

# Razvoj novih samoobnovljivih kompozitnih premaza s inhibitorima korozije

---

Židov, Bruno

Doctoral thesis / Disertacija

2020

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:135719>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-12**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

Fakultet strojarstva i brodogradnje

Bruno Židov

**RAZVOJ NOVIH SAMOOBNOVLJIVIH  
KOMPOZITNIH PREMAZA S  
INHIBITORIMA KOROZIJE**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2020.





Sveučilište u Zagrebu

Fakultet strojarstva i brodogradnje

Bruno Židov

**RAZVOJ NOVIH SAMOOBNOVLJIVIH  
KOMPOZITNIH PREMAZA S  
INHIBITORIMA KOROZIJE**

DOKTORSKI RAD

Mentor: izv. prof. dr. sc. Ivan Stojanović

Zagreb, 2020.





University of Zagreb

Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture

Bruno Židov

**DEVELOPMENT OF NEW SELF-  
HEALING COMPOSITE COATINGS WITH  
CORROSION INHIBITORS**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor: Associate Professor Ivan Stojanović, PhD

Zagreb, 2020



Doktorski rad izrađen je na Sveučilištu u Zagrebu, Fakultetu strojarstva i brodogradnje, na Katedri za zaštitu materijala, Zavoda za zavarene konstrukcije.

Znanstveno područje:	Tehničke znanosti
Znanstveno polje:	Strojarstvo
Mentor:	Izv. prof. dr. sc. Ivan Stojanović
Broj stranica:	179
Broj slika:	82
Broj tablica:	21
Broj korištenih bibliografskih jedinica:	224
Institucija na kojoj je rad pohranjen:	Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje

- 
- ❖ Doktorski rad izrađen je uz potporu Ministarstva znanosti i obrazovanja Republike Hrvatske, u okviru međunarodne znanstvene i tehnološke suradnje između Vlade Republike Hrvatske i Vlade Narodne Republike Kine.
  - ❖ Doktorski rad izrađen je uz potporu Kompetitivnog fonda za financiranje eksperimentalnih istraživanja, Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu.
  - ❖ Doktorski rad izrađen je uz potporu Energetskog instituta Hrvoje Požar u Zagrebu.





## O mentoru

Ivan Stojanović rođen je 9. lipnja 1979. godine u Puli, gdje je završio osnovnu školu i srednju tehničku školu. Na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu diplomirao je 2003. godine na usmjerenju brodstrojarstvo. Nakon završetka studija, zapošljava se u Brodogradilištu Uljanik u Puli gdje radi kao inženjer pripravnik. Od 2004. godine radi na Katedri za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu i upisuje poslijediplomski doktorski studij, smjer Strojarske tehnologije. Doktorski rad pod naslovom "Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjeđivih premaza" obranio je u siječnju 2011. godine. U znanstveno-nastavno zvanje docenta izabran je u svibnju 2015. godine. U znanstveno zvanje višeg znanstvenog suradnika u znanstvenom području tehničkih znanosti, polja strojarstva izabran je u travnju 2018. godine, dok je u znanstveno nastavno zvanje izvanrednoga profesora izabran u rujnu 2020. godine.

Trenutno radi u Zavodu za zavarene konstrukcije na Katedri za zaštitu materijala, te je nositelj nastave iz sljedećih kolegija: Mehanizmi zaštite od korozije, Osnove tehnologije, Robotizirano zavarivanje i prevlačenje, Toplinska obradba i površinska zaštita, Zaštita od korozije u brodogradnji te Zaštita organskim prevlakama.

Autor je i koautor 88 znanstvena i stručna rada u području korozije i zaštite materijala, od kojih je 17 objavio u časopisima u CC i SCI-Expanded bazama. Koautor je sveučilišnog udžbenika *Korozija i zaštita premazima*, u izdanju Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.

Voditelj je međunarodnog znanstveno-istraživačkog projekta između Republike Hrvatske i Narodne Republike Kine, pod nazivom Samoobnovljiva prevlaka za zaštitu od korozije bazirana na mikrokapsulama / nano-česticama, za razdoblje 2018.-2020.

Urednik je pet zbornika radova međunarodnih znanstvenih savjetovanja te je ujedno i član programskog i organizacijskog odbora. Član je uredničkog odbora tri znanstvena časopisa i recenzent u više inozemnih i domaćih časopisa te u zbornicima radova međunarodnih konferencija. Recenzirao je dvije knjige.

Certificirani je FROSIO inspektor površinske zaštite te ekspert za područje inspekcije antikorozivne i protupožarne zaštite pri Hrvatskoj akreditacijskoj agenciji. Tajnik je Hrvatskog društva za zaštitu materijala i predstavnik pri Europskoj federaciji za koroziju (EFC) i Svjetskom korozijskom vijeću (ICC). Od 2014. godine obnaša funkciju predsjednika Povjerenstva za odnose s javnošću Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.



## About the Supervisor

Ivan Stojanović was born on 9 June 1979 in Pula, where he finished elementary and technical high school. In 2003 he graduated from Zagreb University's Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture with a degree in Naval Engineering. After graduating, he worked as a trainee engineer for Uljanik, a shipbuilding company based in Pula. Since 2004 he has been working at the Chair of Materials Protection at the Zagreb Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture. In January 2011, he earned a PhD in Mechanical Engineering Technologies with a thesis entitled “Influence of Technological Parameters on Corrosion Protection Properties of Waterborne Coatings”. He was promoted to the research and teaching position of assistant professor in May 2015 and to the scientific grade of senior research associate in April 2018. In September 2020, he was promoted to the scientific grade of Associate Professor.

He currently works at the Department of Welded Structures, Chair of Materials Protection, and teaches a variety of courses including Mechanisms of Corrosion Protection, Fundamentals of Technology, Robotized Welding and Surfacing, Heat Treatment and Surface Protection, Corrosion Protection in Shipbuilding and Protection by Organic Coatings.

He is author and co-author of 88 scientific and professional papers in the field of corrosion and materials protection, of which 17 scientific papers in CC and SCI expanded journals. He is co-author of the university textbook *Corrosion and Coatings* issued by the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture in Zagreb in 2014.

He is head of the international scientific research project between the Republic of Croatia and the People's Republic of China titled Self-healing Coating for Corrosion Protection Based on Microcapsules/Nano-particles for the period 2018 – 2020.

He is editor-in-chief of five proceedings books of international scientific conferences, as well as programme and organizing committee member of conferences. He is editorial board member of three scientific journals and reviewer for many international and national journals, as well as for international conference proceedings. He reviewed two books.

He is a certified FROSIO Inspector for Surface Treatment and Croatian Accreditation Agency expert in the inspection area corrosion and fire protection. He is Secretary of the Croatian Society for Materials Protection and its representative in the European Federation of Corrosion (EFC) and International Corrosion Council (ICC). He has been President of the Public Relations Committee of the Zagreb Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture since 2014.



## **Zahvala**

Ovim putem izražavam izrazitu zahvalnost svim osobama koje su dale svoj doprinos prilikom izrade ovog rada.

Zahvaljujem mentoru, izv. prof. dr. sc. Ivanu Stojanoviću, na ukazanom povjerenju, izvršnoj suradnji i podršci tijekom cijelog trajanja doktorskog studija.

Zahvaljujem predsjednici i članovima povjerenstva za obranu doktorskog rada, prof. dr. sc. Vesni Alar, doc. dr. sc. Vinku Šimunoviću i prof. dr. sc. Sanji Martinez, na uloženom vremenu, korisnim savjetima i prijedlozima za izradu disertacije.

Zahvaljujem Dubravki Ulaga, Marinu Kurteli i Dajani Mikić, na tehničkoj suradnji prilikom provedbe eksperimentalnih aktivnosti.

I express my deepest gratitude to Dr. Likun Xu, Dr. Zhifeng Lin and Dr. Li Ma for their endless support, inspiring discussions and helpful comments.

Zahvaljujem Karli Rončević na prepoznavanju značaja ovog projekta, kao i na suradnji koja je bila izvrsna.

Posebno hvala dr. Goranu Graniću na iznimnoj podršci i vjeri u moj uspjeh.

Kolege i prijatelji iz Energetskog instituta Hrvoje Požar svojim su savjetima i potporom pomogli pri izradi ove disertacije. Posebno ističem, te im se ujedno i zahvaljujem, Tomislava Čopa, Dražena Balića, Marka Matosovića i Roberta Fabeka.

Veliko hvala na podršci, motivaciji i dijeljenju zajedničke sreće svim mojim prijateljima, bratu Tomislavu, Mladeni, i svim članovima obitelji.

Neizmerno hvala mojoj djevojci Ivani na strpljivosti i bezgraničnoj potpori kroz cijeli tijek pisanja ovog rada.

Na kraju...

...dvije osobe koje zaslužuju moju najveću zahvalu. Osobe čija se nemjerljiva ljubav i odricanje u korist moga brata i mene ne može opisati riječima.

***Jasni i Milanu***



## Sažetak

Strateško opredjeljenje Europske unije u pogledu postizanja cilja klimatske neutralnosti do 2050. godine zahtijeva preobrazbu svih postojećih gospodarskih sektora. Putanja napretka u tom smislu zahtijeva i revolucionarne inicijative koje će rezultirati novim tehnološkim saznanjima i proizvodima. Unaprijeđena, ekonomski učinkovita i okolišno prihvatljiva tehnološka rješenja predstavljat će temelj tranzicije prema cjelokupnom održivom gospodarstvu, a posebice sektora energetike, prometa i industrije. U sklopu ovog doktorskog rada razvijeni su samoobnovljivi premazi za zaštitu konstrukcijskih materijala od korozije, čija bi potencijalna komercijalizacija u konačnici mogla pridonijeti promjeni dugoročnih trendova u energetske i neenergetske sektoru. Razvijeni premazi sadrže čahure kontrolirane propustljivosti, koje su modificirane tako da omogućuju aktivni odziv u slučaju pojave korozijskih reakcija.

Eksperimentalni rad počiva na nizu ulaznih varijabli koje podrazumijevaju sintezu i primjenu čahura različitih dimenzija, kapaciteta, koncentracija i svojstava, primjenu različitih inhibitora korozije te izloženost različitim agresivnim okruženjima. Provedeni su procesi sinteze poliurea čahura i mezoporoznih čestica silicijevog dioksida te proces učahurivanja inhibitora korozije cink oleata, 8-hidroksikinolina i 1-hidroksibenzotriazola. Disperzija čahura provedena je u matrici vodorazjedivog epoksidnog premaza. Učinkovitost zaštite razvijenih premaza ispitana je na podlozi niskougljičnog čelika. Provedena je opsežna karakterizacija, pri čemu su određeni kemijski sastavi, parametri dimenzijske distribucije, stabilnosti disperzija i količina učahurenih inhibitora. Osim toga, određena su fizikalna svojstva premaza te je ustanovljena aktivna i pasivna učinkovitost u zadanim korozivnim uvjetima. Korištene su analitičke metode pretražne elektronske mikroskopije i energijski disperzivne rendgenske spektroskopije, dinamičkog i elektroforetskog raspršenja svjetlosti, termogravimetrijske analize, infracrvene spektroskopije Fourierovom transformacijom, ultraljubičaste vidljive spektroskopije, adsorpcije dušika, elektrokemijske impedancijske spektroskopije te metode ubrzanih korozijskih ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori, uranjanja u NaCl otopinu i određivanja prionjivosti i degradacije premaza. Definirani su i modeli kinetike oslobađanja inhibitora iz čahura i prioritetni faktori učinkovitosti. Djelotvornost razvijenih samoobnovljivih sustava je potvrđena, a ujedno je i ustanovljena nedvosmislena dominantnost u odnosu na referentna trenutno dostupna rješenja.

**Ključne riječi:** samoobnovljivi premazi, inhibitori korozije, zaštita okoliša, nanotehnologija





## **Extended Abstract**

When looking at the development and policy processes currently taking place in the energy and non-energy sector, one can unequivocally conclude that we are in a phase of historical transformation towards a climate-neutral economy. Achieving energy and climate goals requires the necessary technological improvements in the form of commercialization of existing technologies, as well as in the form of the development of new innovative solutions. Technology innovation should be based on the principles of reducing lifetime costs, reducing harmful environmental effects and improving functional characteristics.

Protective coatings are one of the indispensable foundations of the general economy. Extremely high costs of protection of finished structures are one of the limiting factors in the further development and application of renewable energy sources and the economy in general based on environmentally friendly solutions. Current protection systems require rapid and well-designed changes, aimed at a cleaner and more sustainable future. Achieving a technological breakthrough in terms of protective coatings will directly affect the cost, safety and social aspects, as well as climate change, which is considered one of the greatest threats to modern humanity. The attractiveness of the potential economic and environmental benefits arising from the idea of self-healing coatings is almost irresistible to the academic and industrial community. This fact has resulted in a world race in which one of the goals is the development of self-sustaining, responsive, feedback protective systems with wide application area.

Although global scientific research activities related to such "new generation" systems have intensified (as evidenced by a significant number of scientific publications over the past few years), a number of additional insights are needed to enable potential wider commercialization. This work represents a significant step forward in terms of knowledge about technological processes and the application of the final products in different environmental conditions. The conducted scientific research within this dissertation resulted in new and valuable findings in the field of autonomous active self-healing coatings for corrosion protection. Experimental activities for the first time compare two different technological processes related to the synthesis of the containers. Likewise, the properties of the developed composite coatings were correlated for the first time with respect to application in different corrosive environments. Models of active response in terms of kinetics of release of corrosion inhibitors from containers have been defined. With regard to a number of input variables, priority factors that affect the overall protection efficiency of developed composite systems have been identified.

The main goal of the research activities was primarily related to the development of an effective self-healing coating for corrosion protection. The developed protection system is based on a matrix of environmentally acceptable water-based coating in which the containers with corrosion inhibitor are dispersed. In the case of the coating rupture due to exposure to the aggressive environment, the autonomous response of the containers (in the form of the release of corrosion inhibitors) and active reaction occurs with the aim of increasing corrosion resistance. Further research objectives relate to the evaluation of the effectiveness of developed corrosion protection systems due to changes in key variables such as type, dimensions and concentrations of containers, types and concentrations of encapsulated inhibitors and the diversity of environmental exposure conditions.

As part of the doctoral dissertation, two types of containers (inorganic and polymer shell containers) were successfully synthesized. The dimensions of the containers range in the micro and nano range and contain various corrosion inhibitors. Successful synthesis and morphological features have been confirmed and defined by several scientifically experimental techniques. The containers were dispersed within the matrix of the water-based coating in various concentrations, and the composite systems thus obtained were applied to a low-carbon steel substrate. A comprehensive evaluation of the resistance of developed coatings in different corrosive environments was performed.

Experimental activities in the first step involve the synthesis of the polyurea containers loaded with 8-hydroxyquinoline and zinc oleate inhibitors, and mesoporous silica particles containing 1-hydroxybenzotriazole and 8-hydroxyquinoline inhibitors. Extensive characterization of the synthesized capsules or particles was performed, whereby the morphological properties, chemical compositions, dimensional distributions and stability of the container / particle dispersions and the quantity of encapsulated inhibitors were determined. The synthesized capsules / particles containing inhibitors were dispersed in a matrix of water-based epoxy coating in various concentrations, and thus were applied to the substrate. The physical properties of dry film thickness and adhesion of the coating were determined. The samples were exposed to different corrosive environments, and the application of electrochemical test methods detected an active response in terms of release and action of inhibitors from the containers / particles. The resistance of composite coatings to corrosion was defined.

Using various analytical methods, comprehensive information on capsules / particles, composite coatings and their protection effectiveness in aggressive corrosive conditions was

determined. The structure of key information was obtained on the basis of experimental methods like scanning electron microscopy (SEM, FE-SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), dynamic and electrophoretic light scattering (DLS, ELS), dynamic thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), ultraviolet visible spectroscopy (UV-VIS), nitrogen adsorption, salt spray and humidity chamber testing, exposure to 3.5% NaCl solution, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and coating adhesion / degradation tests. Interpretation of information was performed using scientific research methods of description, compilation, analysis and synthesis, and in addition, comparative and inductive methods were used.

