalazi. Čak i kad bi uvjeti bili idealni, svaki metal koji je zaštićen premazom nastoji se vratiti u termodinamičko stanje niže energije, procesom korozije. Iz tog razloga nijedan premaz ne može biti čudotvoran i štiti metal zauvijek, pogotovo jer realni uvjeti pridonose još bržem propadanju sustava premaz/metal.

Ukoliko se sustav premaz/metal ne kontrolira redovito, može doći do značajnih posljedica koje mogu biti izravne ili neizravne. Utjecaj korozije je najviše izražen u industrijskim postrojenjima, elektranama i kemijskim tvornicama. Tu dolazi do velikih financijskih gubitaka budući da staje proizvodnja i popravci su skupi. Isto tako, korozija može značajno utjecati na okoliš i svakodnevni život ljudi, njihovu sigurnost i zdravlje. Budući da korozija toliko utječe na ekonomiju, okoliš i društvo, znanstvenici diljem svijeta rade na postupcima kojima bi njezinu pojavu mogli uočiti na vrijeme. Većina današnjih instrumenata za analizu sustava premaz/metal je skupa i nepraktična za *in situ* primjenu.

Zbog navedenih razloga, cilj ovog rada je konstruirati impedancijski senzor jeftine i jednostavne konstrukcije, pogodan za višestruku upotrebu. Senzorom bi se omogućilo praćenje stanja premaza povremenim mjerenjima tijekom životnog vijeka premaza te uočavanje degradacije na temelju elektrokemijskih impedancijsko-spektroskopskih (EIS) mjerenja dok oštećenja još nisu vidljiva okom. Problem konstrukcije impedancijskog senzora je i elektrotehničke i elektrokemijske prirode. Zato je važno da princip mjerenja novokonstruiranim senzorom olakšava izradu cijenom pristupačnog elektroničkog instrumenta koji će zamijeniti potenciostat.

U ovom radu ispitivalo se četiri konstrukcije senzora, počevši od velike staklene ćelije koja je izrađena prema normi HRN EN ISO 16773-2, a zatim se išlo na smanjivanje površine ćelije i smanjivanje broja elektroda s tri na dvije, potom na eliminaciju potrebe kontakta s golom površinom metala, te pojednostavljenje mjerenja koje se više ne provodi u odnosu na fiksni potencijal, već oko 0 V potencijala, što će kasnije bitno utjecati na jednostavnost izvedbe elektroničkog dijela instrumenta.

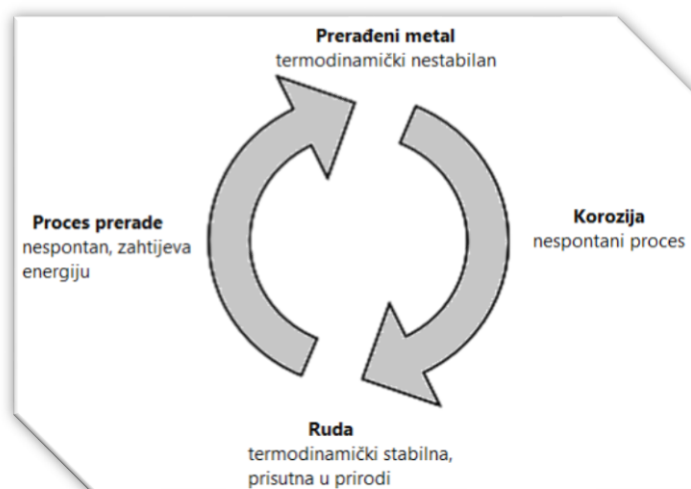
2. TEORIJSKI DIO

2.1. KOROZIJA MATERIJALA

Korozija je naziv za nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala, uzrokovano fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima. Prema ovoj općoj definiciji korozije, korodirati mogu ne samo metali, nego i drugi materijali kao keramika, staklo, polimerni materijali i beton. Međutim, kada se govori o koroziji, a ne spominje posebno materijal, misli se na koroziju metala.

Razlog da se korozija metala tretira posebno od razaranja drugih materijala je sposobnost velike električne vodljivosti metala, zbog čega je njihova korozija obično elektrokemijske prirode, dok je kemijsko propadanje električki nevodljivih materijala (plastike, keramike) vođeno drugim fizikalno-kemijskim principima [1]. Korozija u užem smislu riječi, je dakle, elektrokemijska degradacija koja se javlja na međupovršini metal/otopina gdje metal oksidira (anodna reakcija), a vrste iz otopine kao što je kisik se reduciraju (katodna reakcija) [2].

Korozija se javlja jer je većina metala sama po sebi nestabilna. Metali se dobivaju iz ruda koje su bogate potrebnim metalima. Iz ruda, metali se ekstrahiraju najčešće pomoću kemijske ili elektrolitske redukcije. Ti procesi nisu spontani i zbog toga zahtijevaju velike količine energije. S druge strane, kada je metal u elementarnom stanju, spontano se pokušava vratiti u svoje početno stanje procesom korozije. Spomenuti procesi su shematski prikazani na slici 1. [2].



Slika 1. *Petlja prerade metala i korozijskih procesa* [2]

2.1.1. Ekonomski utjecaj korozije

Korozija metala ima značajan utjecaj na ekonomiju. Istraživanja o troškovima korozije se provode u velikom broju država. Iako metodologija istraživanja varira, procijenjeni godišnji troškovi se kreću od 1,5 do 5,2 % BDP-a [2].

Ustanovljeno je da godišnji troškovi zbog korozije metala, uključujući i mjere za zaštitu od korozije, iznose u visokoindustrijaliziranim državama do 1000 dolara po stanovniku. Prema statistici švedskog Instituta za koroziju, od korozije je tijekom 33 godine propalo 44 % ukupno proizvedenog željeza. Podaci o troškovima nisu cjeloviti jer nisu obuhvaćene sekundarne štete nastale zbog korozije, npr. nesreće, ugroženost zdravlja ljudi, gubici u proizvodnji i druge [1].

2.1.2. Ublažavanje korozijskih oštećenja

Metal se različitim metodama može zaštititi od procesa korozije. Pravovremenom i odgovarajućom zaštitom materijala, početak korozije se može odgoditi i u konačnici se može smanjiti brzina odvijanja korozijske reakcije.

Najčešći načini zaštite materijala od korozije su:

- Elektrokemijska zaštita

Ovisno o načinu polarizacije, može biti katodna i anodna. Katodna zaštita se temelji na usporavanju korozije katodnom polarizacijom metala, to jest pomakom elektrokemijskog potencijala metala u negativnom smjeru. Za razliku od katodne, anodnom polarizacijom metali se pasiviraju pomakom potencijala u pozitivnijem smjeru.

- Zaštita obradom korozijske sredine

Provodi se uklanjanjem aktivatora ili uvođenjem inhibitora korozije.

- Zaštita prevlakama

Temelji se na odvajanju metalne površine od korozivne okoline. Najčešće se u tu svrhu koriste organski premazi [1].

U većini slučajeva koristi se više metoda odjednom.

2.2. ORGANSKI PREMAZI

Zaštita metalnih površina organskim prevlakama jedan je od najrasprostranjenijih tehnoloških postupaka. Čak $\frac{3}{4}$ ukupnih metalnih površina zaštićeno je organskim prevlakama. Za neke je površine to nezamjenjiv način zaštite [1].

Premazi su tekući ili praškasti proizvodi koji naneseni u vrlo tankim slojevima na podlogu prelaze u tvrd, dobro prijanjajući film koji služi u zaštitne i/ili dekorativne svrhe. To su najčešće disperzije pigmenata, punila, aditiva i otapala u vezivnoj matici [3].

Organski premazi čine barijeru koja štiti supstrat od korozivnih kemikalija i okoliša, posebice kod uronjenih objekata. Zbog oštih okolišnih uvjeta kojima su premazi često izloženi, njihova niska propusnost naspram vode i agresivnih vrsta je kritični čimbenik u zaštiti od korozije.

Propusnost premaza određuje brzinu prijenosa vode, kisika i ostalih molekula do površine čelika gdje sudjeluju u procesu korozije. Stoga je procjena propusnosti posebno važna u praktičnim primjenama premaza i razvoju novih premaza [4].

2.2.1. Podjela organskih premaza

Organski premazi se dijele na tvrde, polutvrde i mekane premaze.

▪ Tvrđi premazi

Premazi koji se kemijski mijenjaju tijekom procesa očvršćivanja. Obično se koriste za nove konstrukcije ili u svrhu održavanja premaza. Mogu biti organski ili anorganski. Ovdje se ubrajaju epoksidni, poliuretanski, vinilni premazi i drugi.

▪ Polutvrđi premazi

Premazi koji, nakon sušenja, ostaju fleksibilni i dovoljno čvrsti da ne dolazi do mehaničkih oštećenja niti do erozije vode.

▪ Mekani premazi

Vrste premaza koje se ne suše, nego ostaju trajno mekane. Oni se ne preporučuju. Tamo gdje se mekani premazi primjenjuju, treba biti omogućen siguran pristup kako bi se mogla ispitati kvaliteta premaza i napraviti procjena uvjeta unutarnjih dijelova koja može uključivati uklanjanje mrlja. Kada nije omogućen siguran pristup, mekani premaz se mora ukloniti. [5]

2.2.2. Komponente premaza

Temeljne komponente organskih premaza su:

- Veziva

Veziva su mješavine jednog ili više organskih polimera. To su organske tvari u tekućem ili praškastom stanju koje povezuju sve komponente premaza, a nakon nanošenja stvaraju tvrdi zaštitni sloj [1]. Njihova gustoća umrežavanja i sastav uvelike određuju svojstva premaza kao što su propusnost, kemijska otpornost i UV otpornost premaza [2]. Po sastavu mogu biti razne smjese na temelju sušivih ulja, kao i prirodne i umjetne smole [1].

- Pigmenti

Pigmenti su prirodne ili umjetne praškaste tvari najčešće anorganskog porijekla, koje se ne otapaju u vezivu te zaštitnom sloju daju boju. Uloga pigmenata je da premaze učine neprozirnim, da povećaju mehanička i zaštitna svojstva premaza te njihovu kemijsku i termičku postojanost. Oni poboljšavaju refleksiju svjetlosti, čime se smanjuje zagrijavanje i fotodestrukcija premaza. Zaštitno djelovanje pigmenata može biti pasivirajuće, inhibitorsko, neutralizirajuće i djelovanje katodnom zaštitom.

- Otapala

Otapala su organski spojevi u kojima se vezivo otapa, ali pritom ne dolazi do kemijskih promjena. Upotrebljavaju se za postizanje određene viskoznosti zaštitnih sredstava, tako da se ona mogu lako nanijeti na metalnu površinu. Najznačajnija otapala su neki aromatski i alifatski ugljikovodici (toulen, ksilen, benzini) i jeftini alkoholi. Nakon nanošenja premaznog sredstva na podlogu, otapalo isparava, a nanese se sloj na podlozi skrućuje stvarajući čvrstu prevlaku [1].

Uz osnovne komponente, u premaz se mogu dodati i različiti aditivi te punila.

2.2.3. Nanošenje organskih premaza

Izbor odgovarajućeg načina nanošenja organskih prevlaka značajan je za postizanje dugotrajne zaštite jer osigurava dobro prijanjanje premaza na podlogu i prijanjanje slojeva međusobno, dovoljnu debljinu sloja, najmanju poroznost kao i estetsku kvalitetu, brzinu i ekonomičnost rada.

Premazi se mogu nanositi na podlogu sljedećim postupcima:

- Premazivanje

To je najstariji način nanošenja temeljnih premaza na podlogu. Primjenjuje se u slučajevima gdje se ostali postupci zaštite ne mogu primjenjivati. Postupak je skup budući da zahtjeva mnogo radne snage.

- Uranjanje

Primjenjuje pri bojanju velikog broja sitnih predmeta.

- Raspršivanje

Raspršivanje pomoću mlaznice na komprimirani zrak primjenjuje se za zaštitu složenih konstrukcija. Nedostatak je u velikim gubicima premaznog sredstva, čak i do 50%.

- Elektrostatičko raspršivanje

Provodi se pomoću visokog napona od približno 100 kV između mlaznice i predmeta koji su spojeni na izvor istosmjerne struje [1].

2.2.4. Procjena trajanja premaza

Radni vijek premaznog sustava je pretpostavljeno vrijeme koje premazni sustav mora, uz pravilno održavanje, izdržati bez većih promjena u svojstvima premaza.

U tablici prikazane su tri osnovne kategorije trajnosti premaznog sustava određene normom ISO 12944 [6].

Tablica 1. Trajanje premaznog sustava određeno normom ISO 12944 [6]

Nisko	2 do 5 godina
Srednje	5 do 15 godina
Visoko	Više od 15 godina

2.3. DEGRADACIJA PREMAZA

Kada se pojave defekti na premazu, prve pomisli su da je premaz bio nekvalitetan, da metalna površina nije bila dobro pripremljena ili su bili neprimjereni uvjeti u kojima se nanosio premaz. Tada često dolazi do sukoba između dobavljača premaza, dobavljača metala, specijalista za pred-tretman površine i radnika koji su nanosili premaz. U većini slučajeva, greška nije kod isključivo jednog koraka u nanošenju premaza, već je greška u cijelom sustavu [7]. Na slici 2. prikazani su primjeri degradacije premaza.

Općenito, degradacija organskog premaza uključuje dvije fizikalne pojave [8]:

- 1) prodor vode i iona u premaz - kako vrijeme prolazi, njihova količina raste,
- 2) sudjelovanje vode i iona u korozivskim reakcijama na metal/premaz međupovršini.



Slika 2. Primjeri degradacije premaza

2.3.1. Glavni razlozi za degradaciju premaza

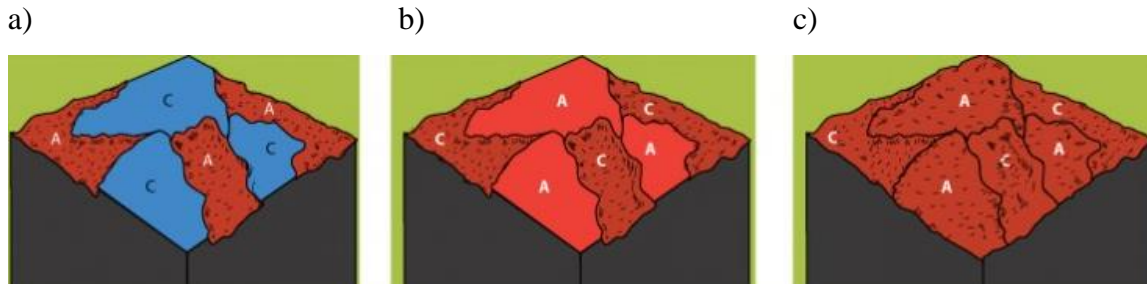
Glavni razlozi za degradaciju sustava metal/premaz su stvaranje mjehurića i raslojavanje, a oboje vode do gubitaka adhezije između premaza i metalne podloge. Krajnji rezultati tih procesa su dolazak metala u direktan kontakt sa agresivnim okolišem i početak korozivskih reakcija na metalu kojeg se nastoji zaštititi.