Predefined goals in terms of original scientific contribution have been successfully achieved. The research resulted in new findings in the context of the development and application of composite protection systems based on autonomous containers. Two different technological processes of capsule synthesis were demonstrated, which enable active response in an aggressive corrosive environment. By incorporating the containers into the water-based coating matrix, with the application of specific variables, new composite self-healing corrosion protection systems have been developed. The systems differ from each other according to the type and dimension of the containers, their quantity share in the coating and according to the type and concentration of encapsulated inhibitors.

The corrosion resistance of the coating in terms of barrier effect, active inhibitor effect and matrix integrity was determined. The knowledge on effectiveness of the used corrosion inhibitors has been deepened. Priority factors that affect the effectiveness of complete corrosion protection by applying developed coatings have been defined. A clear distinction was made between the morphological characteristics of the containers synthesized by different technological processes. Successful incorporation of corrosion inhibitors into containers has been confirmed, and the volume capacity of specific containers has been determined. Significant scientific contribution has been made in terms of the impact of individual variables, which affect the developed protective systems, in various corrosive environments. The research included a detailed analysis of the impact of the incorporation of the containers on the adhesion and degradation of the coating. The compatibility of the containers / particles with the polymer coating matrix was determined and guidelines were given for the further development of such systems with respect to the achievement of optimal corrosion protection.

Considering the possibility of application in various spheres such as energy, biotechnology or medicine, responsive active protection with coatings has a very significant scientific and technological potential. Despite the fact of currently fast-growing research activities, the area of self-healing corrosion protection coatings is still insufficiently explored. The conducted experimental research primarily defines the methodological approach to evaluating the effectiveness of developed protective systems based on autonomous containers. The defined parameters of analytical methods for the characterization of containers and the determination of the resistance of composite systems are applicable for further similar research. The dissertation provides a systematic and detailed insight into the technological process of preparation of self-healing composite coatings, methods for evaluating their durability in various corrosive environments and the key factors influencing the effectiveness of developed protection systems. The results of the research are useful primarily to the scientific research community and specifically to industrial manufacturers engaged in the protection of metal structures from corrosion using coatings. By respecting the concluding guidelines, it is possible to generate a more significant step towards a market-competitive product, with more dominant positive characteristics compared to the existing solutions. The cost-effectiveness of developed systems is one of the key factors that opens significant potential for positioning new products on the market. For example, corrosion protection of wind farms requires a cost-intensive maintenance regime. The application of autonomous response protection would greatly affect the predefined inspection periods, and consequently increase the internal rate of return of such projects. Such fact, as technological parameter input in long-term planning in the energy system, significantly influences the choice of scenarios for achieving the reduction of harmful emissions and achieving climate neutrality for the energy sector. Given that this is also a more environmentally friendly solution, the target group of the presented results are also the creators of environmental and climate policy.

Sensitivity analysis was performed by varying the key parameters affecting the autonomous response system. The influence of the variability of individual parameters has been clearly confirmed, with indicative trends that occur, for example, due to a decrease or increase in the concentration of capsules / particles in the coatings. A more detailed analysis of the sensitivity to changes in the results, which occurs due to, for example, a decrease or increase in the range of used concentrations of containers or corrosion inhibitors, can be performed based on the default settings within the conducted research.

The dissertation is divided into seven basic chapters. Introductory considerations, together with hypotheses and objectives, achieved scientific contributions and target groups are described in the first chapter. The second chapter describes the basic mechanisms of corrosion and the possibility of protecting the substrate by applying organic water-based coatings. The theory of the action of corrosion inhibitors is explained with emphasis on the specific formulations used in the experimental research.

The complexity of self-healing coatings with an overview of possible structures is described in chapter three. Special emphasis is placed on an approach based on autonomous containers / particles with an active response in the form of release and action of corrosion inhibitors.

Previous scientific achievements in the field of active self-healing coatings are described in chapter four. Coatings are classified according to the type of stimulus that elicits an active response. The types of possible containers, technologies of their preparation and results of their application are presented. In addition, key considerations and basic determinants related to the justification of conducting experimental work are given.

Chapter five presents the methodological concept of the experimental research. The materials used, settings of technological processes, analytical and measurement methods and expected research results are described. Chapter six refers to a detailed analysis of the obtained results with the corresponding discussion, while in chapter seven there are concluding considerations with guidelines for conducting further research activities.

**Key words:** self-healing coatings, corrosion inhibitors, environmental protection, nanotechnology



# Sadržaj

1	Uvod.....	1
1.1	Motivacija za provođenje istraživanja .....	5
1.2	Hipoteze i cilj istraživanja .....	7
1.3	Originalni znanstveni doprinos .....	8
1.4	Ciljna skupina i primjena .....	8
1.5	Opseg i ograničenja rezultata.....	9
1.6	Struktura disertacije .....	10
2	Zaštita od korozije premazima .....	11
2.1	Korozija – temeljna razmatranja.....	12
2.2	Vodorazjediivi premazi .....	14
2.3	Primjena inhibitora korozije .....	15
2.3.1	8-hidroksikinolin (Oxin).....	16
2.3.2	Cink oleat .....	17
2.3.3	1-hidroksibenzotriazol (HOBt).....	18
3	Kompleksnost samoobnovljivih premaza.....	19
3.1	Premazi koji se mehanički obnavljaju .....	21
3.1.1	Pristup temeljen na čahurama.....	21
3.1.2	Vaskularni pristup .....	23
3.1.3	Intrinsičan pristup.....	24
3.2	Aktivi premazi za zaštitu od korozije .....	25
4	Samoobnovljivi premazi temeljeni na čahurama – dosadašnja znanstvena postignuća .....	29
4.1	Klasifikacija vanjskih podražaja .....	30
4.1.1	Mehanički podražaji .....	30
4.1.2	Kemijski podražaji .....	31
4.1.3	Biološki i fizikalni podražaji .....	32
4.2	Vrste čahura i tehnologije njihove pripreme.....	33
4.2.1	Čahure s ljuskom sklapanom sloj po sloj .....	33
4.2.2	Čahure s polimernom ljuskom.....	35
4.2.3	Anorganske čahure .....	36
4.2.4	Multifunkcionalne čahure.....	38



4.3	Temeljne odrednice disertacijskog eksperimentalnog rada .....	40
4.3.1	Odabir inhibitora korozije kao aktivne tvari.....	41
4.3.2	Odabir vrste čahura .....	44
4.3.3	Dizajn kompozitnog sustava – odabir matrice premaza i metalnog supstrata.....	46
4.3.4	Ispitna faza – uvjeti izloženosti .....	47
5	Materijali, analitičke metode i uređaji.....	49
5.1	Materijali.....	49
5.2	Sinteza čahura s inhibitorima korozije.....	50
5.2.1	Sinteza PUa čahura.....	50
5.2.2	Sinteza MS čestica.....	51
5.3	Ugradnja čahura i premazivanje uzoraka.....	53
5.4	Analitičke metode .....	54
5.4.1	Pretražna elektronska mikroskopija (SEM, FE-SEM) i energijski disperzivna rendgenska spektroskopija (EDS).....	55
5.4.2	Dinamičko i elektroforetsko raspršenje svjetlosti (DLS, ELS) .....	56
5.4.3	Dinamička termogravimetrijska analiza (TGA).....	57
5.4.4	Infracrvena spektroskopija Fourierovom transformacijom (FT-IR).....	58
5.4.5	Ultraljubičasta vidljiva spektroskopija (UV-VIS).....	58
5.4.6	Adsorpcija dušika .....	60
5.4.7	Debljina premaza.....	61
5.4.8	Ubrzana korozijska ispitivanja .....	61
5.4.8.1	Ispitivanje u slanoj komori .....	61
5.4.8.2	Određivanje otpornosti na vlagu .....	61
5.4.9	Izloženost 3,5 % otopini NaCl.....	61
5.4.10	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS).....	62
5.4.11	Korozijski potencijal .....	64
5.4.12	Ispitivanje prionjivosti premaza .....	64
5.4.13	Evaluacija degradacije premaza .....	64
6	Rezultati eksperimentalnog rada i diskusija .....	65
6.1	Karakterizacija čahura .....	65
6.1.1	Morfološka svojstva čahura.....	66
6.1.1.1	Svojstva PUa čahura.....	66
6.1.1.2	Svojstva MS čestica.....	67
6.1.2	Distribucija veličine čestica i Zeta potencijala .....	70
6.1.2.1	PUa čahure .....	70
6.1.2.2	MS čestice .....	72
6.1.3	Karakterizacija mezoporozne strukture čestica SiO <sub>2</sub> .....	73
6.1.4	Infracrvena spektroskopija .....	74

6.1.5	Analiza termogravimetrijskih krivulja .....	75
6.1.5.1	Kapacitet PUa čahura .....	75
6.1.5.2	Kapacitet MS čestica .....	77
6.2	Kinetika oslobađanja učajurenih inhibitora .....	78
6.2.1	Oslobađanje inhibitora iz PUa čahura .....	78
6.2.2	Oslobađanje inhibitora iz MS čestica .....	81
6.3	Fizikalna svojstva kompozitnih premaza .....	85
6.4	Otpornost kompozitnih premaza na koroziju .....	88
6.4.1	Izloženost uzoraka slanoj komori .....	89
6.4.1.1	Premazi s PUa čahurama .....	89
6.4.1.2	Premazi s MS česticama .....	98
6.4.2	Izloženost uzoraka vlažnoj komori .....	104
6.4.2.1	Premazi s PUa čahurama .....	104
6.4.2.2	Premazi s MS česticama .....	110
6.4.3	Izloženost uzoraka 3,5 % otopini NaCl .....	116
6.4.3.1	Premazi s PUa čahurama .....	116
6.4.3.2	Premazi s MS česticama .....	122
6.4.4	Rekapitulacija izmjerenih vrijednosti modula impedancije .....	127
6.5	Prionjivost i degradacija kompozitnih premaza .....	128
6.5.1	Ocjena stupnja mjehuranja .....	128
6.5.2	Ocjena stupnja hrđanja .....	129
6.5.3	Ocjena stupnja raspucavanja i ljuštenja .....	129
6.5.4	Ocjena stupnja raslojavanja i korozije oko ogrebotine .....	130
6.5.5	Ocjena prionjivosti .....	133
6.6	Proširena diskusija .....	138
7	Zaključna razmatranja .....	147
8	Literatura .....	151
9	Popis slika .....	165
10	Popis tablica .....	171
11	Popis oznaka .....	173
12	Popis kratica .....	175
13	Životopis autora .....	177
14	Curriculum vitae of the author .....	179



# Predgovor

*Dragi čitatelju,*

*globalne ekstremne vremenske nepogode, čija učestalost i intenzitet kontinuirano rastu u posljednjim desetljećima, izravna su posljedica ljudskog djelovanja. Neobuzdane klimatske promjene u negativnom smislu utječu na produktivnost općeg gospodarstva, javno zdravlje, postojeću infrastrukturu, biološku raznolikost, proizvodnju hrane te političku stabilnost. Kako bi se zaustavio takav trend nužno je smanjiti emisije stakleničkih plinova i onečišćujućih tvari. Pri tome je neophodno odlučno provođenje integrirane klimatske i tehnološke politike.*

*Zdravlje opće populacije i zdravlje planeta na kojem ista obitava usko su povezani. Građani su ti koji moraju imati ambiciju potpunog prelaska na razinu nultog onečišćenja u dogledno vrijeme. Kako bi se to omogućilo, istraživačko inovacijski potencijal mora biti realiziran tako da se prezentiraju održiva tehnološka rješenja koja u potpunosti eliminiraju probleme zagađenja i uništavanja okoliša, industrijskih emisija, opasnih kemikalija i ostalih sličnih nepovoljnih pojava.*

*Akademski zajednica trebala bi predvoditi prijelaz prema zdravom planetu. Znanstvena istraživanja nezaobilazan su instrument za kontinuirano ostvarivanje proboja u pogledu ključnih razvojnih tehnologija kao što su umjetna inteligencija, biotehnologija, digitalizacija ili novi materijali. Tehnološka tranzicija jedini je put koji vodi prema očuvanju bioraznolikosti, sprječavanju klimatskih promjena i obnovi ekosustava.*

*Interdisciplinarna nanotehnologija trenutno je perjanica znanstveno istraživačkog svijeta s izrazitim potencijalom stvaranja novih vrijednosti za sveukupno društvo. Nalazimo se na prekretnici koja zahtijeva dodatne političke inicijative u pogledu informiranja, sociološkog debatiranja i komunikacije s ključnim auditorijem u svrhu i s ciljem učinkovitog prikupljanja i strukturiranja znanstveno istraživačkih aktivnosti i rezultata. Rezultati istraživačkih aktivnosti trebali bi se u što kraćem vremenskom razdoblju oblikovali u tehnološki napredne proizvode i u tom obliku staviti na raspolaganje širem građanstvu.*

*Ovaj rad izravan je doprinos razvoju tzv. pametnih, samoodrživih rješenja u vidu zaštite od korozije metalnih materijala, temeljenih upravo na nanotehnologiji. Prezentirani rezultati i ostvarena nova saznanja omogućit će dodatni tehnološki razvojni iskorak u smjeru autonomnih, ekološki prihvatljivih premaza nove generacije.*

**Bruno Židov**





# 1 Uvod

Destrukcija metala koja nastupa uslijed korozivnog djelovanja jedan je od najistaknutijih izazova s kojim se suočava ljudsko društvo. U tehničkom pogledu, korozija izravno narušava metalne konstrukcije te posljedično predstavlja sigurnosni i ekološki rizik [1, 2]. Troškovi koji nastaju kao posljedica korozivnog djelovanja procjenjuju se na oko 2,5 bilijuna US\$ (2013), što predstavlja ekvivalent udjelu od 3,4 % u globalnom BDP-u iz 2013. godine. Na razini Europe, uključujući i Republiku Hrvatsku, udio troškova u ukupnom BDP-u je i znatniji te se isti procjenjuje na oko 3,8 % [3]. Svedeno na godišnji trošak po glavi stanovnika Republike Hrvatske, to je u 2018. godini iznosilo oko 3.900 HRK (2020). Definirani trošak izračunat je temeljem ulaznih veličina i indikatora koje objavljuje Svjetska banka [4]. Europa godišnje investira više od 200 milijardi EUR kako bi se nadoknadili nastali gubici povezani s narušavanjem struktura izazvano korozijom. S ciljem smanjenja predmetnih troškova, nužno je implementirati učinkovite sustave za izbjegavanje i zaštitu od korozije, ali pri tome svakako poštivati ograničenja definirana sa svrhom izbjegavanja nepovoljnog utjecaja na okoliš. Sprječavanje korozije i poboljšanje metoda zaštite od korozije u današnje doba predstavljaju izrazito važan i izazovan zadatak koji se stavlja pred zajednicu znanstvenika i inženjera [5].

Budući da proces korozije uobičajeno započinje mikrolokacijski na mjestima gdje metalna konstrukcija graniči s agresivnim okruženjem, tipično mjesto pojave korozije je površina metala, odnosno dodirno područje metala i okolišnog medija. Stoga, u današnje vrijeme, svi postojeći pristupi u sprječavanju i kontroli pojave korozije su direktno ili indirektno vezani uz zaustavljanje ili usporavanje površinskih reakcija između metala (odnosno legura) i agresivnog okoliša. Predmetni pristupi u načelu se mogu kategorizirati u dvije grupe. Prva grupa obuhvaća kemijske ili fizikalno kemijske modifikacije korištenih materijala, poput primjene korozijski otpornih legura [6], katodne zaštite [7], kompozitnih materijala [8] ili polimera [9], dok je druga grupa pristupa vezana uz površinsku modifikaciju materijala koji se štiti, odnosno uz međupovršinske intervencije između materijala i okolišnog medija. Tipični primjeri u tom vidu

su različite metalne [10], keramičke [11] i organske [12] zaštitne prevlake te primjena različitih inhibitora korozije [13].

Između vrlo širokog spektra pristupa zaštiti od korozije, korištenje organskih prevlaka je u suštini najuobičajeniji, ekonomsko prihvatljivi način zaštite, s izuzetno širokim područjem primjene. Zaštita organskim prevlakama u pravilu dovodi do poboljšanja stabilnosti i trajnosti metalnih struktura [14]. Ovisno o metalnom supstratu koji treba zaštititi, te o posebnim zahtjevima kojima prevlaka treba udovoljiti u smislu učinkovitosti, takav sustav zaštite može biti vrlo složen. Izuzimajući slučajeve specifičnih primjena s posebnim zahtjevima, konvencionalan sustav uobičajeno se sastoji od tri sloja; temeljnog sloja, međupremaza te završnog premaza [15, 16]. U nekim slučajevima, slojevi premaza pružaju odgovarajući učinak zaštite samo zbog činjenice što omogućuju izolaciju metalnog supstrata od korozivnog okoliša. Pod pretpostavkom da isti ne sadržavaju dodatne aditive koji sprječavaju nastanak ili usporavaju širenje korozije, može se reći da posjeduju samo pasivni zaštitni karakter. Stoga, bilo kakvo oštećenje takve, pasivne, prevlake, uslijed mehaničkih i / ili toplinskih opterećenja, dovodi do slabljenja barijernih svojstava, odnosno posljedično do korozije u području uz oštećenje [17, 18]. Kako bi se u pogledu svojstava zaštite od korozije, osim pasivne karakteristike, djelomično aktivirala i ona aktivna, prevlakama se dodaju različiti antikorozivni agensi, odnosno anorganski antikorozivni pigmenti [19]. U tom kontekstu, osobito uspješnim su se pokazali heksavalentni spojevi kroma (Cr VI) [20, 21]. Zbog jakog oksidacijskog učinka kromata, metalni supstrat koji se štiti preuzima ulogu reducensa te se na površini istog formira čvrsti sloj hidratnog krom (III) oksida [22]. Time se omogućuje sustavu prevlake da se samoobnovi nakon što ista bude oštećena. Štoviše, relativno tanak konverzijski sloj dobiven na taj način posjeduje vrlo dobra barijerna svojstva. Za svojstvo samoobnovljivosti izravno je zaslužan višak kromatnih iona koji se pojavljuju u konverzijskom sloju tijekom formacije. Stoga, u slučaju uništenja mehaničkog integriteta prevlake, kromatni ioni se oslobađaju u neposrednoj blizini oštećenja te iznova reagiraju s metalnim supstratom, pružajući katodnu i anodnu zaštitu na površini [23].

Korištenje kromata uzrokuje čitavi niz negativnih učinaka, gdje svakako prednjači dokazana korelacija s pojavom različitih bolesti [24]. Nekompatibilnost s okolišem i ljudskim zdravljem, kao i nekontrolirani sigurnosni aspekt doveli su do zabrane korištenja kromata u pojedinim sustavima zaštite od korozije i postepenog uklanjanja istih iz različitih primjena [25]. Međutim, ekvivalentna zamjena za kromate do sada još uvijek nije pronađena. Štoviše, velika većina znanstvenih ispitivanja na zaštitnim sustavima koji ne sadržavaju takve spojeve, dovela je do

nedvosmislenih zaključaka koji govore da kromati osiguravaju značajno bolja antikorozivna svojstva u usporedbi s bilo kojim sustavom prevlake koji je razvijen do sada. Stoga, korištenje Cr (VI) spojeva privremeno je još uvijek dopuštena u nekim industrijama, poput zrakoplovne, gdje su propisani visoki standardi sigurnosti koje korozija svojim djelovanjem ne smije ugroziti [26]. Istovremeno, stručnjaci intenzivno tragaju za novim pristupima koji bi doveli do rješenja ekvivalentnog korištenju Cr (VI) [27].

U potrazi za odgovarajućom, okolišno benignom, alternativom, predložena su različita rješenja. Niz metala u visokom oksidacijskom stanju korišteno je prilikom formiranja konverzijskih prevlaka; vanadij [28], mangan [29], titan [30], molibden [31], kobalt [32], cerij [33], cirkonij [34] i ostali [35]. Ostale aktivnosti u tom smislu u pravilu se svode na različite organsko-anorganske predobrade [36], anodiziranje [37] te primjene organskih inhibitora direktno na površinu metalnog supstrata [38]. Korištenje različitih anorganskih pigmenta baziranih na cinkovim spojevima (osobito cinkovog fosfata), jedno je od rasprostranjenijih konvencionalnih metoda za zamjenu toksičnih kromata u organskim prevlakama [39]. Isti su značajno manje štetni u okolišnom i zdravstvenom kontekstu, međutim, istovremeno pružaju znatno manju zaštitnu učinkovitost. Kako bi se postigla odgovarajuća razina zaštite, kvantitativno gledajući, u formulaciju prevlake potrebno je uključiti značajno veće količine cinkovog fosfata, što opet posljedično dovodi do uvećanja negativnog utjecaja na okoliš. To implicira nužnost dugoročnog promišljanja u smjeru sukcesivne eliminacije cinkovog fosfata iz sustava zaštite prevlakama [40].

Direktna ugradnja inhibitora korozije, u jedan od slojeva zaštitne organske prevlake, jedan je od očiglednih načina za pružanje mogućnosti aktivne reakcije na čimbenike koji izazivaju koroziju [39]. Međutim, uzimajući u obzir specifična fizikalno kemijska svojstva primijenjenih inhibitora te njihovu interakciju s ostalim komponentama sustava prevlake, takav, direktan, pristup može rezultirati nizom nepoželjnih pojava. Predmetne interakcije mogu dovesti do značajnih poremećaja koji zatim izazivaju pogoršanje svojstva barijere matrice prevlake [41]. Optimalna učinkovitost inhibitora postiže se samo ako je koncentracija istoga u neposrednoj blizini oštećenja prevlake unutar odgovarajućeg raspona. Prema tome, premala topljivost inhibitora dovodi do kvantitativne nedostatnosti, što se posljedično manifestira u neodgovarajućoj aktivnoj reakciji u slučaju oštećenja. S druge strane, u slučaju da je topljivost prevelika, supstrat se može aktivno štititi samo u relativno kratkom vremenu. Naime, uslijed relativno brzog trošenja / izlučivanja inhibitora dolazi do pojave osiromašenja inhibitorom [42]. Još jedan nedostatak koji prouzrokuje prevelika topljivost inhibitora jest visoki osmotski tlak.



Kao posljedica, pojavljuje se visoki stupanj mjehuranja prevlake, pa čak i potpuno odvajanje matrice od supstrata koji se štiti. Osim toga, osmotski tlak uzrokuje ubrzanje prodiranja vode kroz prevlaku. Svojim djelovanjem uzrokuje da matrica prevlake poprima osobine polupropusne membrane, što dovodi do destrukcije svojstava pasivne zaštite [43]. Nadalje, nepovoljne kemijske interakcije između inhibitora i drugih komponenata matrice dovode do značajnih nedostataka u smislu stabilnosti prevlake te dovode do pogoršanja svojstva barijere [44]. Strukturna, kemijska i pH svojstva pasivne matrice određuju intenzitet interakcije s inhibitorom, a time i brzinu njegovog oslobađanja. Slobodno raspršeno stanje inhibitora često dovodi do njegovog nekontroliranog spontanog izlučivanja, što uzrokuje površinsko osiromašenje prevlake tijekom starenja. To posljedično rezultira potrebom za dodatnim održavanjem, što također nije poželjno ni s ekonomskog pogleda [42, 45].

Današnji izazov znanstvene zajednice predstavlja realizacija tehnološkog prodora u smislu proizvodnje novih materijala značajno unaprijeđenih svojstava. Iako se u ovom trenutku kreacija savršenog materijala, čije se inicijalne značajke ni u kom vremenskom razdoblju neće unazaditi, doima nemogućim, ideja samoobnovljivosti kao tehnološki ugrađenog svojstva čini se kao jedno od mogućih dostignuća. Dakle, uzimajući u obzir postojeća (prethodno navedena) ograničenja, generalni osnovni cilj je unaprijediti materijale kroz produljenje vijeka trajanja, kroz smanjenje negativnog utjecaja na okoliš (prilikom proizvodnje, ali i eksploatacije) te kroz eliminaciju ili smanjenje potrebe za održavanjem odnosno popravcima. Stave li se predmetne odrednice u kontekst zaštite materijala od korozije prevlakama, može se konstatirati da u potrazi za novim, učinkovitim alternativnim sustavima koji istovremeno pružaju pasivnu i aktivnu zaštitu, obećavajuće inicijalne rezultate daju tzv. samoobnovljivi kompozitni sustavi (premazi). Premazi za zaštitu od korozije koji posjeduju svojstvo samoobnovljivosti, ujedno su i fokus znanstvenog istraživanja provedenog u okviru ove disertacijske radnje.

*Hughes* i suradnici [46] smatraju da ukoliko sustav za zaštitu od korozije posjeduje mogućnost povratka svoje osnovne funkcije (nakon što ista bude narušena uslijed interakcije s okolinom), a to je prije svega zaštita od korozije, takav se sustav može smatrati samoobnovljivim.

Slično mišljenje ima i *Ghosh* [47], koji samoobnovljivost definira kao sposobnost materijala da se uslijed oštećenja zacijeli (obnovi, popravi), automatski i autonomno, odnosno bez ikakve vanjske intervencije. Predmetna definicija ne precizira u kojoj mjeri i koja svojstva se pritom obnavljanju / popravljaju. U najširem smislu, materijali posjeduju svojstvo samoobnovljivosti u slučaju kada mogu djelomično (ili u cijelosti) autonomno vratiti dio (ili sva) narušena

inicijalna svojstva, na način da obavljaju zadanu funkciju u vremenski duljem razdoblju nego što je to moguće postići materijalima koji ne posjeduju svojstvo samoobnovljivosti. Dakle, ukoliko u slučaju pucanja materijala autonomno dolazi do samoinicijativnog povratka barem jednog narušenog svojstva (i to barem djelomično, odnosno ne nužno u potpunosti), takav materijal može se svrstati u kontekst materijala koji posjeduju svojstvo samoobnovljivosti.

## **1.1 Motivacija za provođenje istraživanja**

Europska komisija nedavno je iznijela europski zeleni plan za građane Europske unije kojim potvrđuje predanost u suočavanju s izazovima u području okoliša i klime [48]. Jedna od ključnih politika koje definira plan odnosi se na eliminaciju štetnih tvari u proizvodnim procesima. Jasno opredjeljenje za zaštitu dobrobiti i zdravlja građana od rizika povezanih s okolišem nedvosmisleno govori o nužnosti inovacija za razvoj održivih i sigurnih alternativa.

Sukladno tome, industrijski trendovi u području prevlaka za zaštitu od korozije usmjereni su prema razvoju okolišno benignih formulacija. Kako bi se dostigli takvi ambiciozni ciljevi, napori se prvenstveno odnose na značajno smanjenje ili potpuno uklanjanje štetnih tvari iz prevlaka. Istovremeno, najveći izazov predstavlja zadržavanje, ili čak i poboljšanje postojećih zaštitnih svojstava. Uklanjanje štetnih tvari u prvom redu podrazumijeva isključenje okolišno štetnih antikorozivnih pigmenata, poput (prije spomenutih) kromata, ili zamjenu s istom ili manjom količinom okolišno prihvatljivijih spojeva. U smislu zaštite okoliša značajan izazov predstavljaju i emisije hlapivih organskih spojeva koje nastaju pri upotrebi organskih otapala. Bez obzira što takvi spojevi predstavljaju značajnu opasnost za javno zdravlje i doprinose stvaranju fotokemijskih oksidanata u graničnom sloju troposfere [49], organska otapala se i dalje često koriste u formulacijama suvremenih zaštitnih sustava. Smanjenje izravnih i neizravnih učinaka emisija hlapivih organskih spojeva u okoliš, kroz razvoj i primjenu okolišno prihvatljivih prevlaka imperativ je koji se sve češće naglašava kako na internacionalnim, tako i na lokalnim političkim razinama.

Vodorazrjedivi polimerni premazi temeljeni na stirenskim, akrilnim polimernim, kopolimernim emulzijama / disperzijama ili različitim formulacijama na osnovi modificiranih alkidnih ili epoksidnih smola trenutno predstavljaju najbrže rastuću grupu okolišno prihvatljivih zaštitnih sustava [50]. Iako se proizvodnjom i korištenjem istih značajno smanjuju emisije hlapivih organskih spojeva, njihova smanjena postojanost u agresivnom korozivnom okruženju i dalje predstavlja jedan od osnovnih nedostataka. Naime, sposobnost takvih premaza da se odupru prodiranju vode, kisika i ostalih tvari koje izazivaju koroziju je relativno slaba. Razlog tome

prvenstveno se pripisuje čimbenicima kao što su zaostale hidrofилne komponente ili nizak stupanj povezanosti čestica veziva prilikom sušenja premaza, odnosno formiranja filma. Stoga, kako bi se omogućila učinkovita zaštita supstrata, takvim sustavima dodaju se značajne količine aditiva za poboljšanje korozijske postojanosti. U tom smislu osobito su neizbježni antikoroziivni pigmenti, čiji udio u mokrom filmu premaza iznosi i do 15 wt. %. Postizanje boljeg otpora na koroziju daljnjim povišenjem koncentracije pigmenata nije pogodno prvenstveno iz perspektive narušavanja učinka barijere te iz pogleda okolišnog otiska [18, 51].

Direktnim dodavanjem inhibitora korozije u sustave premaza, uz pasivni učinak barijere, postiže se i poželjna aktivna zaštita [52]. Međutim, kao što je i prethodno navedeno, takav pristup može dovesti do nepoželjnog međudjelovanja inhibitora s polimernom matricom te narušavanja učinkovitosti cjelovite zaštite od korozije [53–55]. Uzimajući u obzir okolišne i klimatske ciljeve, tehnološko unaprjeđenje postojećih vodorazrjeđivih premaza jedan je od prihvatljivih razvojnih puteva. Na tome putu nužno je prije svega premostiti nedostatke u vidu smanjenja udjela antikoroziivnih pigmenata te direktnog dodavanja inhibitora korozije u premaze. Koncept potencijalnog rješenja predstavljen je unatrag nekoliko godina u obliku samoobnovljivih premaza koji se temelje na učahurenim inhibitorima korozije [56]. Dizajn takvih sustava temelji se na kompozitnoj strukturi, pri čemu konvencionalni premaz pruža učinak barijere prema agresivnom okruženju, dok čahure omogućuju aktivni odziv na okolišne promjene koje se dovode u vezu s pojavom korozije. Osnovno unaprjeđenje u odnosu na dosadašnje sustave ostvaruje se sintezom fizičke granice između inhibitora korozije i matrice premaza, čime se u potpunosti eliminira njihova potencijalna interakcija. Istovremeno, autonomnim svojstvom propusnosti čahure u potpunosti se zadržava mogućnost aktivne reakcije inhibitora u slučaju pojave mikro pukotina i propuštanja premaza, odnosno pojave korozije [57–59].

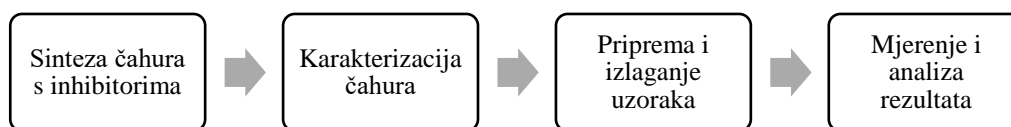
Iako su se globalne znanstveno istraživačke aktivnosti koje se odnose na takve sustave „nove generacije“ intenzivirale (čemu svjedoči i značajan broj znanstvenih publikacija unatrag nekoliko godina), potreban je još čitavi niz dodatnih spoznaja koje bi omogućile potencijalnu širu komercijalizaciju. Ovaj rad predstavlja značajan iskorak u pogledu spoznaja o tehnološkim procesima i primjeni konačnih proizvoda u različitim okolišnim okruženjima. Eksperimentalne aktivnosti po prvi puta dovode u usporedbu dva različita tehnološka procesa koji se odnose na sintezu čahura. Isto tako, svojstva razvijenih kompozitnih premaza po prvi puta su korelirana s obzirom na primjenu u različitim korozivnim okruženjima. Definirani su modeli aktivnog odziva u smislu kinetike oslobađanja inhibitora korozije iz čahura. S obzirom na čitavi niz

ulaznih varijabli definirani su i prioritetni faktori koji utječu na sveobuhvatnu učinkovitost zaštite razvijenih kompozitnih sustava.