Do procesa nastajanja mjehurića dolazi zbog transporta agresivnih vrsta iz okoliša, posebice vode i kisika, kroz premaz. Voda difundira kroz polimernu matricu gotovo odmah nakon što premazani metal dođe u kontakt sa vodenim okolišem. Na kraju dolazi i do gubitaka adhezije na graničnoj površini metal/polimer te početka odvijanja reakcija korozije metala na obloženoj metalnoj površini. Sve te promjene mogu se pratiti u realnom vremenu pomoću EIS metode, zato što vezivanje vode u premazu stvara promjene u dielektričnim svojstvima materijala [9].

2.3.2. Elektrokemijski procesi na metalnoj površini

Elektrokemijska svojstva metala su bitna za odvijanje korozivske reakcije ispod organskog premaza. Zbog činjenice da postoje mala područja gdje premaz nije u dobrom kontaktu s metalom, nastaju defekti u premazu tijekom njegove upotrebe. Ako su reaktanti dostupni, korozivska reakcija je moguća.

Sustav metal/premaz pruža jedan od izvanrednih primjera odvajanja anodne i katodne polu reakcije. Takva oštra podjela između anodnih i katodnih mjesta podupire koncept korozijske kontrole koja se temelji na kontroli jedne od reakcija [7].



Slika 3. Odvajanje anodne i katodne polu reakcije [10]

Na slici 3. a) prikazan je karakterističan „mozaik“ anodnih i katodnih mjesta električki spojenih preko čelika. Vlaga u zraku omogućuje električni put između anodnih i katodnih mjesta. Zbog razlika u potencijalu, električna struja počinje teći, a anodna područja se troše otapanjem metala. Nastali željezni ioni s okolišem stvaraju željezove okside i hidrokside, poznate kao hrđa (slika 3. b)). Kako anodna mjesta korodiraju, tako nastaje novi materijal različitog sastava i strukture. To rezultira u promjeni električnog potencijala i mijenja se lokacija anodnih i katodnih mjesta. Nakon određenog vremena, prethodno nekorodirana područja su napadnuta i dolazi do stvaranja jednoliko korodirane površine. Taj proces se nastavlja dok cijela površina čelika ne degradira (slika 3. c)) [10].

Očekuje se da će veliki broj premaza biti izložen okolišu s kloridima tijekom svoje upotrebe pa se otopine NaCl-a često koriste kao mediji za testiranje kvalitete premaza.

Katodna reakcija

U kloridnome mediju, postoje značajne razlike u katalitičkim svojstvima metala za katodnu reakciju:



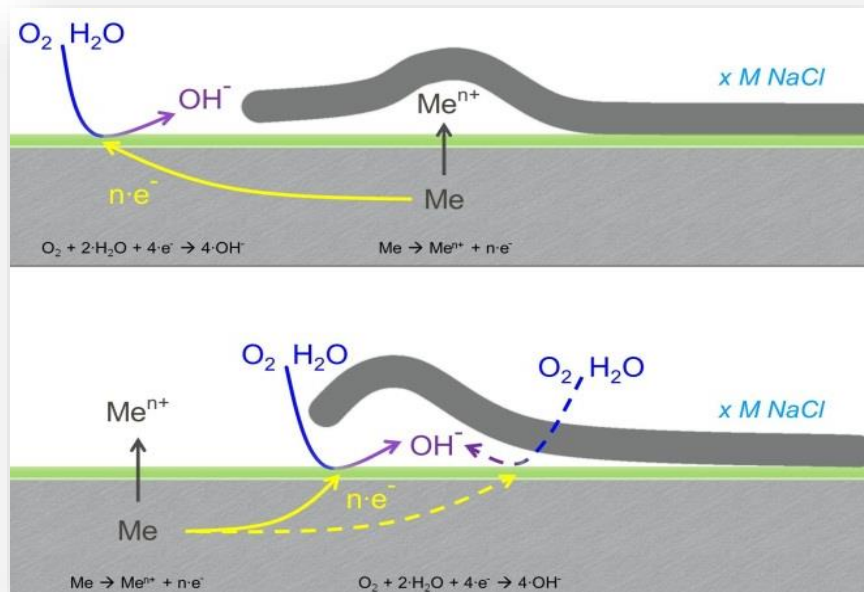
Na primjer, aluminij je vrlo slab katalizator, a bakar, željezo i cink su izvrsni katalizatori za tu reakciju. Zato je aluminij dobar supstrat za premaze u situacijama gdje je katodna reakcija glavni uzrok propadanja sustava.

Anodna reakcija

Reakcija:



posebno je bitna kod degradacije duplex metalnih sustava [7]. Reakcije koje se odvijaju ispod premaza prikazane su na slici 4.



Slika 4. Prikaz reakcija koje se odvijaju ispod premaza [11]

2.4. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA

Metode ispitivanja korozije su brojne. One su razvrstane na: kontrolu površine metala, gravimetrijske, volumetrijske, analitičke, konduktometrijske metode, mjerenje dubine pittinga, ubrzane metode i elektrokemijske metode [1].

Trenutačno je EIS najčešće korištena elektrokemijska metoda za procjenu zaštitnih svojstava premaza [2].

2.4.1. Teorijska podloga elektrokemijske impedancijske spektroskopije

Koncept električnog otpora je dobro poznat i definiran Ohmovim zakonom. Otpor je sposobnost kruga da se odupre struji, matematički izraženo kao:

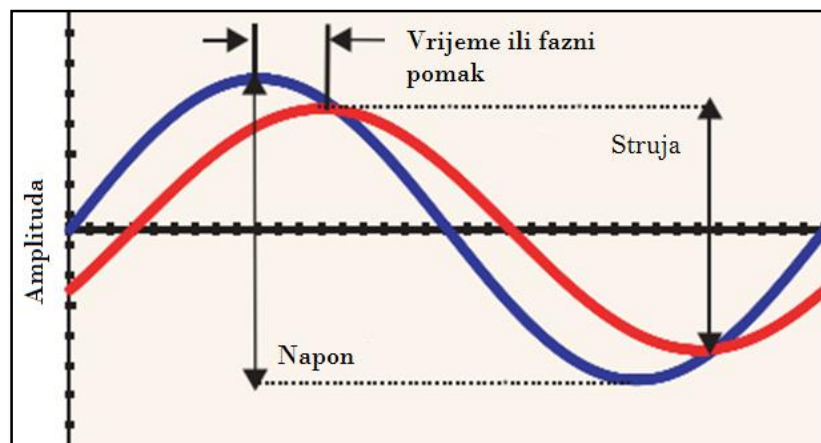
$$R = \frac{U}{I} \quad (3)$$

Ova povezanost je ograničena na jedan element kruga, otpornik. U stvarnom svijetu, mnogi sistemi pokazuju znatno kompleksnije ponašanje i zbog toga se napušta jednostavan koncept otpora.

Impedancija, Z , je mjera sklonosti kruga da se odupire prolasku izmjenične struje. Ekvivalentna matematička jednačba je:

$$Z = \frac{U_{AC}}{I_{AC}} \quad (4)$$

Elektrokemijski sustavi kao što su premazane površine ili korodirajući metali se često ponašaju kao jednostavni električni krugovi. Ukoliko je primijenjen sinusoidalni napon na otporniku, struja će također biti sinusoidalna, prikazano na slici 5.



Slika 5. Struja i napon u funkciji vremena [12]

Struja koja protječe kroz otpornik reagira na svaku promjenu napona. Sinusoidalni val struje je u fazi s sinusoidalnim valom napona. Fazni kut impedancije otpornika je 0° jer su struja i napon u fazi. Kod idealnog otpornika ovo se može primijeniti za sve frekvencije. Amplituda struje ne ovisi o frekvenciji, već samo o otporu i amplitudi napona. Impedancija otpornika može se zapisati kao kompleksni broj:

$$Z_{\text{otpornik}} = Z_{\text{re}} + j Z_{\text{im}} = R + j 0 = R \quad (5)$$

Kao primjer kondenzatora može se uzeti premazani metal u kontaktu s elektrolitom. Metalna površina predstavlja jednu ploču kondenzatora, a vodljivi elektrolit drugu ploču. Nepropusni premaz između te dvije strane je dielektrik kondenzatora [12].

Mjerenja apsorpcije vode ili propusnosti vode koristeći EIS temelje se na utvrđivanju promjena u kapacitetu premaza [4]. Kapacitet se može izračunati pomoću dimenzija kondenzatora i svojstava materijala koji razdvaja ploče:

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{t} \quad (6)$$

Budući da je dielektrik elektrokemijskog dvosloja tako tanak, dvoslojni kondenzator može davati visoke vrijednosti kapaciteta, 10-100 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ [12].

Volumni udio upijene vode se može izračunati preko jednadžbe [4]:

$$\phi = \frac{\log(C_t/C_0)}{\log \epsilon_{H_2O}} \quad (7)$$

2.4.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je tehnika za brzo, kvantitativno i nedestruktivno određivanje električnih i barijernih svojstava premaza i korozijskih procesa ispod filma [13]. EIS analizom premazanog metala, simultano se mjere dva fenomena:

- 1) propusnost organskog premaza prilikom izlaganja elektrolitu te
- 2) povećanje brzine korozije uzrokovano propusnošću zaštitnog premaza [14].

Moćan je alat za analizu pogoršanja svojstava premaza i korozije metalnih materijala zaštićenih polimernim premazom. Koristeći prikladnu funkciju modela, može pružiti bitne informacije o ulasku vlage u premaz, pogoršanju svojstava premaza, razvoju defekata u premazu, raslojavanju premaza i korozijskim mehanizmima ispod sloja premaza [4].

Osniva se na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije. Budući da metoda ne uključuje linearnu promjenu potencijala, moguća su mjerenja u otopinama male vodljivosti u kojima su primjenom tehnika istosmjerne struje moguće ozbiljne pogreške pri kontroli potencijala [15].

Metoda EIS se zasniva na principu:

$$\text{Pobuda: } U(t) = U_0 \cos(ft) \quad (8)$$

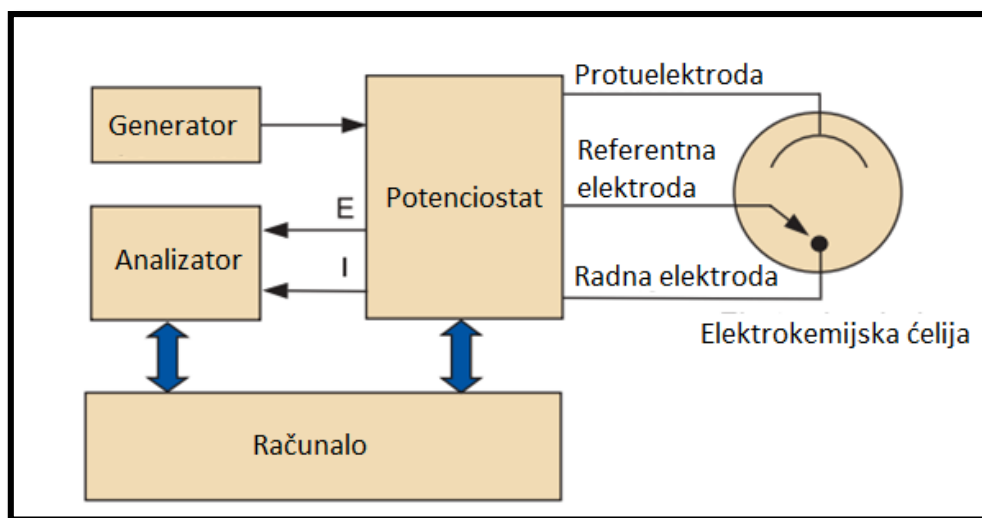
$$\text{Odgovor sustava: } I(t) = I_0 \cos(ft - \phi) \quad (9)$$

$$\text{Funkcija odgovora: } Z(f) = \frac{U}{I} \quad (10)$$

$Z(f)$ je kompleksna veličina s amplitudom i faznim pomakom koja ovisi o frekvenciji signala. Dakle, varirajući frekvenciju primijenjenog signala može se dobiti impedancija sustava kao funkcija frekvencije. Uobičajeno je u elektrokemiji koristiti frekvencijsko područje od 100 kHz do 0,001 Hz [16].

2.4.3. Sustav za mjerenje EIS premaza

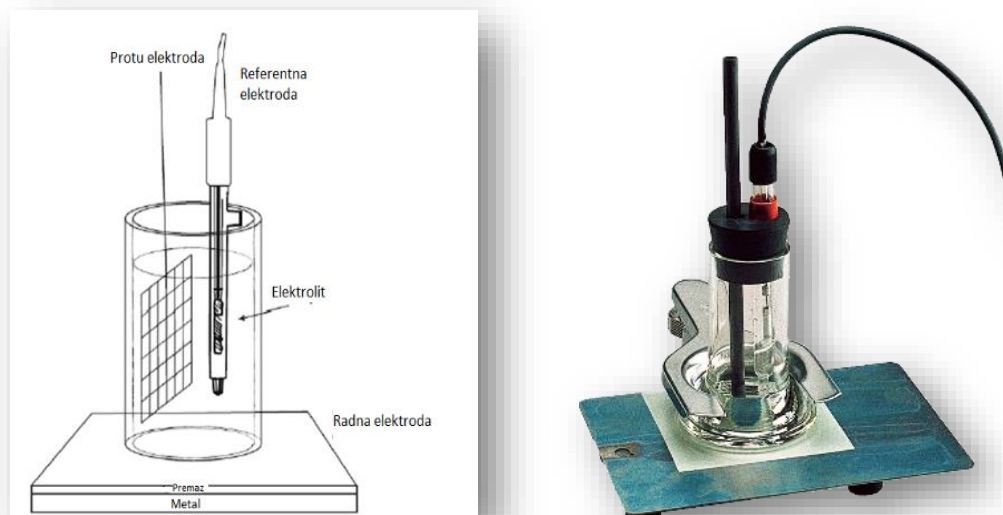
EIS sustav za mjerenje sastoji se od elektrokemijske ćelije, elektrolita, potencijostata, generatora signala i računala (slika 6.) [12].



Slika 6. Blok dijagram moderne instrumentacije koja se koristi za EIS mjerenja [12]

2.4.3.1. Elektrokemijska ćelija

Najčešće korištene elektrokemijske ćelije su one sa dvije ili tri elektrode. Ćelija treba biti napravljena od materijala koji ne korodira kako se ne bi zagadila otopina (npr. PMMA, PTFE, staklo). Potrebno je provesti test kako bi se utvrdilo da materijal zadovoljava prohtjevima. Ćelija treba biti nepropusna budući da površina uzorka mora biti nepromjenjiva u vremenu. Općeniti prikaz elektrokemijske ćelije za analizu premaza i primjer dizajnirane ćelije su na slici 7.



Slika 7. Ilustrativni prikaz (lijevo) [16] i primjer dizajnirane elektrokemijske ćelije za analizu premaza (desno) [17]

Poželjno je da je ćelija dizajnirana tako da se pojedini elementi mogu lako staviti u ćeliju: radna elektroda, referentna elektroda, protuelektroda, termometar i cijevi za uvođenje ili odvođenje plinova kako bi se mogao modificirati udio kisika u elektrolitu [18].