## 1.2 Hipoteze i cilj istraživanja

Osnovni cilj istraživačkih aktivnosti prvenstveno se odnosi na razvoj učinkovitog samoobnovljivog premaza za zaštitu od korozije. Razvijeni sustav zaštite temelji se na matrici okolišno prihvatljivog vodorazrjeđivog premaza u kojoj su disperzirane čahure s inhibitorom korozije. U slučaju propuštanja premaza u agresivnom okruženju dolazi do autonomnog odziva čahura u vidu oslobađanja inhibitora korozije i aktivnog djelovanja s ciljem povećanja otpornosti na koroziju. Daljnji istraživački ciljevi odnose se na evaluaciju učinkovitosti razvijenih sustava zaštite od korozije uslijed promjene ključnih varijabli kao što su vrsta, dimenzije i koncentracije čahura, vrsta i koncentracije učajurenih inhibitora te različitost okolišnih uvjeta izloženosti.

U okviru doktorske disertacije uspješno su sintetizirane dvije vrste čahura (anorganske i čahure s polimernom ljuskom). Dimenzije čahura kreću se u mikro i nano području te sadržavaju različite inhibitore korozije. Uspješna sinteza i morfološke značajke dokazane su nizom znanstveno eksperimentalnih tehnika. Čahure su disperzirane unutar matrice vodorazrjeđivog premaza u različitim koncentracijama, a tako dobiveni kompozitni sustavi aplicirani su na supstrat niskougličnog čelika. Provedena je sveobuhvatna evaluacija otpornosti razvijenih premaza u različitim korozivnim okruženjima. Elementarni metodološki koncept eksperimentalnog istraživanja prikazan je slikom 1-1.



Slika 1-1 Metodološki koncept eksperimentalnog istraživanja

Provedeno istraživanje temelji se na nekoliko osnovnih hipoteza. Ugradnjom čahura koje sadržavaju inhibitor korozije u matricu vodorazrjeđivog premaza moguće je ostvariti:

- povišenje otpornosti na koroziju
- aktivnu zaštitu (samoobnovljivost premaza)
- značajno utjecati na povećanje učinkovitosti cjelovite zaštite od korozije u odnosu na mogućnosti i ograničenja postojećih vodorazrjeđivih premaza.

Hipoteze su testirane korištenjem različitih znanstveno istraživačkih metoda. Rezultati istraživanja provedeni su na značajnom uzorku te predstavljaju temelj dokazivosti postavljenih hipoteza.

### **1.3 Originalni znanstveni doprinos**

Predefinirani ciljevi u pogledu originalnog znanstvenog doprinosa uspješno su ostvareni. Istraživanje je rezultiralo novim saznanjima u vidu razvoja i mogućnosti primjene kompozitnih zaštitnih sustava temeljenih na autonomnim čahurama. Demonstrirana su dva različita tehnološka procesa sinteze čahura, koje omogućuju aktivni odziv u agresivnom korozivnom okruženju. Ugradnjom čahura u vodorazrjedivu matricu premaza, uz primjenu specifičnih varijabli, razvijeni su novi kompozitni samoobnovljivi sustavi za zaštitu od korozije. Sustavi se međusobno razlikuju prema vrsti i dimenziji čahura, udjelu istih u premazu te prema vrsti i koncentraciji učahurenih inhibitora.

Razvijeni zaštitni sustavi ispitani su u različitim korozivnim okruženjima. Primjenom širokog spektra znanstveno istraživačkih metoda izvršena je detaljna evaluacija učinkovitosti zaštite niskougličnog čelika. Dokazan je autonomni odziv čahura te aktivno djelovanje inhibitora korozije. Definiran je model kinetike oslobađanja inhibitora iz čahura. Određena je otpornost premaza na koroziju u vidu učinka barijere, aktivnog učinka inhibitora te integriteta matrice. Produbljena su saznanja u pogledu učinkovitosti korištenih inhibitora korozije.

Definirani su prioritetni faktori koji utječu na učinkovitost cjelovite zaštite od korozije primjenom razvijenih premaza. Izvršena je jasna distinkcija između morfoloških karakteristika čahura sintetiziranih različitim tehnološkim procesima. Dokazana je uspješna ugradnja inhibitora korozije u čahure, a određen je i volumni kapacitet specifičnih čahura. Značajan znanstveni doprinos ostvaren je u pogledu utjecaja pojedinih varijabli, koje čine razvijene zaštitne sustave, u različitim korozivnim okruženjima. Istraživanjem je obuhvaćena detaljna analiza utjecaja ugradnje čahura na prionjivost i degradaciju premaza. Definirana je kompatibilnost ugrađenih čahura s polimernom matricom premaza te su dane smjernice za daljnji razvoj predmetnih sustava i postizanje optimalne zaštite od korozije.

### **1.4 Ciljna skupina i primjena**

Uzimajući u obzir mogućnost primjene u različitim sferama kao što su energetika, biotehnologija ili medicina, odzivna aktivna zaštita premazima posjeduje izrazito značajan

znanstveni i tehnološki potencijal. Bez obzira na činjenicu trenutno brzorastućih istraživačkih aktivnosti, područje samoobnovljivih premaza za zaštitu od korozije je još uvijek nedovoljno istraženo. Prikupljanje novih činjenica i pružanje odgovora na otvorena pitanja ključno je za ostvarenje komercijalnog potencijala.

Provedeno eksperimentalno istraživanje u prvom redu definira metodološki pristup evaluaciji učinkovitosti razvijenih zaštitnih sustava temeljenih na autonomnim čahurama. Definirani parametri analitičkih metoda za karakterizaciju čahura i određivanje otpornosti kompozitnih sustava primjenjivi su za daljnja slična istraživanja. Disertacija na raspolaganje daje sustavan i detaljan uvid u tehnološki proces pripreme samoobnovljivih kompozitnih premaza, u metode evaluacije njihove postojanosti u različitim korozivnim okruženjima te u ključne faktore koji utječu na učinkovitost razvijenih zaštitnih sustava. Rezultati istraživanja korisni su prije svega znanstveno istraživačkoj zajednici te konkretno industrijskim proizvođačima koji se bave zaštitom metalnih konstrukcija od korozije upotrebom premaza. Uvažavanjem zaključnih odrednica i smjernica za daljnje istraživanje moguće je generirati značajniji iskorak prema tržišno konkurentnom proizvodu, dominantnijih pozitivnih karakteristika u odnosu na postojeća rješenja. Upravo je ekonomičnost razvijenih sustava jedan od ključnih faktora koji otvaraju značajan potencijal za pozicioniranje novih proizvoda na tržište. Primjerice, zaštita od korozije vjetroelektrana instaliranih na otvorenom moru zahtijeva troškovno intenzivan režim održavanja. Primjenom autonomne odzivne zaštite uvelike bi se utjecalo na predefinirana inspeksijska razdoblja, a posljedično bi se povećala interna stopa rentabilnosti takvih projekata. Predmetna činjenica u svojstvu ulaznih tehnoloških parametara kod dugoročnog planiranja u energetske sustave značajno utječe na odabir scenarija za postizanje smanjenja štetnih emisija i postizanje klimatske neutralnosti za energetski sektor. S obzirom na to da se isto tako radi i o ekološki prihvatljivijem rješenju, ciljna skupina prezentiranih rezultata su ujedno i kreatori ekološke i klimatske politike.

## **1.5 Opseg i ograničenja rezultata**

Saznanja dobivena provođenjem eksperimentalnog i analitičkog istraživanja pružaju značajan doprinos razumijevanju ključnih faktora koji utječu na učinkovitost zaštite primjenom samoobnovljivih premaza temeljenih na učahurenim inhibitorima korozije. Kompleksnost razvijenih odzivnih premaza jasno je strukturirana kroz uvid u korištene tehnološke proizvodne procese. Metodološki i analitički koncept predstavljaju odgovarajući temelj za provođenje daljnjih istraživanja u domeni samoobnovljivih premaza. Nedvosmislenost opisanih rezultata

omogućuje donošenje zaključaka o strukturnom dizajnu premaza, kojim je moguće ostvariti potencijal u vidu optimalne zaštite od korozije.

Analiza osjetljivosti provedena je varijacijom ključnih parametara koji čine autonomni odzivni sustav. Utjecaj varijabilnosti pojedinih parametara jasno je potvrđen, pri čemu su uočljivi indikativni trendovi koji nastupaju npr. uslijed smanjenja ili povećanja koncentracije čahura u premazima. Detaljniju analizu osjetljivosti promjene rezultata, do koje dolazi uslijed npr. smanjenja ili povećanja raspona korištenih koncentracija čahura ili inhibitora korozije, moguće je provesti temeljem zadanih postavki u okviru provedenog istraživanja. Isto tako, veličina ispitnog uzorka je dovoljna da rezultati nedvosmisleno i u potpunosti potvrđuju postavljene hipoteze istraživanja. Potencijalno povećanje ispitnog uzorka eventualno bi moglo dovesti do smanjenja statističke pogreške, ali ne i do promjene iznesenih zaključaka.

## **1.6 Struktura disertacije**

Disertacija je podijeljena u sedam temeljnih poglavlja. Uvodna razmatranja, zajedno s hipotezama i ciljevima, ostvarenim znanstvenim doprinosima te ciljnim skupinama opisana su u prvom poglavlju. U drugom poglavlju predstavljene su osnovni mehanizmi nastanka korozije te mogućnosti zaštite supstrata primjenom organskih vodorazrjedivih premaza. Pojašnjena je teorija djelovanja inhibitora korozije s naglaskom na konkretne formulacije korištene u eksperimentalnom istraživanju.

Kompleksnost samoobnovljivih premaza s pregledom mogućih struktura opisana je u poglavlju tri. Poseban naglasak stavljen je na pristup koji se temelji na autonomnim čahurama s aktivnim odzivom u vidu oslobađanja i djelovanja inhibitora korozije.

Dosadašnja znanstvena postignuća u domeni aktivnih samoobnovljivih premaza opisana su u poglavlju četiri. Premazi su klasificirani u odnosu na vrstu podražaja koji izaziva aktivni odziv. Prezentirani su tipovi mogućih čahura, tehnologije njihove pripreme i rezultati njihove primjene. Osim toga, dana su ključna razmatranja i temeljne odrednice koje se odnose na opravdanost provođenja eksperimentalnog rada.

U poglavlju pet prezentiran je metodološki koncept eksperimentalnog istraživanja. Opisani su korišteni materijali, postavke tehnoloških procesa, analitičkih i mjernih metoda te očekivani rezultati istraživanja. Poglavlje šest odnosi se na detaljnu analizu dobivenih rezultata s pripadajućom diskusijom, dok su u poglavlju sedam dana zaključna razmatranja sa smjernicama za provođenje daljnjih istraživačkih aktivnosti.

## 2 Zaštita od korozije premazima

Najčešće korištena metoda za zaštitu metalnih materijala od korozije jest primjena organskih premaza. Zaštitni organski premazi su kompleksni proizvodi koji se sastoje od različitih diskontinuiranih funkcionalnih aditiva (pigmenata), koji su sadržani unutar kontinuirane polimerne faze (veziva). U osnovi, funkcionalnost premaza se prvenstveno temelji na učinku barijere između supstrata koji se štiti i okoliša u kojem se isti nalazi. Neodgovarajuća zaštita najčešće proizlazi iz unutarnjih grešaka u premazu, akumuliranih oštećenja u eksploataciji te grešaka nastalih uslijed površinske pripreme supstrata [60]. Gubitak zaštitne učinkovitosti naočigled neoštećenog premaza objašnjiv je teorijama koje se temelje na različitim pristupima.

*Mayne* i suradnici [61, 62] tvrde da osnovni mehanizam počiva na ionskoj i elektronskoj otpornosti premaza. S obzirom na to da ja za elektrokemijske reakcije nužan preduvjet prijenos naboja, sukladno njihovoj hipotezi, prijenos iona i elektrona odvija se kroz polimer. Naime, ioni  $Fe^{2+}$  moraju migrirati od čeličnog supstrata u polimer, dok s druge strane u polimer moraju migrirati kisik i voda iz elektrolita. To u konačnici rezultira pojavom mjehura ispod filma premaza, odnosno vidljivim talogom korozivnih produkata na površini premaza.

*Nguyen* i suradnici [63] predstavili su teoriju prema kojoj voda probija prevlaku prvenstveno neujednačeno, na nisko umreženim hidrofilnim mikrolokacijama. Shodno tome, uslijed dugotrajne izloženosti elektrolitu, lokalna perforacija raste s vremenom, dok u premazu ne nastane mreža otvorenih puteva od elektrolita do supstrata. Predmetni putevi omogućuju inicijaciju korozivnih reakcija ispod filma premaza, što dovodi do pojave mjehura i izbacivanja korozivnih produkata na površinu.

*Funke* i suradnici [64] tvrde da je ključni faktor za cjelokupni životni vijek premaza mokra adhezija prema supstratu. Koncept definira adhezivnu snagu kao osnovu otpornosti premaza na koroziju. Ovaj pristup je nekompatibilan s prethodno navedenim hipotezama, koje se temelje na činjenici pojave migracije iona i razvoja mreže otvorenih puteva bez obzira na adheziju premaza. *Mayne* [60] ukazuje da apsolutna vrijednost mokre adhezije neznatno utječe na



otpornost premaza na koroziju. Slično tome, *Marsh* i suradnici [65] uspjeli su dokazati da se zaštitni premaz može dizajnirati tako da pruža odgovarajuću otpornost na koroziju uz niske vrijednosti apsolutne adhezije, i obratno, tako da pruža neodgovarajuću otpornost uz istovremeno visoke adhezivne vrijednosti.

Eksperimentalne aktivnosti provedene u sklopu ove disertacije rezultirale su dodatnim saznanjima u vidu korelacije između adhezije i otpornosti razvijenih premaza na koroziju. Predmetno poglavlje daje uvid u temeljne korozijske reakcije primjenjive na korišteni supstrat u eksperimentalnom radu. Osim toga opisana je i opravdanost korištenja vodorazrjedivog premaza te su prikazana osnovna načela djelovanja inhibitora korozije koji su se koristili pri razvoju samoobnovljivih premaza.

## **2.1 Korozija – temeljna razmatranja**

Pojam korozija odnosi se na pojavu spontanog otapanja (destrukcije) metala, do koje dolazi uslijed kemijskog, elektrokemijskog ili biokemijskog međudjelovanja s korozivnim okolišem. Korozivni okoliš obuhvaća prisutnost kisika, vlage, organskih i anorganskih kiselina, klorida i/ili različitih plinova, pri čemu značajne utjecajne faktore predstavljaju temperatura i tlak. Proces korozije podrazumijeva tendenciju prelaska metala u termodinamički stabilnije spojeve, kao što su oksidi, hidroksidi, karbonati ili soli [66, 67].

Elektrokemijsku koroziju čine anodna reakcija, uslijed koje dolazi do oksidacije (otapanja) metala i katodna reakcija, koja podrazumijeva redukciju vode, vodika ili kisika. Energijska promjena do koje dolazi tijekom odvijanja predmetnih procesa, osnovna je pokretačka sila korozije. U odnosu na kemijske, reakcije elektrokemijske korozijske posjeduju drugačija termodinamička i kinetička svojstva. Primjerice, u slučaju redoks reakcije kod kemijske korozije, nužan preduvjet za prijenos elektrona s jednog reaktanta na ostale jest međusobni kontakt reakcijskih čestica. Termodinamički, reakcija je kontrolirana omjerom unutarnje energije reaktanata i njihove aktivacijske energije. Sudari čestica nisu ograničeni u prostoru reakcije te mogu biti usmjereni u bilo kojem smjeru. Posljedično, gibanje elektrona je također nasumično unutar reakcijskog prostora. U slučaju elektrokemijske korozije, aktivacijska energija korozijskih reakcija i njihovih kinetičkih svojstava ne ovisi samo o aktivnosti, kemijskom potencijalu i temperaturi, već i o elektrokatalitičkim svojstvima materijala [68].

Korozijska termodinamika uspostavlja kvantitativni odnos između električne energije, proizvedene ili utrošene uslijed korozijskog procesa i kemijske energije. Kod bilo kojeg

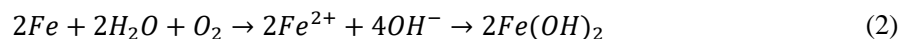
izoternnog procesa, korozivna reakcija koja se odvija pri konstantnom tlaku smanjuje Gibbsovu slobodnu energiju ( $G$ ). Pod pretpostavkom da se proces korozije odvija pri konstantnom tlaku, promjena Gibbsove slobodne energije predstavlja ključnu informaciju pri termodinamičkoj analizi korozivnih reakcija. Promjena predmetne energije predstavlja maksimalan koristan rad uslijed izotermne i izobarne korozivne reakcije, a sukladno Drugom zakonu termodinamike može se izraziti kao razlika između dva ravnotežna stanja:

$$dG = -SdT + VdP, G = f(T, P) \quad (1)$$

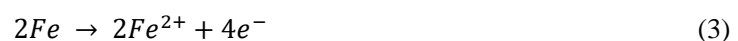
Količina električne energije koja nastaje kao rezultat kemijske reakcije jednaka je produktu  $nFE$ , u kojem  $E$  predstavlja elektromotornu silu,  $F$  Faradayevu konstantu, dok „ $n$ “ predstavlja broj elementarnih naboja [69].

Analizom termodinamike korozivnog procesa moguće je utvrditi teorijsku sklonost metala prema koroziji, odnosno odrediti uvjete pod kojima nastaje korozija te načine za sprječavanje iste na granici metala i okoliša. Ipak, takvom analizom nije moguće predvidjeti brzinu kojom će se odvijati korozivna reakcija. Brzina korozije može se procijeniti pomoću Faradayevog zakona te kontrolirati analizom kinetike elektrokemijskih reakcija.

Korozivna reakcija željeza u neutralnoj ili lužnatoj otopini može se opisati sljedećim izrazom:



Reakcija opisana navedenim izrazom može se razdvojiti na anodnu i katodnu reakciju. Anodna (oksidacijska) reakcija podrazumijeva otpuštanje elektrona i nastajanje iona, a opisuje se sljedećim izrazom:



Na katodi dolazi do redukcije kisika, odnosno katodne reakcije koja se opisuje sljedećim izrazom:



Pri predmetnim reakcijama dolazi do istosmjernje struje metalnih iona kroz otopinu od anode prema katodi. Istovremeno, generirani elektroni se provode kroz metal prema katodi, gdje se troše u redukcijskim reakcijama.

Ovisno o prirodi metala, elektrokemijska korozija pojavljuje se u jednolikom obliku po čitavoj površini izloženoj agresivnoj sredini (opća korozija, karakteristična za ugljične čelike), ili lokalno (npr. kod nehrđajućih čelika). Lokalno, korozija se pojavljuje u obliku uskih pukotina ili jama, a razaranje se može pojaviti i duž granica zrna metala (interkristalna korozija) [70].

## 2.2 Vodorazrjedivi premazi

Striktni zahtjevi u pogledu smanjenja emisije hlapivih organskih spojeva u posljednjih nekoliko godina dovode do postepene zamjene premaza koji sadržavaju organska otapala, ekološki prihvatljivijim alternativama. U tom kontekstu osobito važnu ulogu imaju tzv. vodorazrjedivi premazi, čija globalna prosječna godišnja stopa rasta tržišta u posljednjih pet godina iznosi 5,9 %. U pravilu, vodorazrjedivi premazi klasificiraju se u vodene disperzije (latekse), vodotopive smole i vodene emulzije, a osnovna zajednička karakteristika im je značajno manji sadržaj otapala u odnosu na konvencionalne sustave [51].

U usporedbi s organskim otapalom, primjena vode posjeduje nekoliko osnovnih prednosti, ali i nedostataka. S pozitivne strane, voda je netoksična, nema mirisa i nije zapaljiva. Svojstvo nezapaljivosti smanjuje rizike u proizvodnji i primjeni, troškove osiguranja, a proizvodni procesi su energetske manje intenzivni zbog pogodnih ventilacijskih zahtjeva. Uz vodu se ne vežu problemi u pogledu štetnih emisija ili zbrinjavanja štetnih tvari, a čišćenje opreme i alata je lakše i sigurnije za radnike. U odnosu na organska otapala troškovi vode su manji, međutim ova, naočigled prednost, se nužno ne reflektira na konačnu cijenu proizvoda u svakom slučaju.

S druge strane, širok raspon otapala s različitim karakteristikama dozvoljava pripremu premaza s prilagođenim stopama isparavanja. Visoki toplinski kapacitet i točka isparavanja vode dovode do značajnih energijskih potreba u fazi isparavanja. Osim toga, varijacije u vrijednosti relativne vlažnosti mogu dovesti do značajnih problema u primjeni vodorazrjedivih premaza. Nadalje, površinska napetost vode veća je u odnosu na bilo koje organsko otapalo, što otežava penetraciju u porozne površine i može rezultirati neodgovarajućim prijanjanjem. Surfaktanti se često dodaju kako bi se smanjila površinska napetost, a to potom dovodi do sklonosti premaza pjenjenju i potrebe za dodavanjem dodatnih aditiva koji smanjuju takvu reakciju. Veziva koja se upotrebljavaju kod vodorazrjedivih premaza su heterogena, što uvećava kompleksnost formulacije u odnosu na premaze na bazi otapala. U pogledu korozije, u proizvodnoj fazi, voda predstavlja agresivno okruženje za proizvodne linije i skladišta, što dodatno utječe na proizvodne troškove s obzirom da je nužna primjena korozijski postojanih materijala. U fazi primjene, vodorazrjedivi premazi posjeduju smanjenu otpornost na koroziju u odnosu na premaze na bazi otapala [71–73].

Poboljšanje korozijske postojanosti vodorazrjedivih premaza jedan je od preduvjeta za njihovu širu eksploataciju. *Grigoriev* i suradnici [50] tvrde da je relativno slaba otpornost na koroziju premaza baziranih na vodi, osobito onih koji ne sadržavaju dodatne antikorozivne aditive,

upravo i najveći nedostatak u primjeni. Isto potvrđuju i *Roselli* i suradnici [74], koji u rezultatima svog istraživanja također navode da u slučaju dugotrajne izloženosti agresivnim uvjetima, vodorazrjeđivi premazi bilježe znatno slabiju otpornost u odnosu na premaze bazirane na organskim otapalima. Dodatak antikoroziivnih pigmenata prilikom formulacije premaza značajno utječe na propusnost vode i kisika. Naime, molekule vode i kisika ne mogu prodrijeti kroz čestice pigmenata, pa dodatak manjih volumnih količina uobičajeno rezultira smanjenjem propusnosti premaza. Ipak, značajnije volumne koncentracije pigmenata dovode do pojave šupljina u premazu, čime se ubrzava prodor vode i kisika kroz film. Osim toga, površinska polarnost pigmenata koja apsorbira vodu, u mnogim slučajevima dovodi do dodatnih problema vezanih uz propusnost filma [75].

Stoga, kako bi se nadišli izazovi u pogledu povećanja otpornosti na koroziju, nužna su tehnološka formulacijska unaprjeđenja. Istraživački rad predmetne disertacije podrazumijeva dodatak sintetiziranih odzivnih čahura u postojeću formulu za pripremu vodorazrjeđivog premaza. Evaluirana su unaprjeđenja u vidu degradacije i otpornosti na koroziju.

### **2.3 Primjena inhibitora korozije**

Inhibitori korozije su tvari čije međudjelovanje s površinom metalnog supstrata rezultira smanjenjem korozijske aktivnosti, odnosno smanjenjem brzine korozije. Uobičajena klasifikacija provodi se sukladno mehanizmu inhibicije, pa se tako razlikuju anodni, katodni, mješoviti i hlapivi inhibitori korozije.

Anodni inhibitori, ujedno klasificirani i kao pasivatori, su u principu oksidirajuće tvari koje imaju mogućnost provođenja metalne površine u pasivno područje, promjenom korozijskog potencijala u smjeru pozitivnih vrijednosti. Osim toga, predmetne tvari omogućuju zaštitu od korozije stabilizacijom ili oporavkom oštećenih pasivnih oksidnih slojeva te smanjenjem mogućnosti apsorpcije agresivnih (npr. kloridnih) iona iz okoliša.

Katodni inhibitori usporavaju brzinu katodne reakcije ili se selektivno talože u katodnim područjima. Ovisno o mehanizmu djelovanja, predmetni inhibitori klasificiraju se kao katodni otrovi (koji smanjuju brzinu reakcije vodikove redukcije adsorpcijom ili taloženjem npr. sulfida ili selenida na metalnoj površini), taložni inhibitori (koji povećavaju stupanj pasivnosti katodnog područja taloženjem netopivih spojeva) i kao inhibitori koji reagiraju s kisikom (pri čemu kao produkt nastaju voda i soli) te na taj način smanjuju koncentraciju otopljenog kisika.

Mješoviti inhibitori su u pravilu organski spojevi koji posjeduju mogućnost usporavanja katodne i anodne reakcije. Učinkovitost im u najvećoj mjeri ovisi o njihovoj mogućnosti adsorpcije na metalnu površinu, pri čemu tvore zaštitne monomolekularne filmove [76].

Toksičnost anorganskih spojeva poput nitrita ili kromata ograničava ili isključuje njihovu primjenu u svojstvu inhibitora korozije. Današnji trendovi podrazumijevaju rastuće potrebe za inhibitorima koji su istovremeno učinkoviti te ekonomski i ekološki prihvatljivi. U tom pogledu trenutno optimalnu alternativu predstavljaju organski inhibitori koji sadržavaju atome sumpora (S), dušika (N) ili kisika (O) [77]. Prisustvo navedenih heteroatoma u organskim molekulama dovodi do učinka inhibicije korozije željeza. Naime, S, N i O posjeduju višu elektronsku gustoću te se ponašaju kao aktivni centri za fizičku ili kemijsku adsorpciju. Na površini metala formiraju kovalentne veze [78]. Organski inhibitori pokrivaju cjelokupnu površinu metala koji korodira te tvore film koji se sastoji od nekoliko monoslojeva. Istovremeno mijenjaju i strukturu dvosloja na granici faza s metalom, što dovodi do smanjenja depolarizacijske stope. Osim toga, njihova prisutnost blokira anodne i katodne aktivne mikrolokacije ili smanjuje brzinu prijenosa elektroaktivnih tvari prema ili od površine metala. Prisustvo heteroatoma dovodi do formiranja netopivih slojeva koji sprječavaju lokalni porast pH vrijednosti u katodnom području, čime se smanjuje ubrzanje intermetalnih procesa. Dodatkom organskih inhibitora (OI) u otopinu dolazi do adsorpcije, odnosno do potiskivanja molekula vode (te eventualno agresivnih iona) sukladno sljedećoj reakcijskoj shemi:

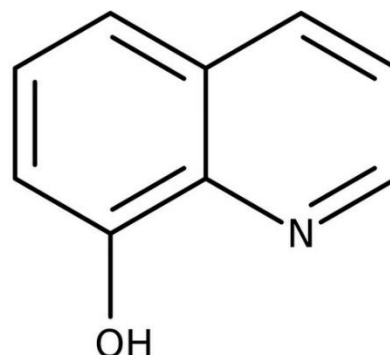


Ostali parametri koji djeluju na cjelokupnu učinkovitost inhibitora uključuju kemijsku strukturu funkcionalnih grupa, elektronsku gustoću različitih donor atoma, prisustvo  $\pi$  veza, ne vezujuće p-orbitale, te elektronska svojstva molekule. Svi navedeni faktori utječu na formaciju homogenih fizički ili kemijski adsorbiranih slojeva ili stabilnih inhibicijskih spojeva. Stoga, ključ učinkovitog inhibicijskog procesa predstavlja odabir odgovarajućeg inhibitora korozije, koji će u realnim uvjetima primjene polučiti najbolje rezultate [79]. Eksperimentalne aktivnosti predmetne disertacije uključuju komparaciju učinkovitosti tri različita inhibitora korozije. Cink oleat, 8-hidroksikinolin i 1-hidroksibenzotriazol korišteni su kao aktivne tvari u dizajniranim samoobnovljivim kompozitnim premazima.

### 2.3.1 8-hidroksikinolin (Oxin)

Derivati kinolina se u posljednje vrijeme učestalo koriste kao inhibitori korozije. Dokazano je da su spojevi kao što su npr. nitroksolin [80], 3-formil-8-hidroksikinolin [81] ili 8-hidroksi-7-

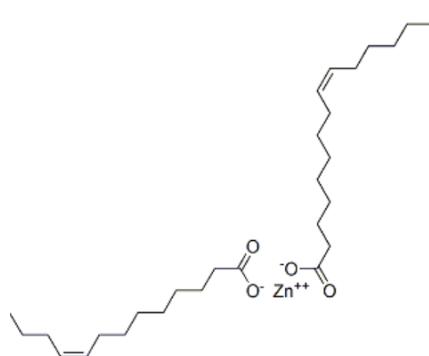
kinolinkarboksaldehid [82] učinkoviti u pogledu inhibicije čelika. Znanstvene publikacije ističu Oxin kao izvrsno kelatno sredstvo koje tvori heterociklički prsten s metalnim ionima, te jednoznačno potvrđuju izrazitu učinkovitost u vidu zaštite od korozije [83, 84]. *Obot* i suradnici [85] navode da je Oxin vrlo učinkovito i okolišno prihvatljivo rješenje u svojstvu alternativnog korozijskog inhibitora. Eksperimentalna istraživanja potvrđuju da Oxin posjeduje mogućnost usporavanja katodne i anodne reakcije (svojstva mješovitog inhibitora). Funkcionalne grupe kao što su aromatski prsten, OH i  $-N=C-$ , ponašaju se kao adsorpcijski centri tijekom procesa adsorpcije inhibitora na površinu čelika. Fokus nedavnih istraživanja stavljen je na ispitivanje inhibicijske prirode Oxina na magneziju [77], bakru [87] i aluminiju [88]. Djelotvornost inhibitora na čeliku eksperimentalno je utvrđena u izrazito kiselim uvjetima [85]. Istraživanje provedeno u sklopu ove disertacijske radnje produbljuje saznanja o djelovanju predmetnog inhibitora na niskouglični čelik u neutralnim morskim te u vlažnim kondenzacijskim uvjetima.



Slika 2-1 Kemijska struktura, 8-hidroksikinolin [86]

### 2.3.2 Cink oleat

Inhibitori korozije koji se temelje na oleinskoj kiselini mogu se klasificirati kao okolišno prihvatljiva „zelena“ rješenja. Široko dostupna oleinska kiselina je masna kiselina koja se formira i sastavni je dio različitih životinjskih i biljnih ulja. *Fayyad* i suradnici [90] su dokazali da je modifikacijom postojećeg nanokompozitnog premaza s oleinskom kiselinom moguće uvećati kvantitativnu otpornost na koroziju niskougličnog čelika za više od sto puta. *Millet* i suradnici [91] u zaključcima svog istraživanja također navode da u prisutnosti oleinske kiseline otpornost čeličnog supstrata na koroziju značajno raste. Reakcijom oleinske kiseline s cinkovim oksidom moguće je dobiti spoj cink oleat. *Loto* i suradnici [92] zaključili su da cinkov oksid posjeduje relativno dobra antikorozijska svojstva, ukoliko se isti primjenjuje za zaštitu čeličnog supstrata. Naime, u svom istraživanju ispitivali su učinkovitost zaštite čelika izloženog 3,5 % NaCl otopini primjenom cinkovog oksida. U zaključcima iznose činjenice vrlo dobre inhibicije korozije čeličnih uzoraka, koja raste



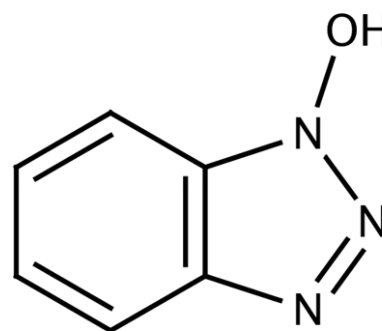
Slika 2-2 Kemijska struktura, cink oleat [89]

proporcionalno s porastom koncentracije cinkovog oksida. Cinkov oksid, dodatnom funkcionalizacijom oleinskom kiselinom u teoriji bi mogao pružati visoko učinkovitu zaštitu od korozije. Kemijska struktura dobivenog spoja ukazuje na izraziti adsorpcijski potencijal na površinu metala. Provedeno istraživanje u sklopu ove disertacijske radnje nadoknađuje nedovoljnu zastupljenost znanstvenih publikacija koje se odnose na inhibiciju korozije niskougljičnog čelika primjenom cinkovog oleata.