Pri analizi premaza radna elektroda je premazani metal, referentna elektroda je ZKE ili Ag/AgCl, a protuelektroda može biti platina, grafit ili nehrđajući čelik [16].

2.4.3.2. Elektrode

Najčešće se koristi troelektrodni sustav kojeg čine:

- Radna elektroda

Radnu elektrodu predstavlja vodljiva podloga prekrivena premazom. Poželjna je velika analizirana površina kako bi se uzelo u obzir više različitih defekata na površini [18].

- Protuelektroda

To je elektroda koja je potrebna da se zatvori strujni krug [16]. Konstruirana je od inertnog materijala, velike je površine, a orijentira se paralelno radnoj elektrodi kako bi se osigurala homogena raspodjela struje [18].

- Referentna elektroda

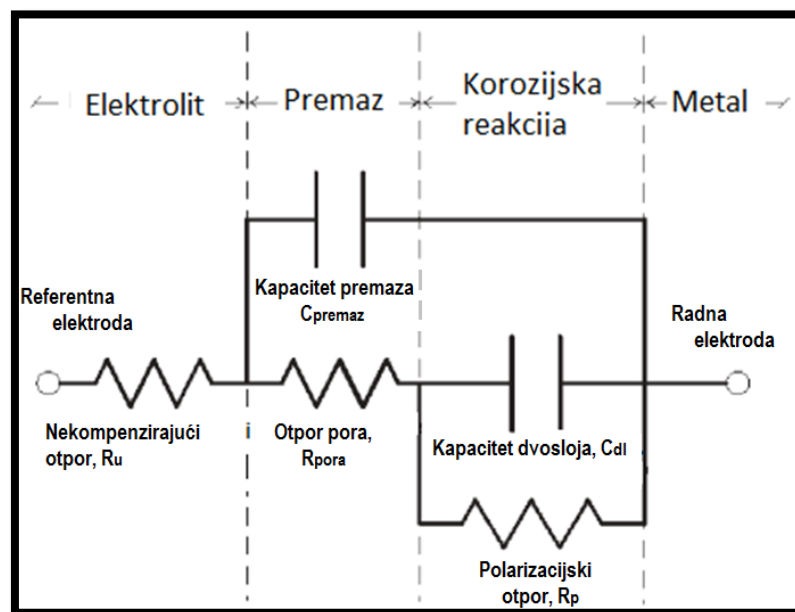
Referentna elektroda se koristi kako bi se odredio potencijal radne elektrode [16]. Preporučuje se upotreba nisko-impedancijske i nisko-šumne referentne elektrode [18].

2.4.3.3. Elektrolit

Elektrolit osigurava električnu vodljivost između radne i protuelektrode [16]. Otpor elektrolitske otopine treba biti niski u usporedbi sa impedancijom istraživanog sustava. Neagresivni elektroliti se mogu koristiti kako bi se proučavala svojstva sustava bez pojavljivanja korozije. Agresivna otopina se koristi kada se istražuje otpor na koroziju sustava. Uobičajeno je odabirati elektrolit uzevši u obzir krajnju namjenu premaza [18].

2.4.4. EIS parametri

Kako premaz upija vodu sve dužim izlaganjem elektrolitu, mijenjat će se i kapacitet premaza koji je moguće izmjeriti EIS metodom. Dodatno, moguće je mjeriti promjene u poroznosti premaza jer metoda može odrediti brzinu korozije, a ona se povećava povećanjem dodirne površine elektrolita i metalne površine. Kako bi kvantificirali kemijska i fizikalna svojstva premaza, potrebno je osmisliti pogodan ekvivalentni krug [14].



Slika 8. Ekvivalentni strujni krug za oštećeni organski premaz [14]

Većina znanstvenika se slaže da se model prikazan na slici 8. može koristiti za procjenu kvalitete premaza. Ali, ne slažu se oko fizikalnih procesa koje stvaraju strujni elementi koji čine taj ekvivalentni strujni krug.

Unutar ekvivalentnog električnog kruga nalaze se sljedeći elementi:

- Nekompenzirani otpor (R_u)

On predstavlja otpor elektrolita između radne i referentne elektrode. Za istraživanje organskih premaza, korišteni elektrolit je vodljiv pa R_u ima niske vrijednosti (1-50 Ω) i može biti zanemaren.

- Kapacitet premaza (C_{premaz})

Kapacitet premaza je izuzetno važan parametar prilikom mjerenja propadanja premaza. Budući da su premazi relativno debeli, njihov kapacitet je nizak, obično reda pF. Fizikalna i kemijska svojstva premaza koja utječu na kapacitet su dielektrična konstanta, površina i debljina premaza. Kapacitet je povezan s apsolutnom vrijednošću impedancije preko izraza [14]:

$$|Z| = \frac{1}{2\pi\omega C_{\text{premaz}}} \quad (11)$$

Na uobičajenim temperaturama okoline, dielektrična konstanta polimernog premaza je između 3 i 8, dok je dielektrična konstanta vode mnogo veća, od 80,2 do 82,2. Dakle, prodor vode u premaz će uzrokovati porast dielektrične konstante te porast kapaciteta premaza [9].

- Otpor pora (R_{pora})

To je otpor premaza elektrolitu nastao tijekom njegove izloženosti kao rezultat prodora elektrolita unutar pora samog premaza. Ovisno o vremenu izloženosti, R_{pora} može biti vrlo visok ($> 10^{10}\Omega$) i obično se smanjuje s vremenom izloženosti. Unatoč tome, nije neobično ako otpor krene rasti, to se može pripisati nastalim korozijskim produktima koji blokiraju pore.

- Polarizacijski otpor (R_p)

On definira brzinu korozije metala ispod površine premaza. R_p je obrnuto proporcionalan brzini korozije. Tipična vrijednost za „goli“ metal iznosi 5000 Ωcm^2 .

- Kapacitet dvosloja (C_{dl})

Kapacitet ne povisuje jedino premaz, već postoje i naboji na metalnoj elektrodi i u elektrolitu koji su razdvojeni metal/elektroda međupovršinom. Kako je ova međupovršina poznata kao dvosloj, kapacitet je nazvan kapacitetom dvosloja. Vrijednost C_{dl} je u području od 10 do 40 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Ovaj kapacitet je znatno veći od kapaciteta premaza. Premaz koji je jako vezan s metalnom površinom ne dozvoljava kontakt između metala i elektrolita pa se C_{dl} ponekad može povezati sa raslojavanjem premaza [14].

2.4.5. Vrste prikaza EIS mjernih podataka

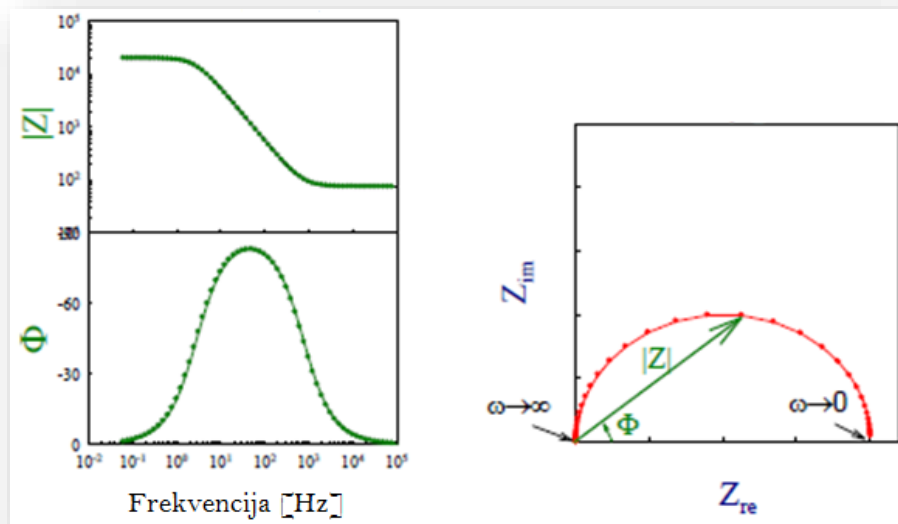
Najčešće se koriste dva osnovna načina prikazivanja EIS podataka, Nyquistov i Bodeov dijagram (slika 9.).

Nyquistov prikaz

Prikaz EIS rezultata sa realnim dijelom impedancije na x-osi i imaginarnim dijelom na y-osi daje Nyquistov prikaz. Raspodjela na osima mora biti jednaka kako se ne bi izgubio oblik krivulje. Prednost ovakvog prikaza je da daje brzinski pregled podataka i po obliku krivulje mogu se kvalitativno interpretirati podaci. Nedostatak je da se gubi frekvencijska dimenzija podataka.

Bodeov prikaz

Kod Bodeovog prikaza apsolutna vrijednost impedancije i vrijednost faznog kuta su prikazane na y-osima sa logaritmiranom vrijednošću frekvencije na x-osi. To je potpuniji način prezentiranja podataka [16].

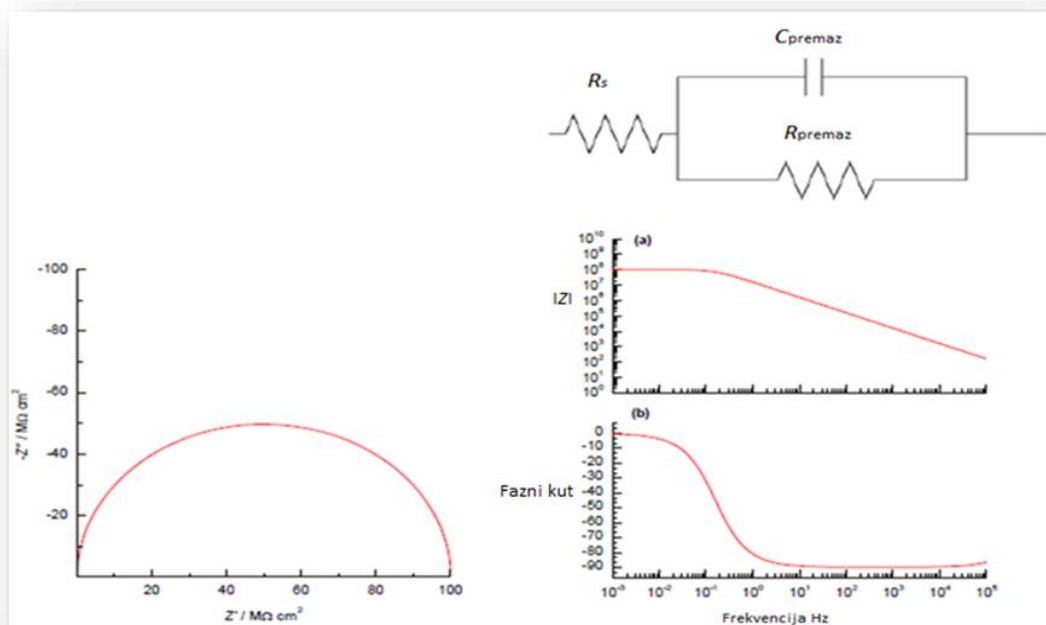


Slika 9. Općeniti prikaz Bodeovog i Nyquistovog dijagrama [16]

2.4.5.1. Karakteristični izgled dijagrama za neoštećeni i oštećeni premaz

▪ Neoštećeni premaz

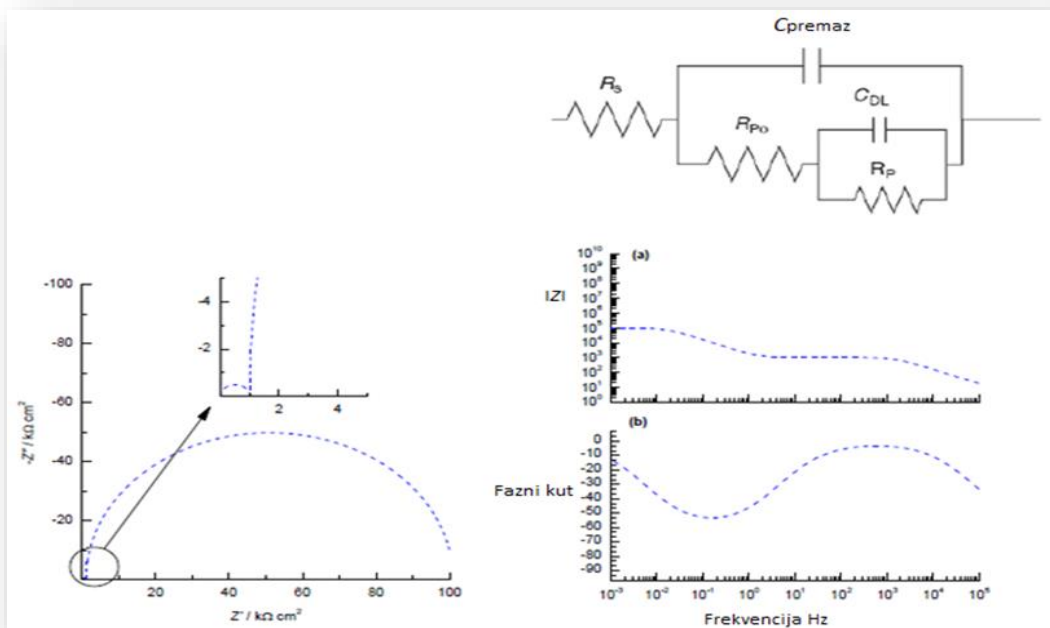
Metal prekriven sa neoštećenim premazom općenito ima jako visoke vrijednosti impedancije. Model za takav premaz uključuje otpornik i kondenzator koji su spojeni serijski (slika 10.). Vrijednosti kapaciteta ne mogu se razaznati iz Nyquistovog prikaza [19]. Mogu se odrediti prilagodbom jednadžbe modela eksperimentalnim podacima ili nizom pojednostavljenih metoda [20]. Zbog kapacitivnog ponašanja premaza, otpor otopine ne može se očitati niti izračunati iz modela čak i pri 100 kHz. Obzirom da je impedancija premaza puno viša od otpora otopine, taj se otpor može zanemariti [19].



Slika 10. *Ekvivalentni strujni krug, Nyquistov i Bodeov prikaz za neoštećeni premaz [16]*

▪ Oštećeni premaz

Većina premaza degradira s vremenom, što rezultira kompleksnijim ponašanjem (slika 11.). Nakon određenog vremena, voda ulazi u premaz i formira novu graničnu površinu voda/metal ispod premaza. Na toj novoj graničnoj površini može doći do korozije [19]. Bodeov graf prikazuje dvije dobro definirane vremenske konstante, od kojih ona pri višim frekvencijama odražava zbivanja u premazu, a ona na niskim, zbivanja na površini metala ispod premaza.