### 2.3.3 1-hidroksibenzotriazol (HOBt)

Spojevi koji sadržavaju dušik i koji se istovremeno temelje na triazol strukturi, dokazano su učinkoviti inhibitori korozije primjenjivi za različite metale. Tri dušikova atoma u aromatskom prstenu uz dodatno prisustvo kisika, omogućuju HOBt-u (hidroksi derivatu benzotriazola) značajnu adsorpciju na površinu metala. HOBt se do sada uobičajeno koristio za zaštitu od korozije bakra, međutim, postoje i primjeri učinkovitog djelovanja na čelične supstrate [94].

*Motales-Gil* i suradnici [95] ispitivali su djelovanje HOBt-a na čelični cjevovod u 1 M otopini  $H_2SO_4$ . Maksimalna učinkovitost inhibicije (80 %) ostvarena je pri koncentraciji inhibitora od 400 ppm. *Mennucci* i suradnici [96] evaluirali su učinkovitost benzotriazola u zaštiti od korozije ugljičnog čelika u 3,5 wt.% otopini NaCl. Dokazano je značajno poboljšanje otpornosti na koroziju do koje je došlo uslijed dodatka inhibitora tako da čini koncentraciju od 1,5 wt.%. Autori naglašavaju nedovoljnu istraženost utjecaja predmetnog inhibitora na



Slika 2-3 Kemijska struktura, 1-hidroksibenzotriazol [93]

ugljične čelike te stoga ovaj rad daje i dodatan znanstveni doprinos u tom kontekstu. HOBt je mješoviti inhibitor, odnosno korozijski inhibitor koji podjednako usporava katodnu i anodnu korozijsku reakciju [97]. U pogledu utjecaja na okoliš, znanstveno je dokazano da je benzotriazol toksičan [98]. Međutim, *Finšgar* i suradnici [99] tvrde da razina toksičnosti ne predstavlja značajnu okolišnu opasnost. S obzirom na to da HOBt predstavlja poželjno unaprjeđenje u odnosu na anorganske spojeve poput kromata, isti je stoga u eksperimentalnim aktivnostima ovog rada razmatran kao potencijalno alternativno rješenje za inhibiciju niskougljičnog čelika.

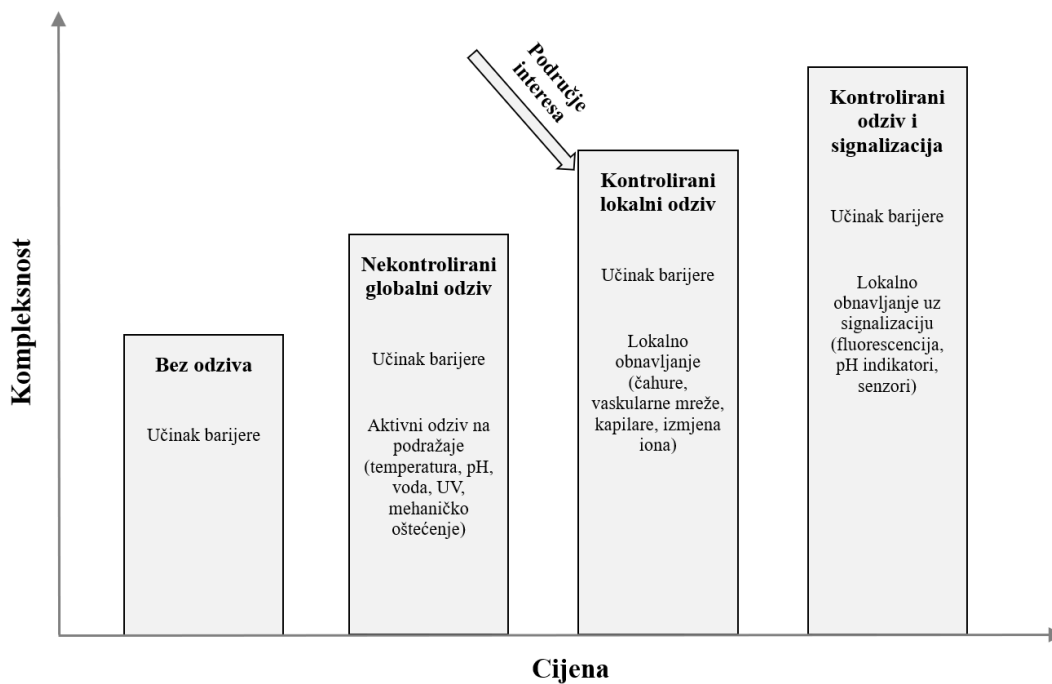
### 3 Kompleksnost samoobnovljivih premaza

Manipulacija materijalima na molekularnoj razini, zajedno sa široko dostupnim inženjerskim tehnikama omogućili su razvojne prodore u pogledu novih funkcionalnih premaza. Primjena „pametnih“ premaza postala je jedna od ključnih odrednica tehnoloških strategija kojima se postavljaju ciljevi unaprjeđenja zaštite metalnih konstrukcija. Područje kompozitnih „pametnih“ premaza (koji su ujedno literaturno pojmovno prepoznati kao „samoobnovljivi“, „regenerativni“, „odzivni“, „responzivni“ ili „aktivni“), iznimno je dinamično u smislu novih projekata i saznanja. Razvojni prodori prvenstveno se potiču strogim legislativnim paketima koji se odnose na zaštitu okoliša, odnosno troškovno učinkovitim zahtjevima za primjenu premaza koji su dugotrajno postojani u agresivnim okruženjima [100].

Pozicioniranje „pametnih“ premaza u odnosu na konvencionalne, jednostavne premaze, uvažavajući kompleksnost i troškove proizvodnje prikazano je slikom 3-1. Monofunkcionalni premazi bez aktivnih tvari ne pružaju mogućnost odziva u slučaju pojave pukotina, odnosno prodora elektrolita do supstrata koji se štiti od korozije. Takvi sustavi temelje se isključivo na učinkovitosti barijere između supstrata i vanjskog okoliša, a primjenjuju se u neagresivnim atmosferama. Direktnim dodatkom aktivnih tvari u monofunkcionalni premaz moguće je ostvariti odziv na podražaje kao što su promjene temperature i pH vrijednosti, odziv na UV zračenje, na kontakt s vodom ili na mehaničko oštećenje. S obzirom na to da odziv nije kontroliran, isti se naziva i „primitivnim“. Naime, u slučaju prodora vode dolazi do globalnog otapanja aktivne tvari kroz cijelo štice područje, a ne isključivo na mikrolokaciji iniciranih aktivnih korozijskih procesa gdje dolazi do pada pH vrijednosti uslijed anodnog otapanja. Stoga, kod takvih sustava aktivna tvar se nepotrebno troši, a kao što je već spomenuto i prethodno, nekontrolirano otapanje može dovesti do visokog osmotskog tlaka te posljedično rezultirati pojavom mjehuranja premaza. Iduća razina kompleksnosti odnosi se na „pametne“ premaze koji omogućuju kontrolirani lokalni odziv na specifične podražaje. U takvim sustavima fokus je stavljen na razvoj reakcijskog sistema koji omogućuje ispuštanje aktivne tvari isključivo u području nastalog oštećenja. Temelj predmetnih sustava je dizajn u kojem je



aktivna tvar fizički odvojena od matrice premaza, a doziranje je kontrolirano intenzivnošću vanjskih podražaja. U tom vidu demonstrirani su sustavi temeljeni npr. na čahurama ili vaskularnim mrežama koje sadržavaju aktivne tvari, a koje su istovremeno ukomponirane u matrice premaza. Premazi temeljeni na čahurama predstavljaju značajan tehnološki iskorak u odnosu na konvencionalne sustave. S obzirom na to da je porast troškovne i razine kompleksnosti kod dizajna takvih sustava optimalan, predmetno područje od iznimnog je interesa istraživačkoj populaciji te ujedno predstavlja i interesno područje u kojem su provedene eksperimentalne aktivnosti u sklopu ove disertacije. Klasifikacijski gledano, posljednja razina premaza obuhvaća „pametne“ sustave koji osim kontroliranog lokalnog odziva u smislu obnove premaza ili sprječavanja korozivskih reakcija, ujedno omogućuju i signalni odziv npr. u vidu fluorescentnog obojenja područja na kojem se pojavila korozija. Iz razvojne perspektive kompleksnost takvih sustava je značajna, što se ujedno manifestira i na visokim troškovima proizvodnje [101].



Autor prema [101]

Slika 3-1 Razine kompleksnosti zaštitnih premaza

Premazi koji posjeduju svojstvo kontroliranog lokalnog odziva u smislu samoobnove ili pružanja aktivne korozivske zaštite mogu se interpretirati iz dva osnovna gledišta. Konceptualno, premazi koji se u potpunosti mehanički oporavljaju nakon što isti budu oštećeni, smatraju se obnovljivima. Iz drugog pogleda, osnovna funkcija premaza je pružanje zaštite metalnom supstratu od okolišno induciranih korozivskih reakcija, stoga, u tom smislu mehanička rekuperacija premaza nije obvezna. Mehanizam kočenja, odnosno usporavanja

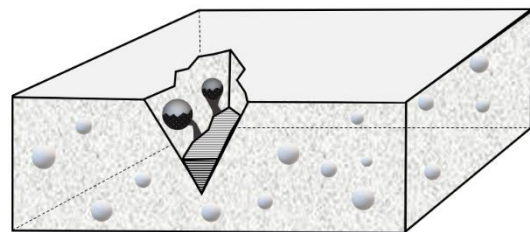
korozijske aktivnosti u području lokalnog oštećenja svojstveno se može smatrati kao samoobnovljivost, s obzirom na to da zaštitni sustav nakon oštećenja u tom slučaju rekuperira svoju osnovnu funkciju, a to je zaštita od korozije [47]. Predmetno poglavlje daje uvid u mogućnosti strukturnog dizajna premaza koji se obnavljaju. Prepoznate su osnovne prednosti aktivnih premaza u odnosu na one koji isključivo obnavljaju svojstvo barijere.

### 3.1 Premazi koji se mehanički obnavljaju

Tehnički gledano, fenomen samoobnovljivosti može se klasificirati kao ekstrinzičan ili intrinzičan. Intrinzična samoobnovljivost temelji se na inherentnoj reverzibilnosti materijala, dok se aktivnost ekstrinzičnih sustava u pravilu odnosi na oslobađanje ućahurenih aktivnih tvari ugrađenih u matrice premaza [102]. Uzimajući u obzir svestranost mogućih tehnoloških pristupa, samoobnovljivi premazi mogu se strukturirati na relativno veliki broj različitih načina. Ekstrinzične metode počivaju na pristupima temeljenim na ćahurama ili vaskularnim mrežama, dok se intrinzični sustavi dizajniraju tako da uslijed podražaja dolazi do reverzibilnog vezivanja, umrežavanja polimernih lanaca ili nekovalentnih interakcija [103].

#### 3.1.1 Pristup temeljen na ćahurama

Autonomni samoobnovljivi premazi temeljeni na ćahurama u načelu se razlikuju po kompoziciji ćahure i po vrsti ućahurene aktivne tvari. Iz pogleda mehanizma autonomne zaštite razlikuju se mehaničko formiranje zaštitnog sloja te koćenje elektrokemijskih reakcija koje se pojavljuju na izloženoj metalnoj površini. U prvom slučaju, kontakt ućahurene aktivne tvari s katalizatorom koji koegzistira u premazu, s vlagom ili kisikom dovodi do polimerizacije, odnosno do formiranja filma određene ćvrstoće i debljine. Time se primjerice u slučaju mehaničkog oštećenja premaza obnavlja nastali defekt te se posljedićno iznova uspostavlja učinak barijere (ilustrativno prikazano slikom 3-2). Drugi slučaj podrazumijeva inhibitor korozije kao aktivnu tvar. Uslijed interakcije metalnog supstrata s lokalnim okolišem, inhibitor utjeće na elektrokemijske reakcije te na taj način pruža aktivnu zaštitu (koncept takvih, aktivnih premaza



*Autor prema [104] i [105]*

**Slika 3-2 Ilustracija samoobnovljivog premaza temeljenog na ćahurama**

detalnije je opisan u poglavlju 3.2). Ugradnjom ćahura mikrometarskih dimenzija u matrice zaštitnih premaza kreiraju se hibridni sustavi s dodatnim svojstvom samoobnove. U tom procesu ne utjeće se znatno na proizvodni postupak samih premaza, što ujedno predstavlja jednu

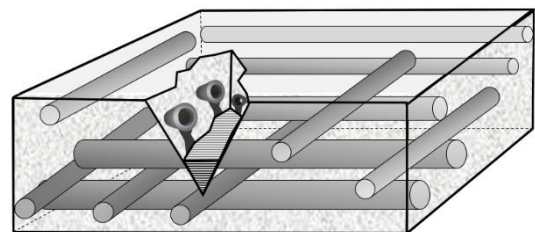
od osnovnih prednosti takvih sustava. Dosadašnja znanstvena postignuća mogu se jasno klasificirati generacijski. Sustavi prve generacije podrazumijevaju učahureni monomer koji se u slučaju pojave pukotina oslobađa te reagira sa slobodno raspršenim katalizatorom iz matrice premaza u smislu polimerizacije. Učinkovitost obnove nastalih oštećenja kvantificirana je na oko 60 % [106]. *Cho* i suradnici [107] su s ciljem očuvanja integriteta neoštećene matrice premaza demonstrirali sustav u kojem su zasebno učahurili aktivne tvari i katalizator. Prepolimer polidimetilsiloksan (PDMS) te katalizator dimetildineodekanoat (DMDNT) učahureni su u poliurea-formaldehid čahure dimenzija ~50 μm, odnosno u poliuretan čahure dimenzija ~100 μm. Mehaničko oštećenje čahura rezultiralo je polimerizacijom PDMS-a, odnosno obnovom pukotine premaza apliciranog na čelični supstrat. Optimizacijska dostignuća u pogledu takvih „dvokomponentnih“ obnovljivih sustava podrazumijevaju primjenu aktivnih tvari koja će rezultirati mehanički i kemijski kompatibilnim novoformiranim slojem. Zbog pogodnih karakteristika u smislu prijanjanja, čvrstoće i široke upotrebe kao odlična opcija pokazala se istovremena primjena epoksida i otvrdnjivača [108]. Limitirajuće svojstvo takvog strukturnog dizajna predstavlja nemogućnost postizanja pravilne distribucije čahura koje sadržavaju različite aktivne komponente kroz premaz. Posljedično, teško je postići miješanje komponenata na specifičnoj mikrolokaciji u željenim omjerima. Znanstveno istraživački prodor koji nadilazi predmetni izazov nedavno je predstavljen u obliku aktivnih tvari koje za polimerizacijski proces ne zahtijevaju ugradnju dodatne komponente, već iste reagiraju u kontaktu s vodom. U tom vidu eksperimentalno su korišteni tekući izocijanati [109] i silani [110]. *Wang* i suradnici [111] razvili su sustav temeljen na učahurenom heksametilen diizocijanat trimeru (HDI<sub>3</sub>). Ugrađene čahure bubre i pucaju u doticaju s vodom, koja prethodno prodire kroz premaz, te se simultano pokreće polimerizacija izocijanata. Obnavljanje filma u ovom slučaju učinkovito je za oštećenja širine do 30 μm, ponajprije zbog ograničene količine učahurene aktivne tvari. Općenito gledajući, ključni nedostatak aktivnih tvari koje reagiraju u kontaktu s vodom je njihov vijek trajanja. U realnim okolišnim uvjetima, kojima su izloženi premazi, prodor vlage kroz mehanički neoštećen premaz je neizbježan s vremenom. Shodno tome, aktivna tvar će reagirati u kontaktu s vlagom te će se posljedično narušiti mogućnost obnavljanja u slučaju naknadnog nastanka mehaničkog oštećenja. Potencijalno rješenje predmetnog izazova demonstrirano je u obliku čahura s dvostrukom ovojnicom, koju su u svom istraživačkom radu predstavili *Sun* i suradnici [109]. Takve čahure posjeduju značajnu otpornost na vodu, čime se produljuje vijek trajanja cijelog sustava, međutim istovremeno i otežava proizvodni postupak.

Do današnjeg dana, dimenzije proizvedenih čahura koje sadržavaju polimerizirajuće aktivne tvari u pravilu se kreću od nekoliko desetaka do nekoliko stotina mikrometara. Činjenica jest da su relativno velike dimenzije takvih čahura ujedno i ograničavajući faktor za primjenu u tankim zaštitnim premazima. Osim toga, kompletna obnova mehanički oštećenog premaza moguća je samo u slučaju prisutnosti dovoljne količine čahura u području nastalog oštećenja, a istovremeno i ograničena količinom učajurene aktivne tvari. Učinkovitost stoga značajno ovisi o postupku ugradnje čahura u premaz [104]. S obzirom na to da je razvoj zaštitnih sustava temeljenih na čahurama u fokusu eksperimentalnih aktivnosti ovog rada, detaljniji osvrt na dosadašnja znanstvena postignuća u tom pogledu sadržan je u poglavlju 4.

### 3.1.2 Vaskularni pristup

Samoobnovljivi vaskularni sustavi temelje se na mreži kapilara odnosno šupljih kanala koji sadržavaju aktivnu tvar. Predmetni kanali ukomponirani su u matricu premaza, a međusobno su povezani u jednoj, dvije ili tri dimenzije. Uslijed oštećenja premaza, odnosno mreže, dolazi do oslobađanja aktivne tvari te reakcije koja rezultira obnovom premaza (ilustrativno prikazano slikom 3-3). Aktivne tvari dodaju su u vaskularne mreže tek nakon što se iste integriraju u matrice premaza. Osnovni izazovi pri strukturiranju sustava pojavljuju se u obliku odabira odgovarajuće aktivne tvari, dimenzioniranja te pozicioniranja mreže. Visoka viskoznost aktivne tvari i / ili neodgovarajuća površinska napetost sprječavaju učinkovito punjenje mreže, dok

kemijska nekompatibilnost ugrožava dugotrajnu stabilnost sustava. Tehnološki gledano, vaskularne strukture mogu se klasificirati u mikro ili nano područje. *Toohey* i suradnici [112] uspješno su fabricirali 3D polimerne kanale dimenzija od 200  $\mu\text{m}$  te ih ugradili u epoksidnu matricu. U predmetnom slučaju, monomer DCPD sadržan je unutar kanala, dok je Grubsov katalizator



Autor prema [104] i [105]

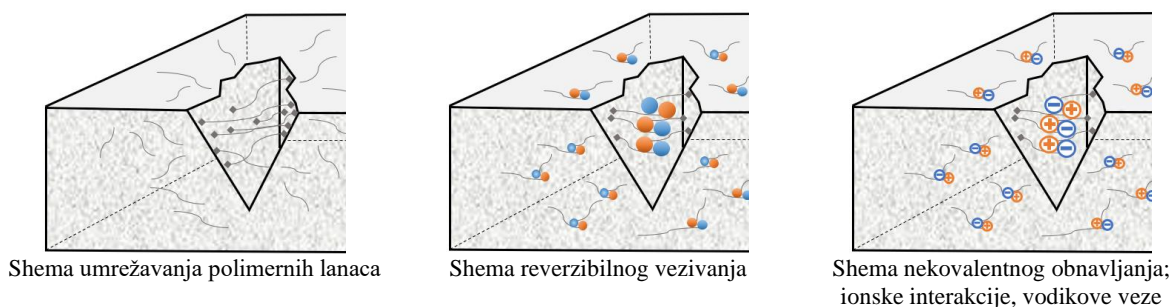
Slika 3-3 Ilustracija samoobnovljivog premaza temeljenog na vaskularnim mrežama

raspršen u matrici premaza. Uslijed oštećenja premaza / kanala, monomer dolazi u kontakt s katalizatorom te dolazi do polimerizacije, odnosno mehaničke obnove premaza. Demonstrirani sustav omogućuje cikličku samoobnovu uz učinkovitost od 30 do 70 %. *Hamilton* i suradnici [113] nadogradili su sustav eksternim pumpama koje omogućuju tlačenje aktivne tvari, čime se postiže do 15 učinkovitih ciklusa obnove. Aktivna tvar može se nadopuniti kroz vanjski izvor koji je povezan vaskularnom mrežom. *Williams* i suradnici [114] proučavali su utjecaj vaskularnih sustava na kompozitne sendvič strukture upotrebom dijametralnih 1,5 mm PVC

cijevi. Mrežni sustav ispunjen amin epoksi smolom omogućuje potpunu obnovu oštećenja nastalih uslijed savijanja kompozitnih struktura. Nadalje, *Kousourakis* i suradnici [115] razvili su sustave šupljih vlakana promjera od 170 do 680  $\mu\text{m}$ , te zaključili da osim promjera, na učinkovitost obnove utječe i pozicija vlakana u odnosu na nastalo mehaničko oštećenje. Nedavno, *Park* i suradnici [116] uspješno su razvili nanodimenzionalni sustav temeljen na jezgra-ljuska strukturi te uspješno demonstrirali samoobnovu nastalih mehaničkih oštećenja. Daljnji razvoj takvih sustava trenutni je fokus znanstveno-istraživačkih grupa. Izazovi u tom pogledu prvenstveno uključuju smanjenje vanjskog promjera ljuske mreže te razvoj jezgrenih materijala koji omogućuju kraća vremena obnove. Naime materijali koji se trenutno koriste pri dizajnu vaskularnih ljuska-jezgra sustava omogućuju samoobnovu u vremenskim razdobljima reda veličine nekoliko desetaka sati [103].

### 3.1.3 Intrinzičan pristup

Za razliku od ekstrinzičnih sustava koji se autonomno obnavljaju uslijed reakcije aktivnih tvari, intrinzični premazi obnavljaju se kroz inherentno kemijsko vezivanje. U načelu, proces obnove u potpunosti je nevezan uz metalni supstrat koji se štiti od korozije, a najčešće počiva na principima ionskih interakcija i dinamičkog kovalentnog te vodikovog vezivanja (ilustrativno prikazano slikom 3-4) [117]. Konstrukcijski materijali takvih sustava moraju sadržavati komponente koje se mogu reverzibilno transformirati iz monomernog stanja u umreženo polimerno stanje [118]. Eksterni podražaj nužan je u smislu aktivacijske energije za pokretanje obnove. Primjerice, izloženost toplinskom zračenju potiče pokretačka svojstva polimera, omogućava dekompoziciju termalno reverzibilnih veza te dovodi do ponovnog umrežavanja polimernih lanaca u području nastalog oštećenja [119]. Osnovna prednost ovakvog pristupa je teoretska beskonačnost u smislu samoobnovljivosti te izostanak potrebe dodavanja druge faze u vidu aktivnih tvari.



Autor prema [104] i [105]

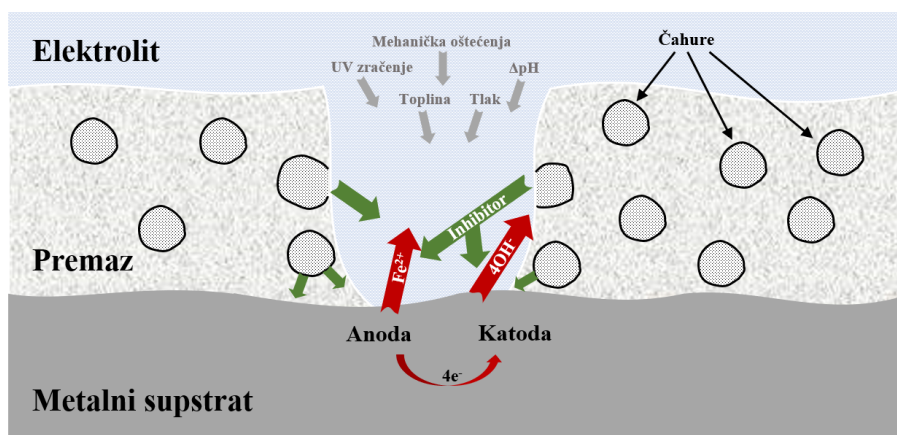
Slika 3-4 Ilustracija intrinzičnih samoobnovljivih premaza

Intrinsični sustavi najčešće se temelje na Diels-Alder (DA) reakcijskoj shemi. U tom pogledu *Wouters* i suradnici [120] te *Tian* i suradnici [121] uspješno su demonstrirali mogućnost ugradnje reverzibilnih veznih parova furana i maleimida u konvencionalni epoksidni premaz. Nedavno, *Chuo* i *Liu* [122] razvili su intrinzičan sustav koji se temelji na spojevima furana i maleimida za zaštitu hladno valjanog čelika od korozije. Potpuna obnova oštećenog premaza nastupila je u razdoblju od 24 sata uslijed izloženosti temperaturama do 140 °C. Osim temperaturne izloženosti, aktivacijski podražaj za reverzibilne reakcije može biti i svjetlosna izloženost. Primjerice, *Telitel* i suradnici [123] razvili su UV-osjetljivi polimer primjenom alkoksiamina. Kod premaza koji se koriste u vanjskim uvjetima, sunčeva svjetlost pogodan je podražaj za pokretanje procesa obnove. Dizajn takvih sustava je relativno izazovan, s obzirom na to da je osim svjetlosno osjetljivih veza, potrebno postići i svojstvo dugotrajne stabilnosti uslijed izloženosti UV zračenju. Kao što je već navedeno, intrinzični sustavi omogućuju teoretsku multicikličku samoobnovu, međutim, reverzibilni spojevi slabe nakon svakog ciklusa obnove. U izostanku vanjskog podražaja, proces obnove će u potpunosti izostati, a ukoliko je oštećenje premaza takvo da je otklonjen dio polimernog materijala, ovakav pristup vjerojatno neće biti učinkovit [104]. Stoga, kako bi se otklonili navedeni nedostaci, nedavno je demonstriran sustav kombinacije intrinzičnog i ekstrinzičnog pristupa dodatnom ugradnjom učahurenog inhibitora korozije [124].

### **3.2 Aktivi premazi za zaštitu od korozije**

Prethodno navedeni koncepti autonomnog obnavljanja premaza u načelu se odnose na mehaničku obnovu mehanizmom polimerizacije. Takav mehanizam omogućuje djelomičan oporavak fizičkog integriteta samog premaza, što u čestim slučajevima ujedno i ne znači učinkovito sprječavanje korozije. Naime, korozijski procesi mogu se pojaviti ispod novoformiranog zaštitnog sloja, ukoliko je elektrolit prethodno penetrirao do razine supstrata koji se štiti te ostao „zarobljen“ ispod formiranog sloja. U tom slučaju korozivne reakcije mogu biti vrlo agresivne te dovesti do brze degradacije metala. Stoga, kako bi se omogućila učinkovita zaštita, autonomni sustavi trebali bi omogućiti aktivnu korozijsku zaštitu, odnosno sadržavati inhibitore korozije. S ciljem lakšeg razumijevanja, cijeli koncept može se usporediti sa zarastanjem fizičke ozljede živog tkiva (rane). U slučaju posjekotine, otvorena rana bi se prije zatvaranja, primjerice ljepljivom trakom, trebala dezinficirati sterilnom fiziološkom otopinom. U suprotnom, zatvaranje rane zagađene mikroorganizmima i drugim nečistoćama će dovesti do upalnog procesa. Na isti način, površina metalnog supstrata trebala bi se prvenstveno

„dezinficirati“ inhibitorima korozije, ili će se u suprotnom pojaviti „upalni“ proces u obliku korozije. U tom vidu, tzv. aktivni autonomni premazi temelje se na čahurama koji kao aktivnu tvar sadržavaju inhibitore korozije. Većina od svih dosadašnjih znanstveno istraživačkih aktivnosti provedena je upravo na takvim sustavima. Konceptualno, dizajn kompozitnih sustava koji sadrže učahurene inhibitore je relativno jednostavan, a proces aktivnog djelovanja započinje neposredno nakon pojave korozijskih reakcija. Oslobođanje inhibitora nije isključivo vezano uz mehaničko oštećenje, već je moguće postići odziv na različite okolišne podražaje (proces autonomne reakcije ilustrativno prikazan slikom 3-5). Primjerice, *Ren* i suradnici dizajnirali su polimerne čahure tako da uslijed promjene lokalne pH vrijednosti, uzrokovane anodnim i katodnim reakcijama na metalnom supstratu, dolazi do protoniranja (ili deprotoniranja) organskih molekula. Rezultirajuća pojava jest bubrenje čahura, odnosno oslobađanje inhibitora korozije. Shodno tome, dimenzije čahura mogu biti značajno manje u odnosu na one koje sadrže polimerizirajuće aktivne tvari te se mogu aplicirati kao sastavni dio vrlo tankih slojeva organskih premaza. U dosadašnjim eksperimentalnim istraživanjima kao čahure korištene su različite nanočestice, nanocijevi ili porozne nanostrukture. S druge strane, ispitivani su različiti anorganski (npr. fosfati, nitriti, molibdati, volframiti, vanadati, borati ili soli) i organski (npr. benzotriazol, merkaptobenzotiazol, imidazolin ili alifatski amini) inhibitori korozije [104].



Autor prema [104] i [125]

Slika 3-5 Ilustracija autonomne reakcije premaza temeljenih na učahurenim inhibitorima korozije

Inhibitori korozije uspješno su učahureni u mezoporozni  $\text{SiO}_2$  [126],  $\text{ZrO}_2$  [127] ili  $\text{TiO}_2$  [128], zeolitne [129] i montmorilonitne [130] čestice, nanocjevčice halozita [131], slojevite dvostruke hidrokside [132], vlaknaste porozne materijale [133], grafenov oksid [134] te biološke tvari [135]. Detaljniji osvrt u pogledu navedenih procesnih dostignuća dan je u poglavlju 4.2. Iako se anorganski materijali, poput mezoporoznog  $\text{SiO}_2$ , ističu relativno velikom specifičnom

površinom (što omogućuje čahurenje značajnih količina inhibitora), ograničavajući faktor njihove šire primjene može biti potencijalno slaba kompatibilnost između organske matrice premaza i inertne površine nanočestica. To može dovesti do pojave aglomerata, odnosno nepoželjnih pojava na granici matrice premaza i čahura te utjecati negativno na adhezivna svojstva i učinkovitost barijere. S druge strane, kompatibilnost organskih molekula s primjerice epoksidnim premazima je neupitna, te su stoga polimerne čahure pouzdanije u pogledu izbjegavanja degradacije učinkovitosti barijernih svojstava. Slično kao i kod kompozitnih sustava temeljenih na učahurenim monomerima, učinkovitost aktivne reakcije ovisi o količini inhibitora u mikrolokacijskom području oštećenja, odnosno u području pojave korozijskih reakcija. Kako bi se izbjegla nedostatak inhibicijske reakcije, istraživači preporučuju ugradnju čahura u sloj premaza koji fizički graniči sa šticećenim supstratom. Predoziranje čahura u smislu njihovog visokog udjela u premazu može izazvati negativan učinak na integritet cijelog sustava. Stoga, iz strukturnog pogleda, cilj je postići optimalnu zaštitu uz minimalan udio čahura u premazu. Realizacija toga moguća je isključivo pripremom čahura koje posjeduju visoki kapacitet za „skladištenje“ inhibitora, uz istovremeno korištenje odgovarajućeg (visoko učinkovitog) inhibitora korozije. Korištenje inhibitora koji tvore jake kemijske veze ili stabilne zaštitne slojeve sa supstratom rezultirat će dugotrajnom autonomnom zaštitom.