Slika 11. Ekvivalentni strujni krug, Nyquistov i Bodeov prikaz za oštećeni premaz [16]

2.4.6. Instrumentalni parametri EIS mjerenja

Instrumentalni parametri EIS mjerenja su:

- Potencijal i vrijeme
- Spektar frekvencija

Većina informacija o premazu nalazi se između 100 kHz i 0,01 Hz. U većini analiza visokoimpedancijskih premaza, visoke frekvencije (iznad 10 kHz) se neće koristiti, budući da se većina informacija o premazu može pronaći ispod te frekvencije. Limit niske frekvencije varira sa primjenom. Općenito, minimalna frekvencija mora biti dovoljno niska da se impedancija smatra konstantnom vrijednošću. Precizna analiza visokoimpedancijskih premaza može zahtijevati frekvencije i do 0,0001 Hz. Ako oprema omogućuje izbor smjera frekvencije, preporučuje se analiza od visokih do niskih frekvencija [18].

- Frekvencijski razmak između mjernih točaka
- Potenciostatska kontrola

Kontrola potencijala uvijek se provodi prilikom impedancijskog mjerenja kako bi se kontrolirale elektrokemijske reakcije na površini elektrode tijekom provedbe mjerenja. Većina uređaja dopušta podešavanje potencijala s obzirom na potencijal otvorenog strujnog kruga.

Za uzorak premazanog metala koji je u izvrsnom stanju, teško je održati stabilnu vrijednost potencijala strujnog kruga. Elektro-reaktivna priroda premaza uzrokuje da se uzorak ponaša poput kondenzatora, za kojeg je vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga nedefinirana. Za premaze u dobrom stanju, potrebno je EIS eksperiment provoditi na potencijalu otvorenog strujnog kruga, čistog nepremazanog supstrata u elektrolitu. Potencijal otvorenog strujnog kruga supstrata se određuje posebnim mjerenjem u elektrolitu. Kako premaz propada uslijed izlaganja elektrolitu, uzorak će poprimiti otpornije karakteristike. To stanje prepoznaje se po stabilnijoj vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga.

- Amplituda izmjeničnog signala

Amplituda izmjeničnog signala je potencijal sinusnog vala koji se primjenjuje preko potenciozata kao polarizacijski napon na radnu elektrodu. Ta amplituda je većinom definirana u mV i treba biti što manja. To je potrebno kako bi se spriječilo da se površina elektrode trajno promijeni zbog previsoke polarizacije tijekom mjerenja te da se ne izađe iz područja linearne ovisnosti struje o potencijalu, izvan kojeg ne vrijedi teorija impedancije. Zbog male polarizacije, rezultirajuće struje će također biti vrlo male. Zavisno od impedancije premaza, struje mogu biti tako niske da se više ne mogu niti mjeriti potenciostatom ili se zagube u električnom šumu. Stoga se mjerenja najčešće provode u Faradayjevom kavezu.

- Strujno područje očitavanja
- Obrada rezultata

Kako bi se vizualiziralo mjerene podatke koriste se dva tipa prikaza koji su spomenuti u poglavlju 2.4.5.. Za netaknute premaze, preferira se Bodeov prikaz, a u slučaju oštećenih premaza Nyquistov prikaz daje važnije informacije [18].

2.4.7. Pravila za provedbu EIS mjerenja

Zbog nevodljive prirode premaza, premazani metali obično imaju visoku impedanciju. Barijerna svojstva premaza sprječavaju kontakt između elektrolita i vodljive površine metala. Nije neobično da impedancija novog, netaknutog premaza dosegne $10^{10} \Omega$. Tijekom EIS mjerenja, struja sa takvim uzorkom može biti niska do 10 pA. Zbog tih niskih struja, mjerenja nisu jednostavna i zahtijevaju posebne uvjete.

Elektrodno područje mjerenog uzroka bi trebao biti između 10 i 30 cm². To je poprilično velika površina koja donosi dvije prednosti:

- 1) statistički, postoji velika mogućnost izlaganja defekata premaza i
- 2) veliko elektrodno područje će davati veće struje [14].

Zahtjevi koji se moraju zadovoljiti da bi se napravilo točno mjerenje su:

- Faradayjev kavez

Faradayjev kavez je vodljiva zaštita koja okružuje ćeliju. Može biti konstruiran od ploče metala, fine mreže žica ili vodljive plastike. Nužan je za mjerenja na visokim frekvencijama. Smanjuje i šumove struje koje pobire direktno radna elektroda i šumove napona koji dolaze od referentne elektrode. Mora biti kontinuiran i posve okruživati ćeliju. Svi dijelovi kaveza moraju biti električki povezani. Kavez mora biti spojen na terminal za uzemljenje na potenciostatu.

- Izbjegavanje vanjskih izvora šumova

Treba pokušati držati sustav što dalje od izvora električnih šumova. Neki od najgorih su fluorescentna svjetla, motori, radio odašiljači, računala i monitori računala. Potrebno je izbjegavati uređaje pogonjene izmjeničnom strujom unutar Faradayjevog kaveza.

- Dužina žica i konstrukcija sustava

Žice kontakata moraju imati veći otpor od impedancije koja se pokušava izmjeriti. Dugački vodiči mogu jako smanjiti odgovor potenciozata.

- Položaj vodiča

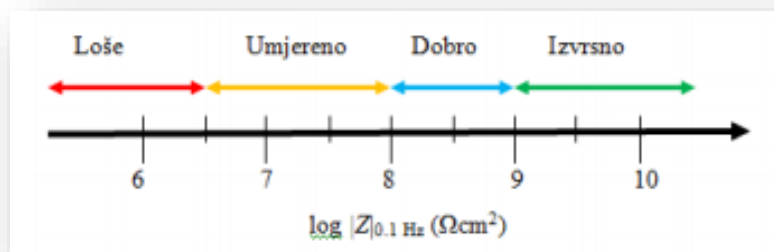
- Konstrukcija ćelije

Potrebno je osigurati da konstrukcija ćelije ne ograničava odgovor sustava. Ćelija u kojoj je otpor izolacijskog materijala između elektroda samo 10¹⁰ Ω ne može se koristiti za mjerenje impedancija reda veličine 10¹² Ω. Općenito, preporučuje se da ćelija bude od stakla ili teflona [19].

2.4.8. Procjena kvalitete premaza na osnovu EIS mjerenja

Do zaključka da je otpor premaza mjera njegove zaštite od korozije prvi put su došli Bacon, Smith i Rugg koji su pokazali kako vodljivi putevi u premazu vode do ubrzanog pogoršanja zaštitnih svojstava. Korozija ispod premaza se događa zabrinjavajućom brzinom kada otpor premaza padne ispod 10⁷ Ω/cm² [7].

Kvaliteta zaštitnih premaza se procjenjuje očitavanjem logaritamske vrijednosti modula impedancije, $\log |Z|$ pri frekvenciji 0,1 Hz. Tako određena vrijednost otpora koristi se za ocjenu djelotvornosti ispitivanog premaza koja se očituje na skali prikazanoj na slici 12. Vrijednosti $\log |Z|$ pri frekvenciji 0,1 Hz ispod 6,5 upućuju na loša zaštitna svojstva premaza, a vrijednosti između 6,5 i 8 da premaz pruža umjerenu zaštitu. Premaz ima dobra zaštitna svojstva ako su vrijednosti $\log |Z|$ pri frekvenciji 0,1 Hz između 8 i 9, a najbolju zaštitu pruža premaz s očitanim vrijednostima većima od 9 [21].



Slika 12. Skala za ocjenu djelotvornosti zaštitnih premaza [21]

2.5. RAZVOJ EIS SENZORA ZA OCJENU KVALITETE PREMAZA

Većina analiza granične površine metal/premaz se provodi koristeći mikroskopske i analitičke tehnike, ali te tehnike su destruktivne. Veliki značaj zato leži u razvoju nedestruktivnih metoda tijekom čije primjene ne dolazi do oštećenja uzorka. Jedna od njih je elektrokemijska impedancijska spektroskopija, EIS.

Kao i za senzore koji služe u druge svrhe, EIS senzor treba dati točne i brze informacije o analiziranom uzorku, preciznije, treba pružiti podatke o vrijednosti impedancije premaza koja ukazuje na kvalitetu zaštitnih svojstava premaza.

Variranjem veličine elektrokemijske ćelije, potencijala, vremena analiziranja, širine spektra frekvencija, potenciostatske kontrole, amplitude sinusnog vala i opsega struje mogu se razviti EIS senzori različitog stupnja točnosti. Na tržištu još ne postoji komercijalni uređaj za *in situ* mjerenje impedancije premaza. Jedan od prototipova takvog uređaja prikazan je na slici 13.



Slika 13. *Uređaj za in situ mjerenje impedancije premaza [16]*

3. PLAN RADA

Upotrebom elektrokemijske impedancijske spektroskopije uz različite izvedbe aparature, odnosno elektrokemijske ćelije koja predstavlja senzorski dio, ispitivana su svojstva otpornosti šest vrsta organskih premaza u 3,5 % otopini NaCl-a. Na slici 14. prikazani su ispitani uzorci. Uzorci su u danjem tekstu označeni prema boji kao: crni, bijeli, smeđi, svijetlo sivi, plavi i tamno sivi.



Slika 14. Uzorci korišteni za EIS mjerenja zaštitnih svojstava premaza velikom i malom ćelijom

Tablica 2. Debljina sloja premaza na uzorcima metalnih ploča

Premaz	Debljina sloja premaza / μm
BIJELI	723,3
CRNI	418,4
TAMNO SIVI	88,4
SVIJETLO SIVI	250,4
SMEDI	625,2
PLAVI	307,2

Ispitivana su četiri tipa konstrukcije senzorskog elementa: velika ćelija, mala ćelija, sustav s dvije male ćelije i sustav s dvije komercijalne elektrode s vodljivim slojem grafita prekrivenim vodljivim gelom.

Za svaku konstrukciju senzora osmišljen je poseban protokol mjerenja podešavanjem mjernih parametara impedancije opisanih poglavljem 2.4.6.

Mjerenja su provedena pri potencijalu otvorenog strujnog kruga čelične podloge jednakom $-0,5$ V. Pri analizi sa dvije male ćelije te analizi sa komercijalnim elektrodama nametnuti potencijal bio je jednak 0 V. Nametnuti sinusoidalni pobudni signal između radne i referentne elektrode imao je amplitudu potencijala jednaku $0,05$ V. Zadano mjerno područje struje bilo je od 1 do 100 μ A. Mjereni raspon frekvencija u kojem su snimani impedancijski spektri bio je od 50 000 do $0,01$ Hz. Eksperimentalni podaci obrađeni su u programu SigmaPlot, a debljine ispitivanih uzoraka premaza izmjerene su uređajem Positector 600.

Sva mjerenja provedena su unutar 83 dana, u razmacima od približno 7 dana.

Analizom EIS spektara ispitivanih premaza dobiveni su podaci o otporu premaza, kapacitetu premaza, dielektričnoj konstanti te volumnom udjelu upijene vode. Iz vrijednosti tih veličina procjenjuju se zaštitna svojstva premaza. Praćena je promjena vrijednosti u vremenu kako bi se zaključilo koji premaz je postojaniji i otporniji na vanjske utjecaje.

3.1. APARATURA

EIS mjerenja su provedena na aparaturi koja je sastavljena od računala koje je povezano s potenciostatom PalmSens³ (slika 15.) na koji je preko odgovarajućih kablova za pojedinačne elektrode spojen elektrokemijski članak.



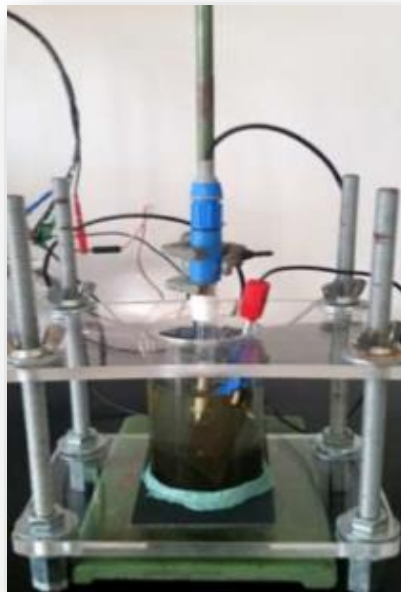
Slika 15. Dio aparature koji nije mijenjan tijekom provedbe eksperimenta (računalo i potenciostat PalmSens³)

Različite izvedbe elektrokemijskog članka prikazane su i objašnjene u poglavljima od 3.1.1. do 3.1.4.

3.1.1. Mjerenja s velikom ćelijom

Velika elektrokemijska ćelija, izrađena je u skladu s normom HRN EN ISO 16773-2. U njoj su provedena impedancijska mjerenja korištenjem troelektrodnog sustava sastavljenog od radne, referentne i protuelektrode. Staklena ćelija valjkastog oblika šupljih baza, pričvršćena je stalkom okomito na ispitivani uzorak premaza i na dnu zabrtvljena Stopaq trakom koja sprječava istjecanje elektrolita iz ćelije. Ispitivana radna elektroda bila je premazani uzorak na čeličnoj pločici kružne površine, ploštine jednake $22,05 \text{ cm}^2$ koja predstavlja međufaznu granicu s elektrolitom. Elektrolit je bio 3,5 % otopina NaCl-a. Mjerenja su provedena samo odmah nakon uranjanja elektrolita u ćeliju, kako bi se dobile precizne početne karakteristike premaza.

Kao referentna elektroda korištena je zasićena kalomel elektroda (ZKE) s potencijalom $+0,242 \text{ V}$ u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu dok je MMO mrežica u obliku spirale poslužila kao protuelektroda za zatvaranje strujnog kruga. Na slici 16. je prikazana velika elektrokemijska ćelija.



Slika 16. *Velika elektrokemijska ćelija*

3.1.2. Mjerenja s malom ćelijom

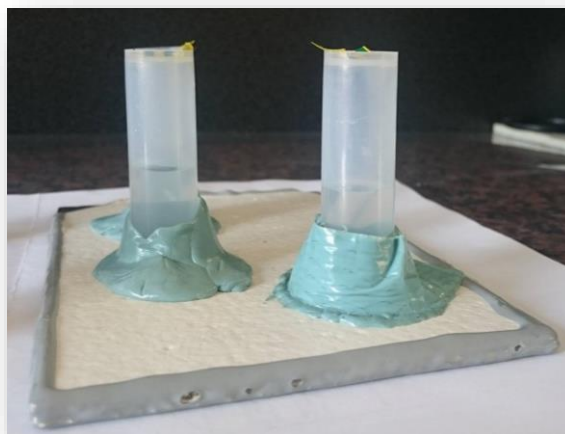
Mala elektrokemijska ćelija je dvoelektrodni sustav sastavljen od radne elektrode i referentne/protuelektrode u jednom. Mala plastična tuba kružnog oblika pričvršćena je Stopaq trakom okomito na premaz. Radnu elektrodu predstavljao je premazani metal, a Ag/AgCl žica korištena je istovremeno kao referentna i protuelektroda. Elektrokemijski članak u maloj ćeliji je smješten u Faradayjev kavez koji sprječava utjecaj vanjskih smetnji i šumova na kablovima i elektrodama. Na slici 17. prikazana je mala elektrokemijska ćelija u Faradayjevom kavezu.



Slika 17. Mala elektrokemijska ćelija na premazanom metalu unutar Faradayjevog kaveza

3.1.3. Mjerenje pomoću dvije male ćelije

Za primjenu dvije male ćelije, osmišljen je protokol mjerenja koji se razlikuje od onoga s jednom velikom ili malom ćelijom. Razlika je u tome što se sada koriste dvije elektrokemijske ćelije čime se izbjegava izravni električni kontakt na metal, dok kao dvije identične elektrode u svakoj ćeliji, služe dvije Ag/AgCl elektrode između kojih je narinuti istosmjerni napon jednak 0 V, a izmjenični signal je amplitude kao i kod mjerenja jednom ćelijom. Na slici 18. prikazan je uzorak premazanog metala s dvije ćelije.



Slika 18. *Prikaz dvije male ćelije na premazanom metalu*

3.1.4. Mjerenje s komercijalnim elektrodama

Prethodnim mjerenjima utvrđen je najbolji i najlošiji premaz, te su mjerenja s komercijalnim elektrostimulacijskim elektrodama (TENS) provedena na tim premazima. Ploština svake od elektroda iznosila je 16 cm^2 . Ploče su uronjene u otopinu 3,5 % NaCl-a i vađene nakratko tijekom mjerenja. Mjerenja su provođena više puta tijekom izlaganja otopini, da bi se dobila ovisnost zaštitnih svojstava premaza o vremenu. Princip mjerenja isti je kao i kod dvije male ćelije. Na slici 19. prikazan je bijeli premaz s elektrodama.



Slika 19. *Komercijalne elektrode TENS na premazanom metalu*

4. REZULTATI I RASPRAVA

Upotrebom elektrokemijske impedancijske spektroskopije analizirani su sustavi premaz/metal u 3,5 % ot. NaCl-a, pomoću četiri različite izvedbe elektrokemijske ćelije u svrhu izrade impedancijskog senzora jeftine i jednostavne konstrukcije. Kao rezultati analize dobiveni su impedancijski spektri čijom daljnjom obradom su dobivene vrijednosti otpora, kapaciteta, dielektrične konstante i volumnog udjela upijene vode u ovisnosti o vremenu.

Prva konstruirana ćelija je tzv. velika ćelija izrađena prema normi HRN EN ISO 16773-2, objašnjena u poglavlju 3.1.1. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. *Izmjerene vrijednosti otpora i kapaciteta premaza očitanih s impedancijskih spektara i izračunate dielektrične konstante.*

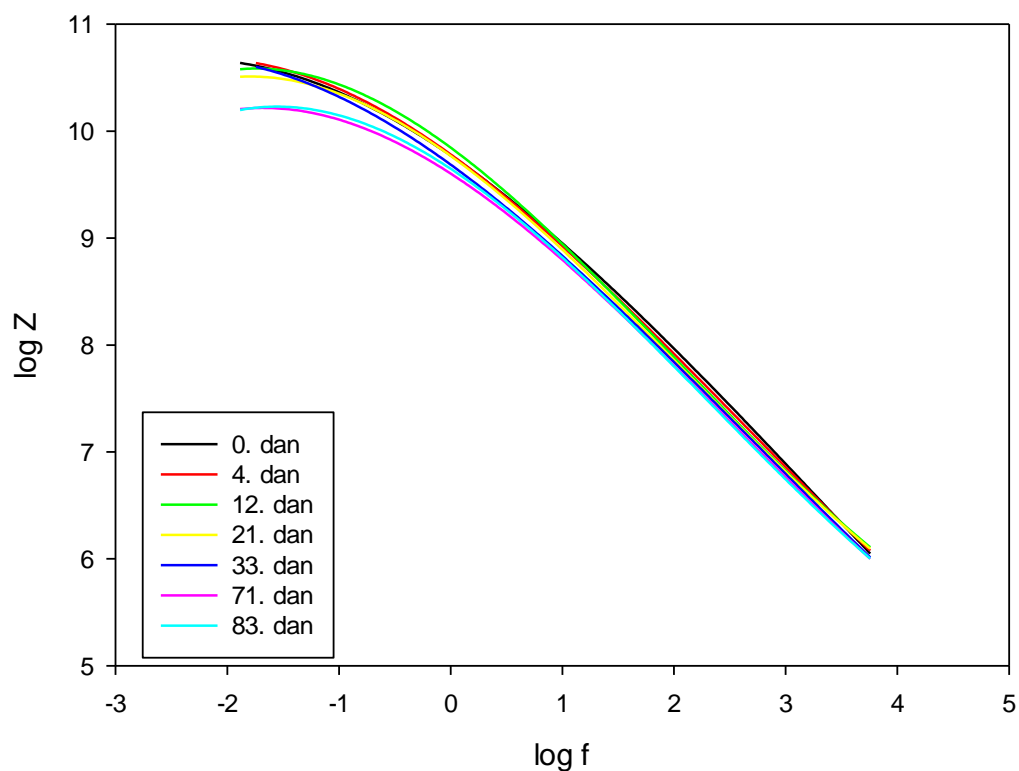
Premaz	Velika ćelija		
	Otpor premaza @0,1 Hz/ $G\Omega\text{ cm}^2$	Kapacitet premaza @100 Hz/ $pF\text{ cm}^{-2}$	Dielektrična konstanta @100 Hz
BIJELI	152,18	8,32	6,80
CRNI	39,69	21,66	10,23
TAMNO SIVI	8,65	105,16	10,50
SVIJETLO SIVI	29,51	38,57	10,91
SMEDI	30,30	14,04	9,91
PLAVI	33,67	28,15	9,77

Mjerenjem pomoću velike ćelije utvrđena je kvaliteta premaza te su ti podaci uspoređivani sa rezultatima dobivenima upotrebom drugačijih elektrokemijskih ćelija.

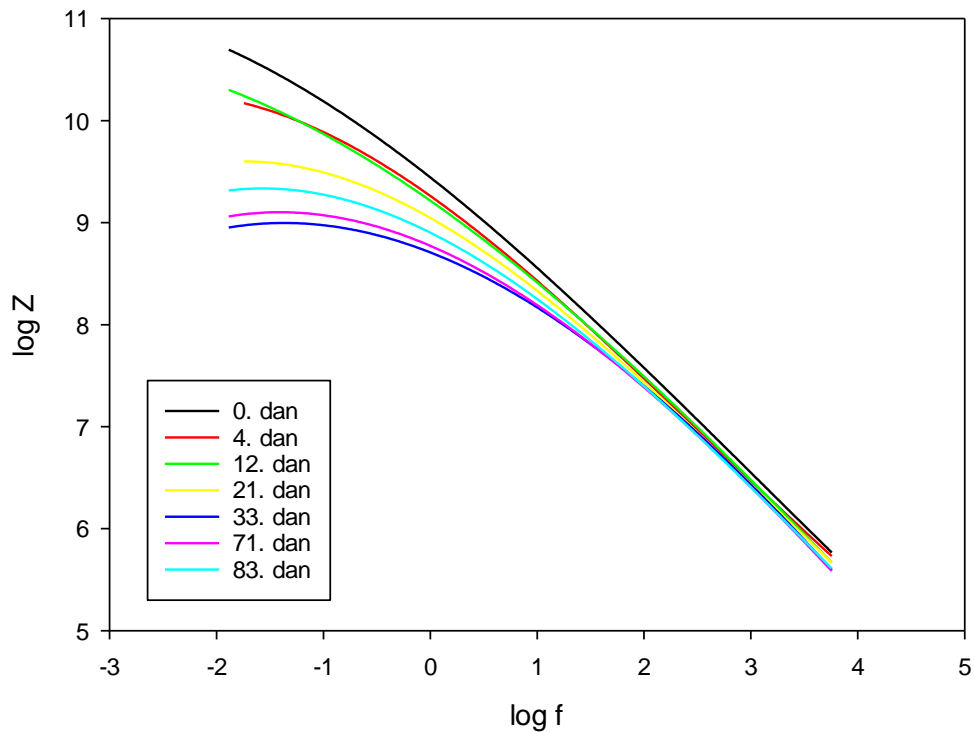
Bijeli epoksidni premaz ojačan staklenim ljuskicama se pokazao najotpornijim, on je imao najmanje vrijednosti kapaciteta i dielektrične konstante što upućuje da premaz tijekom mjerenja nije absorbirao elektrolit kojem je bio izložen. Najmanji otpor i najveći kapacitet dobiveni su za najtanji tamno sivi premaz nepoznatog polimernog sastava, kao i najveće izračunate vrijednosti dielektrične konstante koja je iznad vrijednosti karakteristične za suhi

sloj premaznog sredstva što je pokazatelj da je tamno sivi premaz prilikom mjerenja upio elektrolit.

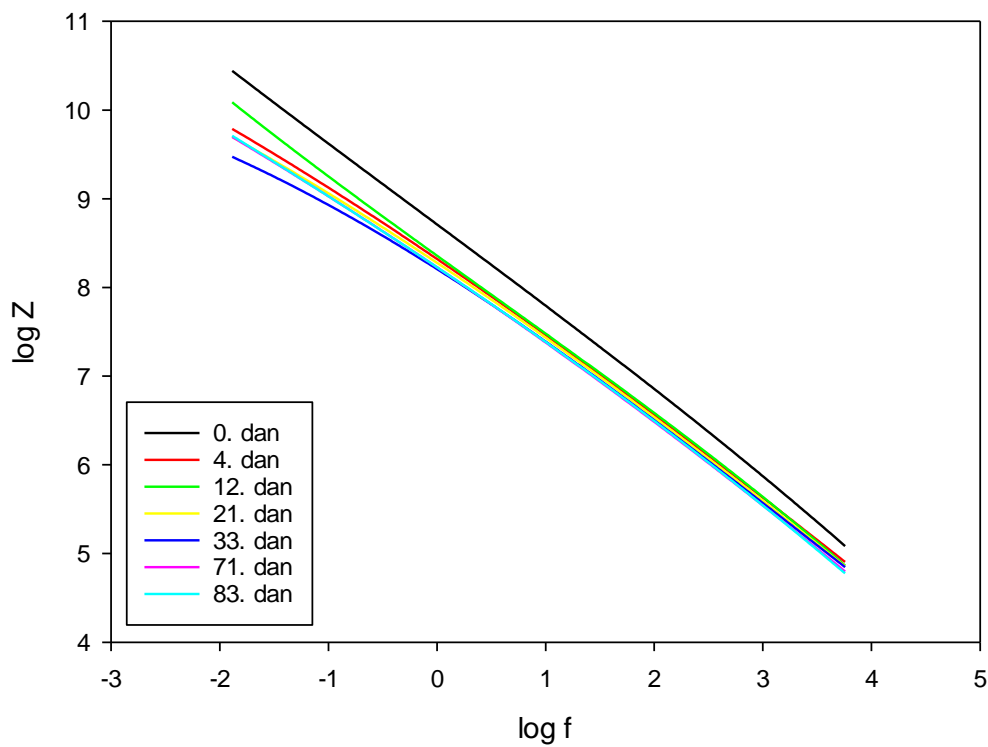
U ovisnosti o vremenu provedena su mjerenja u maloj ćeliji, pomoću dvije male ćelije te komercijalnih TENS elektroda. Dobiveni rezultati ovisnosti impedancije o frekvenciji prikazani su na slikama.



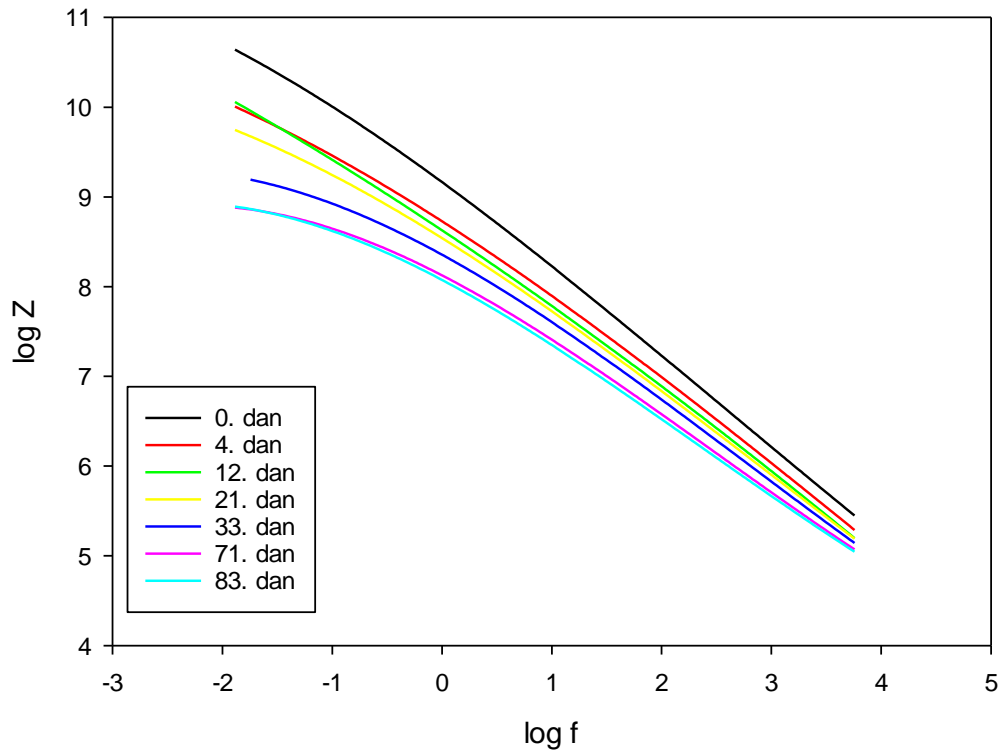
Slika 20. Ovisnost impedancije o frekvenciji u vremenu za bijeli premaz, mjereno malom ćelijom



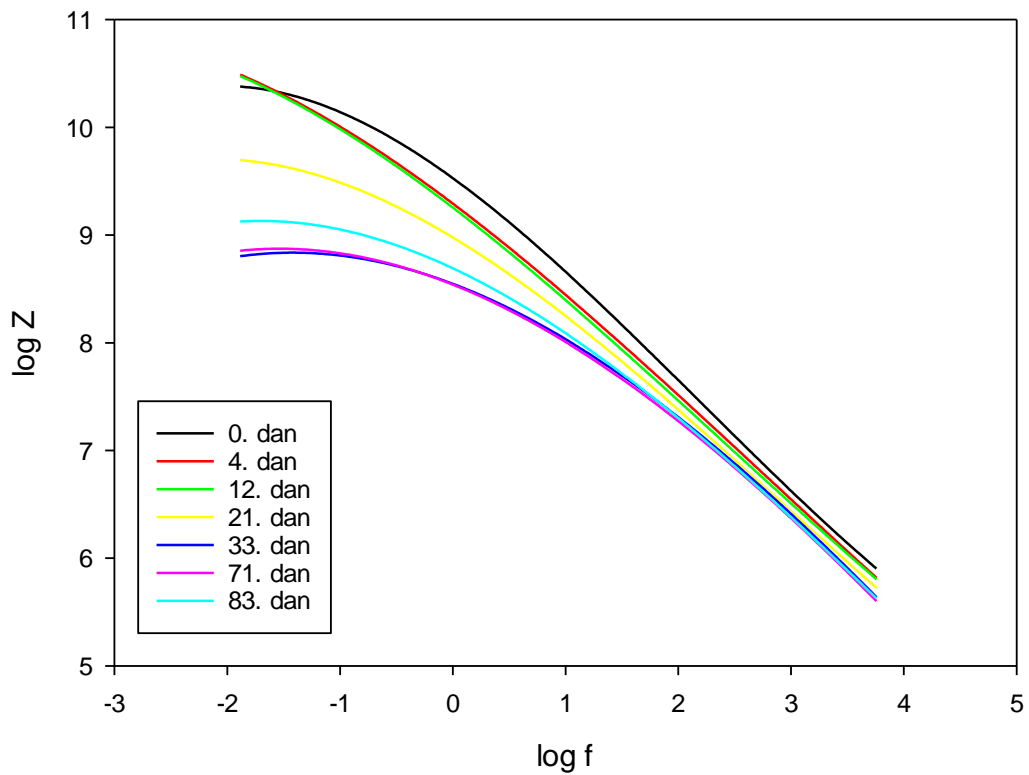
Slika 21. Ovisnost impedancije o frekvenciji u vremenu za crni premaz, mjereno malom ćelijom



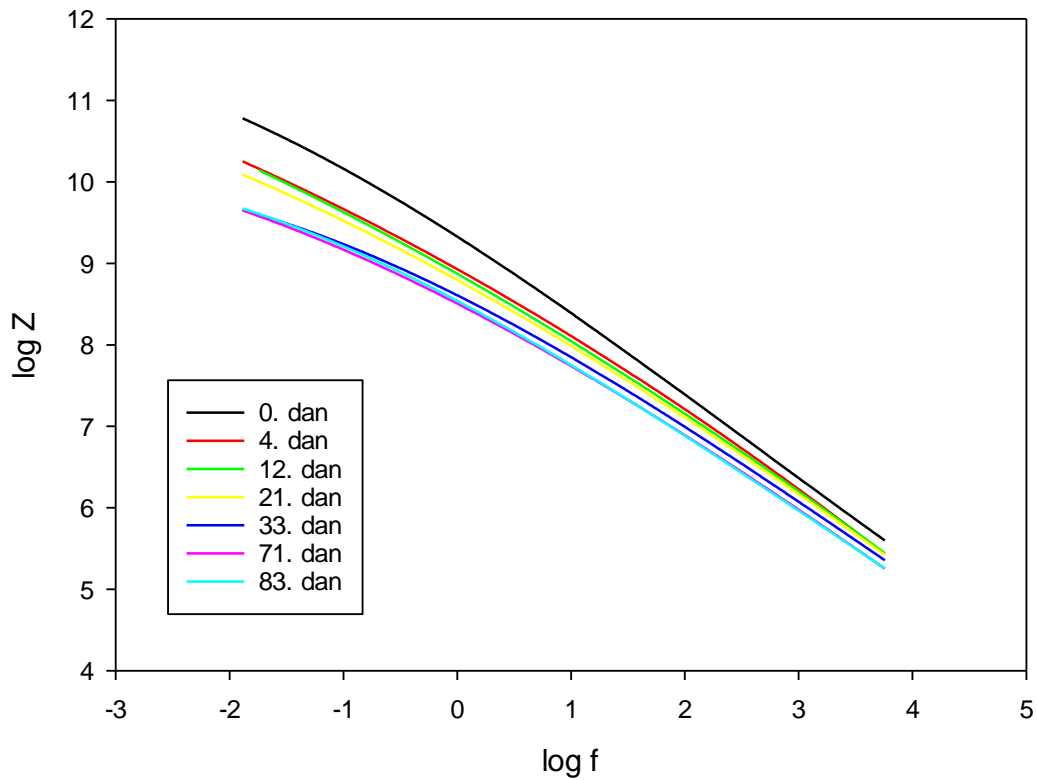
Slika 22. Ovisnost impedancije o frekvenciji u vremenu za tamno sivi premaz, mjereno malom ćelijom



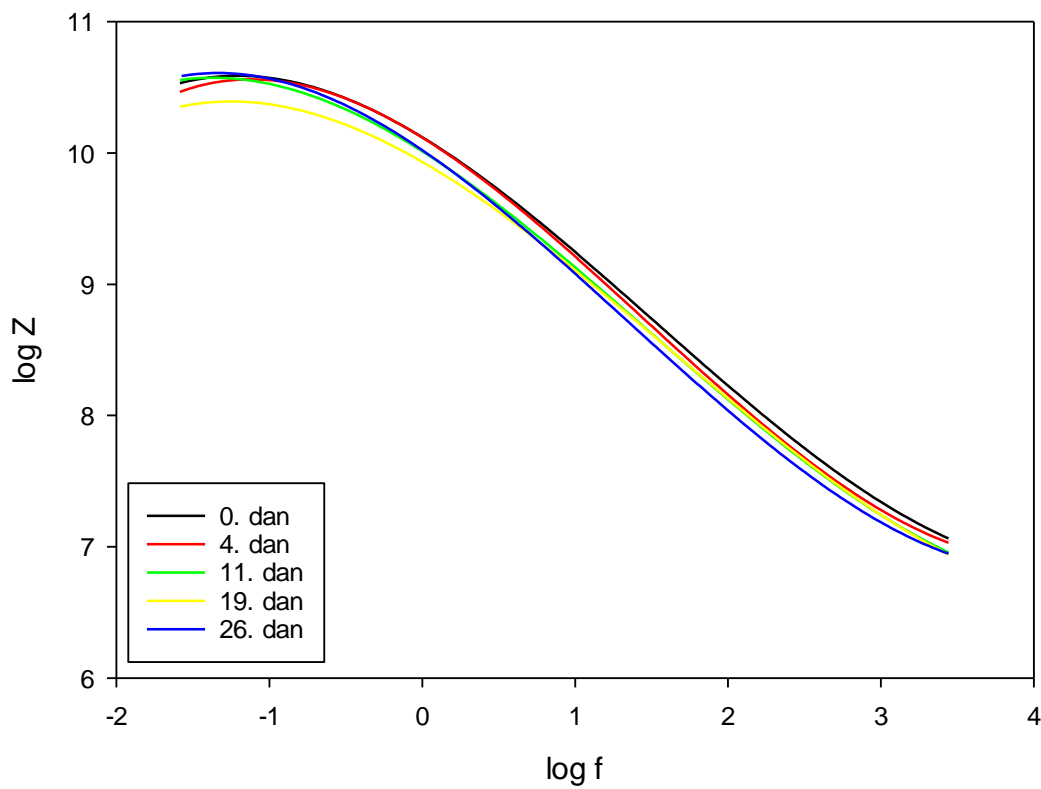
Slika 23. Ovisnost impedancije o frekvenciji u vremenu za svijetlo sivi premaz, mjereno malom ćelijom



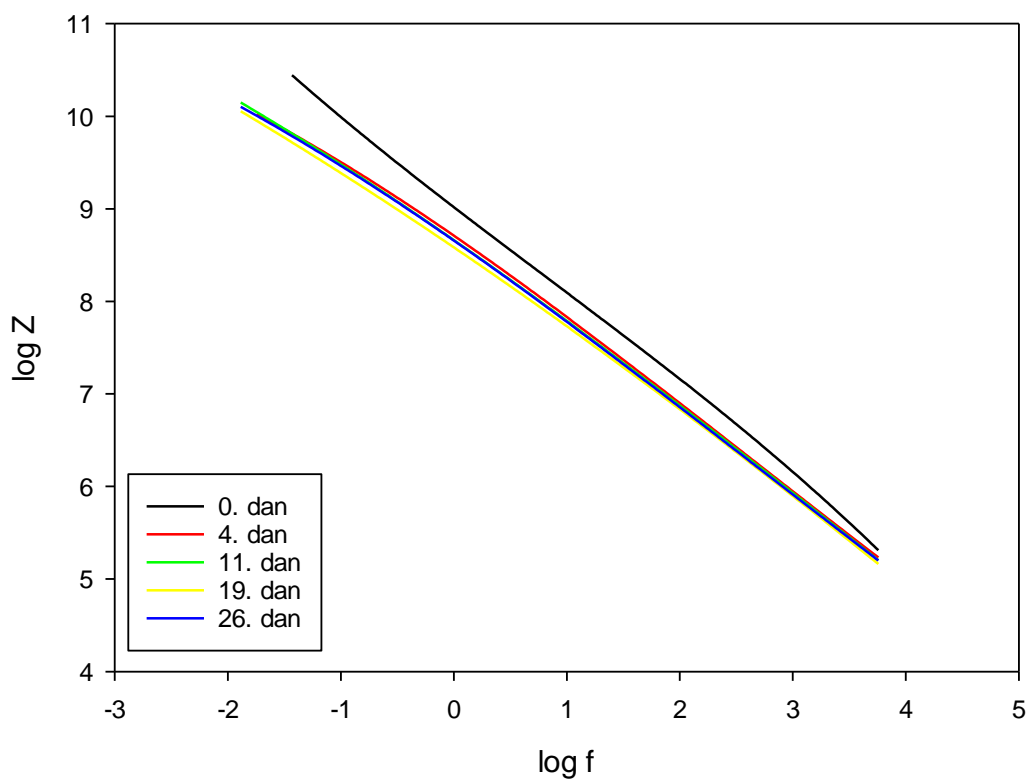
Slika 24. Ovisnost impedancije o frekvenciji u vremenu za smeđi premaz, mjereno malom ćelijom



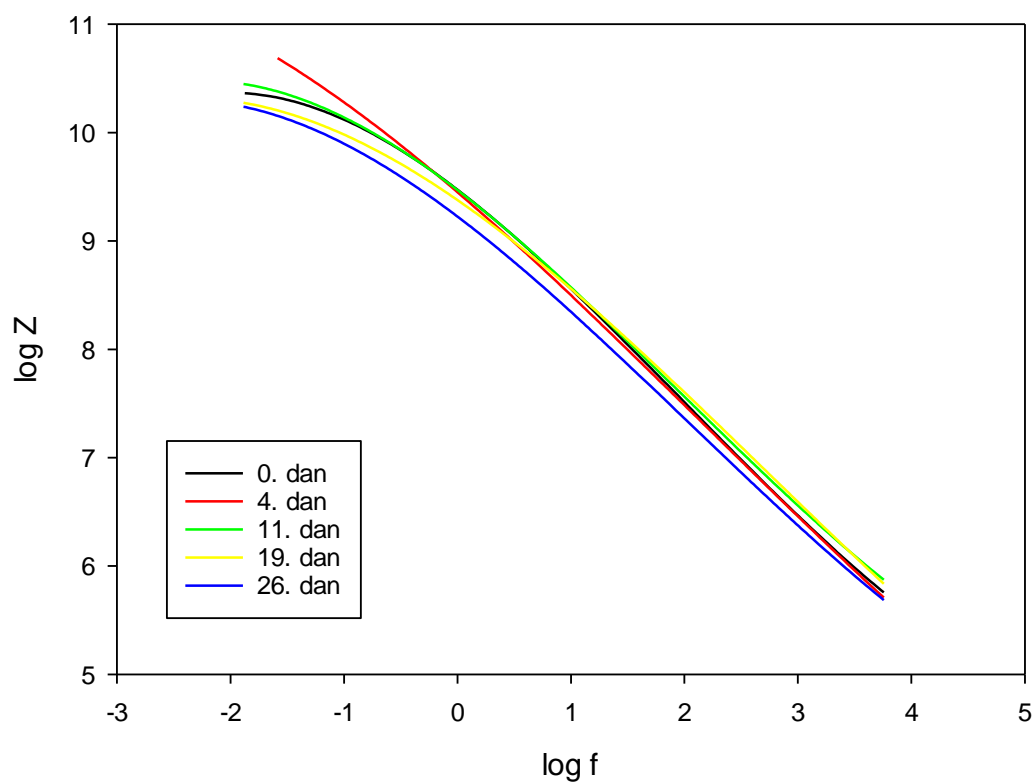
Slika 25. Ovisnost impedancije o frekvenciji u vremenu za plavi premaz, mjereno malom ćelijom



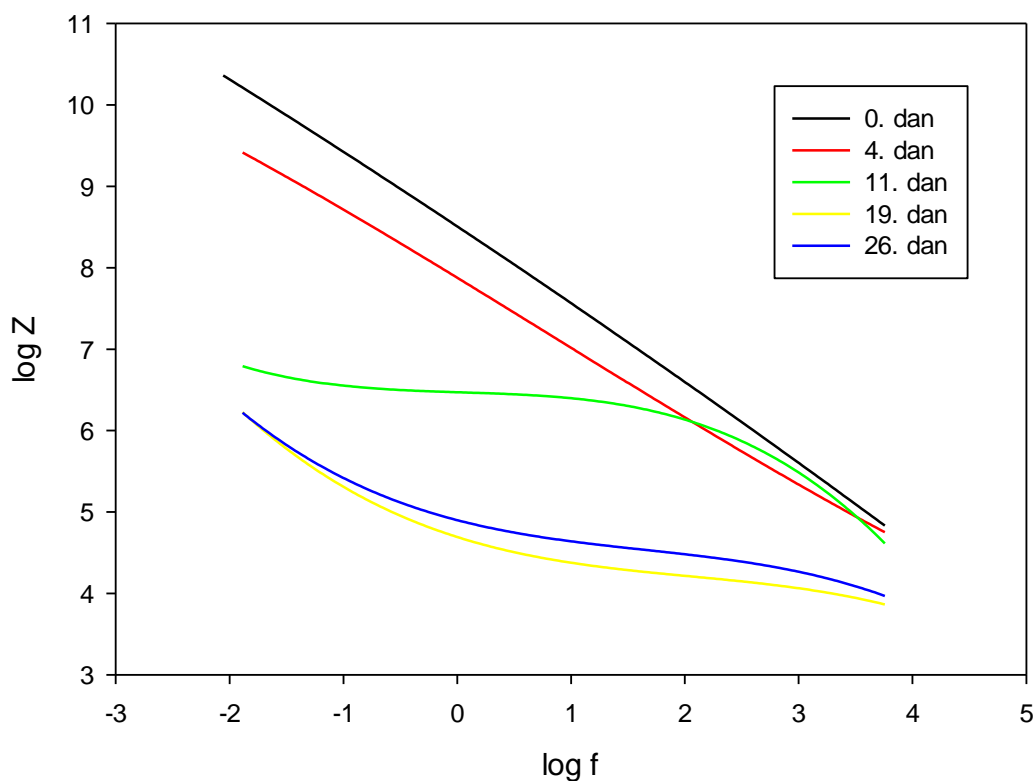
Slika 26. Ovisnost impedancije o frekvenciji u vremenu za bijeli premaz, mjereno dvjema malim ćelijama



Slika 27. Ovisnost impedancije o frekvenciji u vremenu za tamno sivi premaz, mjereno dvjema malim ćelijama



Slika 28. Ovisnost impedancije o frekvenciji u vremenu za bijeli premaz, mjereno komercijalnim TENS elektrodama



Slika 29. Ovisnost impedancije o frekvenciji u vremenu za tamno sivi premaz, mjereno komercijalnim TENS elektrodama

Iz prikaza ovisnosti logaritma apsolutne vrijednosti impedancije o logaritmu frekvencije, izravno se očitava otpor premaza pri frekvenciji 0,1 Hz jer je ustanovljeno da je vrijednost otpora pri toj frekvenciji dobar pokazatelj njegove zaštitne djelotvornosti.

Tablica 4. Vrijednosti otpora očitanih s impedancijskih spektara za mjerenja u maloj ćeliji

Mala ćelija		Vrijeme izloženosti elektrolitu / dani						
Premaz		0	4	12	21	33	71	83
Bijeli	Otpor @ 0,1 Hz / GΩcm ²	38,50	42,22	49,60	40,32	36,77	22,67	24,29
Crni		27,26	13,98	13,05	5,44	1,68	2,12	3,28
Tamno sivi		7,34	2,37	3,06	2,02	1,50	1,93	1,86
Svijetlo sivi		17,60	4,96	4,52	3,06	1,46	0,79	0,73
Smeđi		24,29	17,60	16,81	5,32	1,16	1,17	1,95
Plavi		25,44	8,23	7,51	5,70	3,06	2,58	2,88

Tablica 5. Vrijednosti otpora očitanih s impedancijskih spektara za mjerenja s dvije male ćelije i pomoću komercijalnih TENS elektroda (uronjene ploče)

	Vrijeme izloženosti elektrolitu / dani				
Premaz	0	4	11	19	26
Dvije ćelije					
Otpor @ 0,1 Hz / $G\Omega\text{cm}^2$					
Bijeli	131,93	119,30	113,38	79,48	128,95
Tamno sivi	32,22	10,99	10,31	8,44	10,13
TENS elektrode					
Otpor @ 0,1 Hz / $G\Omega\text{cm}^2$					
Bijeli	422,91	612,56	444,89	309,57	254,73
Tamno sivi	85,99	17,32	0,1152	6,54E-03	8,29E-03

Iz dobivenih rezultata u tablici 4. vidljivo je da na početku mjerenja, najdeblji bijeli premaz ima najveći otpor pri 0,1 Hz od $38,50 G\Omega\text{cm}^2$ za malu ćeliju. To je pokazatelj da je bijeli premaz visokootporan i pruža odličnu zaštitu. Sukladno tome, najtanji tamno sivi premaz ima očitani najniži otpor pri 0,1 Hz od $7,34 G\Omega\text{cm}^2$ te je i dalje visokootporan, no ima najslabija zaštitna svojstva. S vremenom, otpor pada budući da dolazi do postupnog prodiranja otopine u sustav metal/premaz. Vidljivo je da zadnji dan mjerenja, bijeli premaz ima najveći otpor od $24,88 G\Omega\text{cm}^2$, a tamno sivi najniži od $1,86 G\Omega\text{cm}^2$ što potvrđuje pretpostavku da je tamno sivi premaz najlošijih zaštitnih svojstava. Lošim zaštitnim svojstvima tamno sivog premaza pridonosi i njegova mala debljina.

Daljnjim ispitivanjima u svrhu izrade senzora, uzet je najbolji i najlošiji premaz te su provedena mjerenja s dvije male ćelije i pomoću komercijalnih TENS elektroda. Budući da konstrukcija ćelija nije ista, rezultati u svim ćelijama nisu kvantitativno isti. Iz tablice 5. može se uočiti da bijeli premaz ima značajno veći otpor pri 0,1 Hz od $131,93 G\Omega\text{cm}^2$ za dvije ćelije i $422,91$ za TENS elektrode koji nakon 26 dana mjerenja ima otpor od $128,95 G\Omega\text{cm}^2$ za dvije ćelije i $254,73 G\Omega\text{cm}^2$ za TENS elektrode. Tamno sivi premaz ima očitani otpor od $32,22 G\Omega\text{cm}^2$ za dvije ćelije te $85,99 G\Omega\text{cm}^2$ za TENS elektrode.

Zadnji dan mjerenja, određeno je da je otpor tamno sivog premaza $10,13 G\Omega\text{cm}^2$ za dvije ćelije, a $8,25 \times 10^{-3} G\Omega\text{cm}^2$ za TENS elektrode te ta izrazito niska vrijednost ukazuje da je uronjena ploča korodirala. Vrijednost otpora na 0,1 Hz opada s vremenom, no u jednom

trenutku otpor ponovno krene rasti uslijed stvaranja korozivskih produkata koji blokiraju pore te se usporava proces korozije. Njihovim raspadom, otpor premaza opet počne padati.

Tablica 6. Vrijednosti kapaciteta očitanih s impedancijskih spektara za mjerenja u maloj ćeliji

Mala ćelija		Vrijeme izloženosti elektrolitu / dani						
Premaz	Kapacitet @ 100 Hz / pF cm ⁻²	0	4	12	21	33	71	83
Bijeli		10,89	11,47	11,57	12,20	13,68	14,73	14,83
Crni		25,14	31,5	32,04	35,51	40,53	41,15	39,36
Tamno sivi		129,77	259,32	250,80	278,13	298,30	309,94	307,56
Svijetlo sivi		54,53	95,51	123,18	137,78	173,98	255,57	291,88
Smeđi		20,69	29,37	30,90	40,64	51,32	54,56	49,77
Plavi		38,27	60,63	66,82	74,38	98,58	123,75	124,03

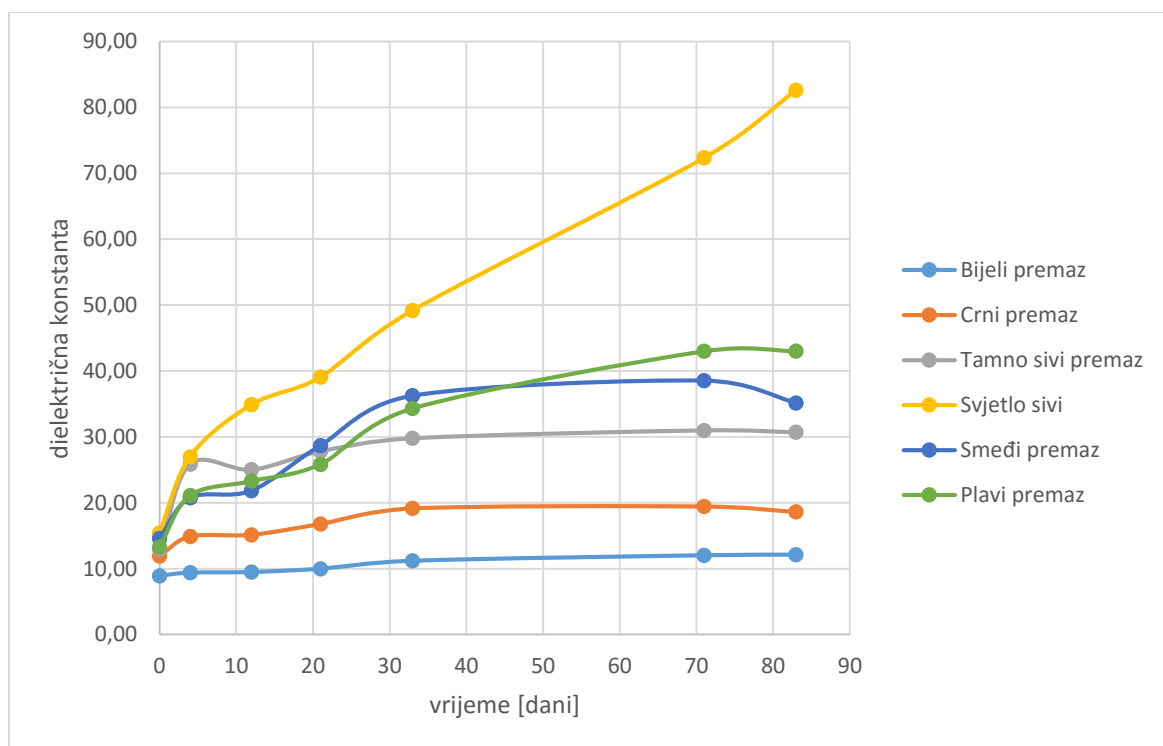
Tablica 7. Vrijednosti kapaciteta očitanih s impedancijskih spektara za mjerenja s dvije male ćelije i pomoću komercijalnih TENS elektroda (uronjene ploče)

Premaz	Vrijeme izloženosti elektrolitu / dani				
	0	4	11	19	26
Dvije ćelije					
Kapacitet @ 100 Hz / pF cm⁻²					
Bijeli	2,46	2,78	3,10	3,24	3,69
Tamno sivi	33,81	59,09	63,92	69,60	65,63
TENS elektrode					
Kapacitet @ 100 Hz / pF cm⁻²					
Bijeli	1,58	1,68	1,36	1,28	2,16
Tamno sivi	13,25	39,06	51,88	-	-

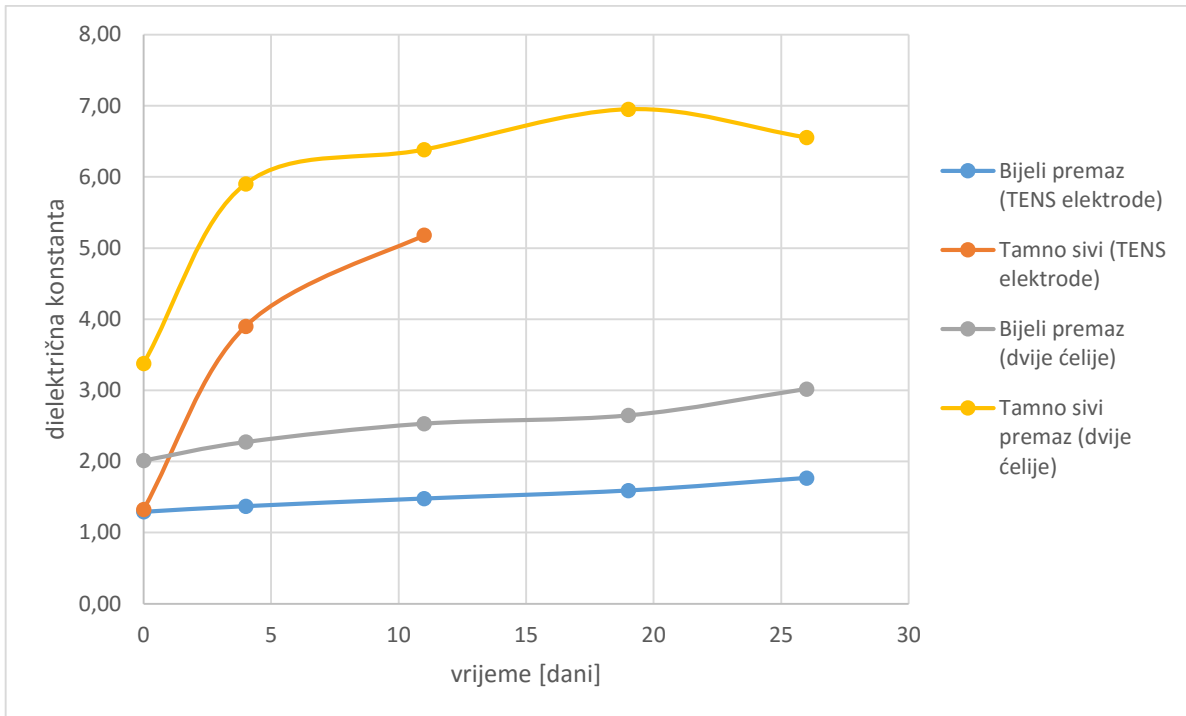
Vrijednosti kapaciteta određene su iz ovisnosti faznog kuta o logaritmu frekvencije pri 100 Hz jer je kapacitivno ponašanje u području srednjih frekvencija od 100 do 1000 Hz najviše izraženo, a opaža se kao linearni odnos logaritma $|Z|$ i logaritma f . Većina premaza se nanosi na metalnu površinu u više slojeva što povećava debljinu ispitivanog premaza pa je

vrijednost kapaciteta vrlo niska budući da se mijenja obrnuto proporcionalno s debljinom premaza. Vrijednost kapaciteta premaza upućuje na prodiranje vode u premaz i mijenja se kako premaz bubri ili upija vodu s vremenom što nam daje mogućnost praćenja vodopropusnosti premaza. Iz tablica 6. i 7. vidljivo je da kapacitet s vremenom raste.

Obrnuto od otpora, najveću vrijednost kapaciteta ima tamno sivi premaz od 129,77 pF cm⁻² za malu ćeliju, 33,81 pF cm⁻² za dvije ćelije i 13,25 pF cm⁻² za TENS elektrode, najniži kapacitet ima bijeli premaz od 10,89 pF cm⁻² za malu ćeliju, 2,46 pF cm⁻² za dvije ćelije i 1,58 pF cm⁻² za TENS elektrode. Budući da je otpor uronjenog tamno sivog premaza jako nizak, nije bilo moguće izračunati kapacitet za dane kad je premaz počeo u cijelosti korodirati.



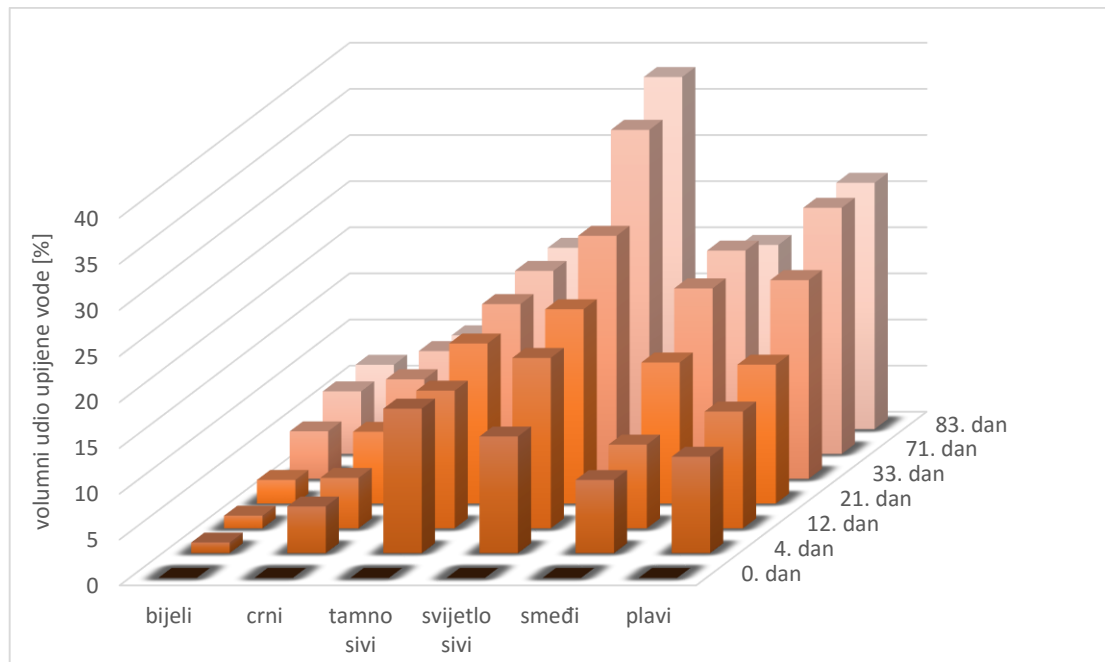
Slika 30. Prikaz grafičke ovisnosti dielektrične konstante premaza o vremenu izloženosti elektrolitu za mjerenja u maloj ćeliji



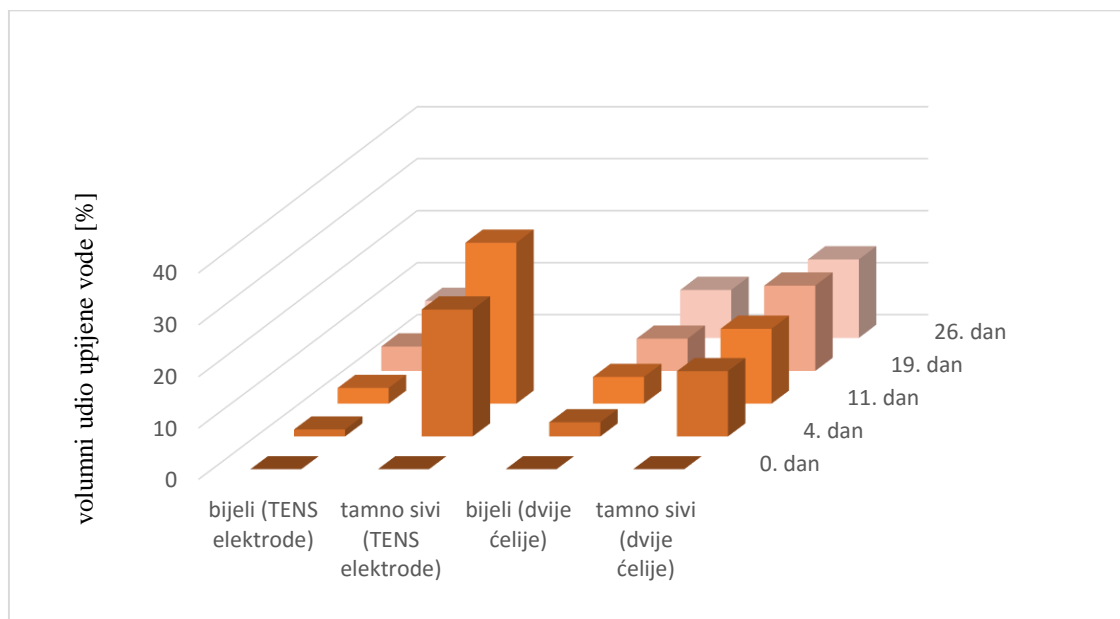
Slika 31. Prikaz grafičke ovisnosti dielektrične konstante premaza o vremenu izloženosti elektrolitu za mjerenja pomoću dvije male ćelije i TENS elektroda (uronjene ploče)

Dielektrična svojstva uzorka premaza ovise o njegovoj strukturi, ali i o debljini nanesenog sloja na metalnu podlogu koja se želi zaštititi. Vrijednosti dielektrične konstante premaza prikazane se grafički na slikama 30. i 31., a izračunate su iz izraza (6) za sve ispitivane uzorke.

Dielektrična konstanta suhog sloja polimernog premaza obično iznosi između 3 i 8, a vode između 80,2 i 82,2. Stoga, vrijednost dielektrične konstante premaznog sredstva iznad 8 može ukazivati na prodiranje elektrolita u premaz. Dielektrična konstanta s vremenom raste, te ima najnižu vrijednost za bijeli premaz što potvrđuje prethodno zaključeno da je to najotporniji premaz sa najvišim zaštitnim svojstvima. Najveću dielektričnu konstantu ima tamno sivi premaz što pokazuje da je u njega ot. NaCl-a najviše prodirala.



Slika 32. Prikaz grafičke ovisnosti volumnog udjela upijene vode u premaz o vremenu izloženosti elektrolitu za mjerenja u maloj ćeliji



Slika 33. Prikaz grafičke ovisnosti volumnog udjela upijene vode u premaz o vremenu izloženosti elektrolitu za mjerenja pomoću dvije male ćelije i TENS elektroda (uronjene ploče)

Na slikama 32. i 33. prikazana je ovisnost volumnog udjela upijene vode s vremenom. Volumni udio upijene vode dobiven je preko izraza (7). Vidljivo je da je najdeblji bijeli premaz upio najmanje vode prilikom mjerenja u svim izvedbama ćelije. Vrijednost volumnog udjela vode raste s vremenom izloženosti premaza elektrolitu.

Svi dobiveni rezultati kvalitativno potvrđuju rezultate određene mjerenjem pomoću velike ćelije.

5. ZAKLJUČAK

Provedbom testnih mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije pomoću četiri različite izvedbe senzorskog dijela, odnosno elektrokemijske ćelije, pojednostavila se mogućnost izrade elektrokemijskog impedancijskog senzora. Sva mjerenja su pokazala kvalitativno iste rezultate. S vremenom uočen je pad otpora premaza, rast kapaciteta, dielektrične konstante i volumnog udjela upijene vode.

Početak rada je bio dobiti karakteristike premaza ćelijom koja je konstruirana prema normi. Uzevši mjerenja dobivena velikom ćelijom kao standard, utvrđeno je da upotreba male ćelije zadovoljava. Time se smanjila potrebna površina elektrokemijske ćelije, što olakšava konstrukciju i korištenje senzora. Pri mjerenjima velikom i malom ćelijom, potrebno je imati kontakt elektrode direktno na metal koji je štíćen, iz tog razloga se kao nametnuti potencijal koristio se potencijal metala. To bi ograničavalo upotrebu senzora pa su se iz tog razloga napravila testna mjerenja sa dvije male ćelije. Na taj način se uklonila potreba za direktnim kontaktom sa metalom te je nametnuti potencijal u ovom slučaju 0 V, što olakšava izradu elektrotehničkog dijela instrumenta i svakako proširuje područje upotrebe senzora.

Premazi su analizirani i dvjema komercijalnim TENS elektrodama s vodljivim slojem grafita prekrivenim vodljivim gelom. Tako su analizirana dva premaza, koji su za razliku od ostalih, bili uronjeni u posudu sa 3,5 % NaCl-om. Dakle, oni su bili izloženi elektrolitu na svim površinama. Budući da je tamno sivi premaz najtanji i ne pokriva sve strane metalne ploče, on je znatno korodirao te se na taj način dokazala osjetljivost TENS elektroda u ovu svrhu. Bijeli premaz je i u ovim uvjetima pokazao izvanrednu otpornost. Takve vrste elektroda nisu se još koristile u ovu svrhu, a pokazale su se izuzetno dobrima.

6. ZAHVALE

Najljepše hvala mentorici prof. dr. sc. Sanji Martinez na stručnom vodstvu, korisnim savjetima i uloženom vremenu koje nam je posvetila tijekom izrade ovog rada.

Velika hvala i svim djelatnicima Zavoda za elektrokemiju na pruženoj pomoći i gostoprimstvu.

7. POPIS LITERATURE

1. E. Stupnišek–Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007.
2. Tom Bos, Prediction of coating durability - Early detection using electrochemical methods, 2008, W.M. BosWeb
3. https://tkojetko.irb.hr/documents/8305_1659.pdf
4. Ken Holyoake, ARMATEC Environmental Ltd, Jiangnan Yuan, Materials Performance Technologies Ltd, Electrochemical impedance spectroscopy measurements of barrier coatings
5. http://www.iacs.org.uk/document/public/Publications/Resolution_changes/PDF/REC_087_Rev2_pdf2592.pdf
6. <http://www.international-pc.com/markets/infrastructure/Documents/iso-12944.pdf>
7. Henry Leidheiser, JR., Towards a better understanding of corrosion beneath organic coatings, Whitney Award Lecture-1983, Vol. 39, No. 5, May, 1983
8. Bobbi Jo Merten, Allen Skaja, David Tordonato, Daryl Little, US Bureau of Reclamation, Re-evaluating electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for the field inspector's toolbox: a first approach
9. C. Moreno, S. Hernández, J.J. Santana, J. González-Guzmán, R.M. Souto, S. González, Characterization of water uptake by organic coatings used for the corrosion protection of steel as determined from capacitance measurements, Int. J. Electrochem. Sci., 7 (2012) 8444 - 8457
10. <http://www.galvanizeit.org/corrosion/corrosion-process/steel-corrosion>
11. <http://www.intechopen.com/books/new-advances-in-vehicular-technology-and-automotive-engineering/nanocomposite-based-multifunctional-coatings>
12. David Loveday, Pete Peterson, and Bob Rodgers, Gamry Instruments, Evaluation of organic coatings with electrochemical impedance spectroscopy - part 1: Fundamentals of electrochemical impedance spectroscopy, August 2004
13. Mike O'Donoghue, Ron Garrett, Vijay datta, Peter Roberts, Terry Aben, Electrochemical impedance spectroscopy: Testing coatings for rapid immersion service, Materials performance, NACE International, Houston, Texas, 2003
14. David Loveday, Pete Peterson, and Bob Rodgers, Gamry Instruments, Evaluation of organic coatings with electrochemical impedance spectroscopy - part 2: Application of EIS to Coatings, October 2004

15. E. Kristan, K. Huljev, Rad za Rektorovu nagradu, Utjecaj mikroorganizama i njihovih metabolita na stabilnost, FKIT, Zagreb, 2013.
16. P. Letardi, E. Cano, Electrochemical assessment of protection systems on metal artefacts, Electrochemistry in Historical and Archaeological Conservation Workshop January 11 -15 2010, Leiden, The Netherlands
17. <http://www.gamry.com/products/electrochemical-cells/ptc1-paint-test-cell/>
18. HZN - KONČAR - Institut za elektrotehniku d.d., HRN EN ISO 16773-2, Boje i lakovi – Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) na visokootpornim prevučenim uzorcima – 2. dio: Prikupljanje podataka (ISO 16773-2:2007; EN ISO 16773-2:2007), Prvo izdanje, kolovoz 2008.
19. Application Note, EIS of organic coatings and paints, Rev. 1.1 10/25/2011, Copyright 1990-2011, Gamry Instruments, Inc.
20. A. Alizadeh Razin, B. Ramezanzadeh, H. Yari, Detecting and estimating the extent of automotive coating delamination and damage indexes after stone chipping using electrochemical impedance spectroscopy, Progress in Organic Coatings 92 (2016) 95–109
21. Dino Bubaš, Završni rad, Ocjena djelotvornosti zaštitnih premaza *in situ* elektrokemijskim mjerenjima, FKIT, Zagreb, rujan 2015.

8. SAŽETAK

RAZVOJ ELEKTROKEMIJSKOG IMPEDANCIJSKOG SENZORA ZA *IN SITU* OCJENU DJELOTVORNOSTI ZAŠTITNIH PREMAZA

Petra Švelić, Šejla Zukić

Sustav zaštite od korozije premazima potrebno je tijekom životnog vijeka metalne konstrukcije kontrolirati kako ne bi došlo do korozijske štete koja može ugrožavati zdravlje ljudi i okoliš, te prouzročiti velike troškove sanacije. Instrument koji bi dao brze i precizne rezultate o stanju premaza te uočio pojavu procesa korozije dok ona još nije vidljiva okom, izrazito bi olakšao kontrolu premaza i smanjio nastanak mogućih šteta.

Motivacija ovog rada je razviti elektrokemijski senzor koji bi bio što jednostavnije konstrukcije i koji bi imao široku mogućnost primjene. Trenutno ne postoji takav komercijalni instrument, ali znanstvenici rade na izradi. Problem izrade senzora je i elektrokemijske i elektrotehničke prirode. Najbitniji dio instrumenta predstavlja elektrokemijska ćelija, za koju su u ovom radu postavljeni sljedeći zahtjevi: trebala bi služiti za višestruku primjenu, biti dovoljno male dodirne površine sa premazom, po mogućnosti ne zahtijevati izravan kontakt sa metalnom podlogom te omogućavati mjerenje nametanjem simetričnog izmjeničnog naponskog signala bez istosmjerne komponente 0 V. Ti zahtjevi su postupno ispunjavani tijekom eksperimentalnih mjerenja. Posebno je značajan rezultat primjene komercijalnih elektrostimulacijskih elektroda koje nikad nisu korištene u svrhu mjerenja impedancije premaza, a pokazale su se izrazito praktičnim.

Sve izvedbe elektrokemijskih ćelija u ovom radu, ukazale su na isti poredak premaza prema kvaliteti. Rezultati za iste premaze nisu kvantitativno jednaki, što je posljedica različitih konstrukcija ćelija. Međutim, trend je izrazit, a u korozijske svrhe, značajna promjena u kvaliteti premaza odražava se padom impedancije premaza za nekoliko redova veličine. Također, mjerenjem ovisnosti karakteristika premaza o vremenu, uočeno je da s vremenom otpor premaza pada, dok kapacitet, dielektrična konstanta i volumni udio upijene vode rastu. To ukazuje da zaštitna svojstva premaza mogu bitno degradirati s vremenom i da je svrhovito kontrolirati impedanciju premaza *in situ* u određenim vremenskim razmacima. Upravo u tu svrhu, služio bi istraživani impedancijski senzor.

Ključne riječi: elektrokemijska impedancijska spektroskopija, premazi, senzor

9. SUMMARY

DEVELOPMENT OF ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SENSOR FOR *IN SITU* EVALUATION OF THE EFFECTIVENESS OF PROTECTIVE COATINGS

Petra Švelić, Šejla Zukić

It is necessary to control the corrosion protection system with coatings throughout the lifetime of metal construction to avoid corrosion damage which can endanger human health and the environment and cause serious financial loss. The instrument that would provide fast and accurate result on the condition of the coating and the appearance of corrosion process, whilst it is still not visible to the naked eye, would extremely facilitate inspection of the coating and reduced the occurrence of possible damage.

Motivation for this study is development of an electrochemical coating quality sensor of simple construction with a wide application range. There is currently no such commercial instrument, but the scientist are working on its development. Both, electrochemical and electrical part of sensor are challenging to construct. The most important part of the instrument is electrochemical cell for which, in this study, following requirements are set: possibility of multiple application, small contact area with the coating, no direct contact with metal surface required and possibility of imposing symmetrical AC voltage signal with no DC component. These requirements were progressively fulfilled during the experimental measurement shown in this study. Particularly significant is the result of application of the commercial electrostimulation electrodes that have never been used for the investigated purpose of measuring the impedance of the coating, and have proven to be extremely practical.

All versions of electrochemical cells in this study indicated the same order of the quality of the coatings. The results for the same coatings are not quantitatively equal, which is a consequence of different cell constructions. However, the trend is pronounced, and in the corrosion purposes, a significant change in the quality of the coating reflects the drop in impedance of the coatings equal to several orders of magnitude. Also, by measuring the time dependant characteristics of coatings, it was observed that over time the resistance of the coating falls, while capacity, dielectric constant and volume fraction of absorbed water rise. This suggests that the protective properties of the coating can substantially degrade over time, and justify the use of instrument for control of the coating *in situ* at specified intervals.

Key words: electrochemical impedance spectroscopy, coatings, sensor