Razvoj punog potencijala autonomnih aktivnih premaza za zaštitu od korozije zahtijeva duboko razumijevanje ključnih aspekata. U prvom redu, za primjenu odgovarajućeg inhibitora korozije potrebno je beskompromisno utvrđivanje djelotvornosti na odabranom metalnom supstratu, uzimajući u obzir kemijske karakteristike agresivnog okoliša. Potrebno je detaljno ispitati kompatibilnosti na razinama između čahure i premaza te čahure i inhibitora. Osim toga, potrebno je utvrđivanje okolišne stabilnosti čahure te odzivnosti na specifične podražaje. Rezultati eksperimentalnih ispitivanja trebali bi dati dodatna pojašnjenja u pogledu poveznica između dimenzija i geometrija nastalih oštećenja i učinkovitosti aktivnih reakcija. Iako je do današnjeg dana proveden već značajan broj laboratorijskih ispitivanja, daljnji uvid u specifikacije i djelotvornost razvijenih sustava nužan je preduvjet na putu prema potencijalnoj komercijalizaciji [104]. Navedene činjenice ujedno predstavljaju temelj opravdanosti i potrebe provedenih eksperimentalnih aktivnosti u sklopu ovog rada.





# 4 Samoobnovljivi premazi temeljeni na čahurama – dosadašnja znanstvena postignuća

Samoobnovljivi premazi koji se temelje na čahurama mikro i nano dimenzija u pravilu su koncipirani na način da kombiniraju klasičnu, pasivnu komponentu premaza (matricu), te aktivnu komponentu koja podrazumijeva učahurene inhibitore korozije ili neke druge aktivne tvari [43]. Na taj način izravno se omogućuje kombinacija uobičajenog svojstva barijere premaza s dodatno ugrađenom mogućnošću aktivne reakcije na interne i eksterne podražaje poput pukotina, promjene lokalne pH vrijednosti, elektrokemijskog potencijala, temperature ili vlage. Korištenjem čahura kao pigmenata u premazima postiže se iskorak u odnosu na postojeće tehnologije u proizvodnji premaza i to na sljedeće načine [136]:

- postižu se autonomne reakcije koje omogućavaju obnove pukotina, što rezultira poboljšanjem korozijske zaštite metalnog supstrata
- produljuje se izdržljivost kompletnog sustava, što se prvenstveno manifestira u smislu produljenja obveznih servisnih razdoblja
- dodavanjem različitih aktivnih tvari postiže se multifunkcionalno djelovanje, poput reakcije na UV zračenje ili vegetaciju (obrastanje).

Osnovni ciljevi prilikom dizajniranja samoobnovljivih premaza odnose se na razvoj čahure kontrolirane propustljivosti, specificirane tako da propušta učahurenu aktivnu tvar samo u slučaju određenih podražaja, koja je stabilna prilikom miješanja s premazom, kao i prilikom aplikacije na supstrat i tijekom sušenja. Osim toga, izrazito važan faktor predstavlja ujednačena distribucija čahura u premazu. Formacija bilo kakvih agregata će dovesti do narušavanja integriteta premaza i učinkovitosti zaštite u području nastalog agregata te ostaviti dijelove premaza bez mogućnosti samoobnove. *Shchukin* i *Möhwald* [43] uspješno su dokazali da u

slučaju previsokog kvantitativnog udjela čahura u premazu, također dolazi do narušavanja osnovnih svojstava poput nijanse ili adhezije.

## **4.1 Klasifikacija vanjskih podražaja**

Autonomni odzivni premazi mogu se generalno klasificirati sukladno vanjskom podražaju na koji reagiraju. Različiti vanjski faktori, mehaničke, biološke, fizičke ili kemijske prirode uzrokuju promjene unutar samog premaza, koje rezultiraju odzivom u smislu ispuštanja učahurene aktivne tvari, koja zatim reagira s nastojanjem da samoobnovi inicijalno predodređena svojstva specifičnog premaza.

### **4.1.1 Mehanički podražaji**

Mehanički utjecaj u smislu pojave ogrebotina ili mikro pukotina te ostalih mikro oštećenja unutar premaza predstavlja uobičajeni vanjski faktor koji narušava svojstvo barijere premaza. *White* i suradnici [106] prvi su znanstvenici koji su uspješno demonstrirali mogućnost autonomnog odziva na mehaničko naprezanje. Uspješno su učahurili aktivnu tvar (monomer DCPD) unutar polimernih mikročahura, koje su zatim zajedno s Grubssovim katalizatorom umiješane u epoksidnu matricu. Prilikom rupture premaza došlo je do probijanja ljuske mikročahura te istjecanja aktivne tvari. Kako je pri tome došlo do kontakta s katalizatorom inicirana je polimerizacija DCPD-a, što je u konačnici rezultiralo obnovom mehanički oštećenog premaza i povratkom predodređenog svojstva barijere. Bez obzira što se takav pristup pokazao učinkovitim, specifični nedostaci poput visokih proizvodnih troškova, vremenski kratkog razdoblja u kojem je potrebno aplicirati premaz te značajnih potrebnih količina katalizatora da bi se osigurala funkcionalnost sustava, spriječili su komercijalizaciju, odnosno širu industrijsku primjenu [137]. U potonjem vremenskom razdoblju različite istraživačke grupe evaluirale su i prijavile učinkovito djelovanje različitih aktivnih tvari kao što su repičino ulje [138], epoksidne smole [139], reaktivna otapala [140], laneno ulje [137], diizocijanati [141], organski silani [142], alifatski amini [143] te organski inhibitori [144].

*Thanawala* i suradnici [145] primjenom urea formaldehida uspješno su učahurili tungovo ulje kao aktivnu tvar. Demonstrirali su utjecaj veličine čahura na autonomni odziv uslijed mehaničkog oštećenja te dokazali da su čahure u rasponu dimenzija od 25 do 45  $\mu\text{m}$  učinkovitije u odnosu na one s rasponom od 50 do 350  $\mu\text{m}$ . Autori istraživanja napominju da manje dimenzije čahura omogućavaju bolju disperziju i distribuciju unutar matrice premaza. Time se značajno uvećava vjerojatnost da će se čahure u dovoljnoj mjeri nalaziti upravo na mjestu nastalog mehaničkog oštećenja. Izrazita djelotvornost na ispitane uzorke postignuta je

dodatkom inhibitora korozije u tungovo ulje prilikom učahurivanja. Reaktivni materijali osjetljivi na zrak i vlagu, kao što su organosiloksani [146], metalno oksidni prekursori [147] ili laneno ulje, predstavljaju pristup dizajniranju samoobnovljivih premaza koji podrazumijeva simultani odziv na mehaničke i kemijske podražaje. Naime, u takvim sustavima aktivna tvar se prvo ispušta uslijed mehanički izazvanih pukotina na čahurama, dok se nepropustan sloj na supstratu formira tek nakon što tvar bude izložena atmosferskom kisiku ili vlazi, odnosno uslijed procesa oksidacije ili hidrolize. Simultana inkorporacija dvaju vrsta čahura, od kojih svaka sadržava različite aktivne tvari uspješno je demonstrirana od strane *Keller* i suradnika [148].

U načelu, najveći broj dosadašnjih znanstvenih resursa bio je koncentriran na istraživačke aktivnosti koje su se odnosile na učahurivanje aktivnih tvari unutar polimernih mikročahura ili unutar vlaknastih jezgara [149], čija se ljuska, odnosno ovojnica u pravilu probija uslijed mehaničkog opterećenja. Uspješnost autonomnog obnavljanja predodređenih svojstava na mehaničke podražaje u najvećoj mjeri ovisi o svojstvima ugrađenih čahura i aktivnih tvari. Čahure bi trebale biti dimenzionirane tako da omogućuju dovoljne količine aktivne tvari, a ljuske samih čahura bi trebale biti dovoljno krute kako bi se očuvao njihov integritet prilikom miješanja s matricom premaza. Istovremeno, ljuske čahura trebale bi biti dovoljno krhke kako bi došlo do proboja istih uslijed oštećenja premaza izazvanog mehaničkim opterećenjem. Aktivne tvari trebale bi posjedovati nisku viskoznost, a kako bi se uvećala atraktivnost predmetnih premaza za potencijalnu industrijsku primjenu, tvari bi trebale biti netoksične te ekonomski prihvatljive.

#### **4.1.2 Kemijski podražaji**

Vanjski podražaji, odnosno promjene u lokalnom okolišu premaza mogu biti i kemijske prirode. U ovu skupinu podražaja ubrajaju se promjene u pogledu vlažnosti, pH vrijednosti, elektrokemijskog potencijala ili snage ionske veze. Odzivni premazi koji sadržavaju hidrogelove ili čahure čija je polielektrolitna ljuska sklapano sloj po sloj (engl. LbL), osobito su osjetljivi na kemijske podražaje. Stoga, promjene u pH vrijednosti, elektrokemijskom potencijalu ili dielektričnoj permitivnosti otapala može prouzročiti bubrenje ili sabijanje čahure, odnosno promjene u propusnosti ljuske samih čahura [150, 151].

Promjena pH vrijednosti na površini metalnog supstrata tijekom odvijanja korozijskog procesa trenutno je jedan od izrazito interesnih podražaja u vidu odzivnih premaza. Korozijski proces povezuje se s lokalnim padom pH vrijednosti u anodnom području, odnosno rastom pH

vrijednosti u području katode. Ljuska čahure koja je osjetljiva na alkalna i kisela okruženja, ili samo jedno od njih, u pravilu oslobađa učahureni inhibitor u svrhu suzbijanja korozije [136]. Istraživačke aktivnosti provedene na polielektrolitnim čahurama [152], polimernim mikro i nanočahurama pripremljenim tehnikom polimerizacije na granici faza [146], hidrogelovima [153] i poroznim nanočesticama [154] (u principu čahure čija ljuska sadržava slabe kisele ili bazične funkcionalne grupe), dokazuju povratne i/ili nepovratne promjene u propusnosti same ljuske u širokom pH području.

#### 4.1.3 Biološki i fizikalni podražaji

Elektromagnetsko zračenje, odnosno UV svjetlost i temperatura pripadaju tzv. fizikalnim podražajima, koji utječu na ljusku čahure fotokemijskim reakcijama ili lokalnim zagrijavanjem. S obzirom na to da direktna inkorporacija fotokatalitičkih  $\text{TiO}_2$  čestica u polimerne premaze dovodi do oksidacije organskih komponenata matrice premaza te posljedično do gubitka svojstva barijere, potencijalno rješenje predmetnog izazova predstavlja učahurivanje odzivnih  $\text{TiO}_2$  i Ag nanočestica. *Skorb* i suradnici [155] uspješno su demonstrirali učinkovitost čahura temeljenih na  $\text{TiO}_2$ , pri čemu je uslijed izlaganja UV zračenju oslobođen inhibitor benzotriazol. Ista istraživačka grupa demonstrirala je i učinkovitost odzivnog sustava izazvanog IR zračenjem. Pri tome su se koristile čahure temeljene na Ag [156]. U principu, u sustavima u kojima je važno postići brzo oslobađanje inhibitora, preporučuje se realizacija odziva na eksterni podražaj UV zračenja.

Izloženost visokim temperaturama uobičajeno je nepovoljno za klasične, pasivne premaze. *Malcher* i suradnici [157] demonstrirali su učinkovitost odziva na temperaturne promjene, pri čemu je aktivni materijal posjedovao antibakterijsko ili protupožarno svojstvo.

Obrastanje je prirodni proces koji se odnosi na nakupljanje i rast mikroorganizama, algi ili biljaka na bilo kojoj vlažnoj površini. Mikrobiološka adsorpcija i rast na površinama koje su zaštićene premazima može rezultirati širokim spektrom negativnih učinka. U slučaju da se radi o metalnom supstratu, pojavljuje se mikrobiološka korozija, a dolazi i do promjene boje i mirisa premaza. Odzivni autonomni premazi koji sadrže učahurene antibakterijske tvari (biocide), omogućuju kontrolirano ispuštanje aktivne tvari koja omogućuje inhibiciju rasta bakterija odnosno smrtonosan učinak za mikroorganizme [158].

Istraživačke aktivnosti sustava odzivnih premaza s čahurama koje reagiraju na eksterne podražaje poput ultrazvučnog izlaganja [159], temperature, promjene u snazi ionske veze, te u promjeni različitih elektrokemijskih potencijala na površini korodiranog metalnog supstrata

(ispod matrice premaza) [160], su poprilično rijetke. U području koje se odnosi na predmetne podražaje publicirano je tek nekoliko znanstvenih radova bez kontinuiranog interesa akademske zajednice i industrije. S druge strane značajan fokus u kontekstu odzivnih premaza, s potencijalnom komercijalizacije, trenutno se stavlja na eksterne mehaničke podražaje, promjene lokalne pH vrijednosti te biološko obrastanje [161].

## **4.2 Vrste čahura i tehnologije njihove pripreme**

Čahure za industrijsku primjenu u samoobnovljivim premazima u načelu se mogu podijeliti u dvije velike grupe; polimerne čahure (čahure sa strukturom jezgra-ljuska, gelovi) i anorganske čahure (porozni anorganski materijali). Proizvodnja polimernih čahura zahtijeva tehnološki pristup koji podrazumijeva relativno veliki broj koraka (polimerizacijske reakcije, učahurivanje inhibitora, odnosno aktivne tvari, ispiranje, uklanjanje nusproizvoda završenih reakcija i tvari koje nisu reagirale u procesu polimerizacije). Za provođenje predmetnih aktivnosti potrebno je korištenje relativno sofisticirane opreme. S druge strane porozni anorganski materijali (koji su komercijalno dostupni u relativno velikim volumenima), mogu se direktno koristiti kao anorganske čahure za inkorporaciju u premaze. Kod takvih sustava potrebni proizvodni koraci podrazumijevaju samo učahurivanje inhibitora i dodatno eventualno formaciju podražajno osjetljivih blokatora [136].

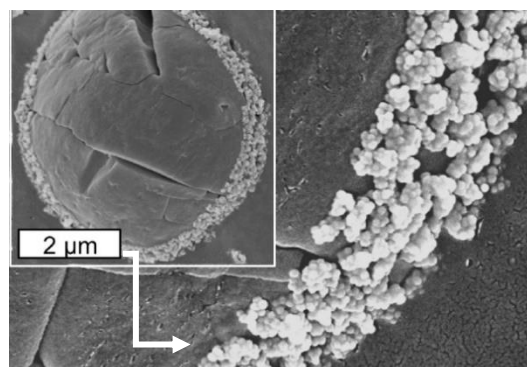
### **4.2.1 Čahure s ljuskom sklapanom sloj po sloj**

Tehnološki gledajući, sinteza čahura sklapanjem sloj po sloj (LbL), relativno je jednostavna, a temelji se na iterativnoj adsorpciji suprotno nabijenih molekula ili čestica na specifičnoj ploštini ili predlošku. U pravilu, predmetna metoda temelji se na elektrostatskim silama između suprotno nabijenih polimera i površine, međutim, moguće je primijeniti i ostale mehanizme formacije slojeva, poput npr. hidrofobnih međudjelovanja, ili one koje se temelje na vodikovom ili kovalentnom vezivanju. S obzirom na to da se broj nanesenih slojeva nano dimenzija može varirati, korištenje LbL sklapanja omogućuje kontrolu nad kompozicijom i debljinom konačnog filma. Za predmetno sklapanje moguće je koristiti široki raspon prirodnih ili sintetičkih polielektrolita, a unutar slojeva moguće je ugraditi gotovo svaki materijal s nabojem. U tom pogledu mogu se izdvojiti enzimi, lipidi, polisaharadi, nukleinske kiseline, kao i raznoliki raspon nanočestica [162].

Koncept formiranja čahura u prvom koraku uključuje nanošenje koloidnog predloška na žrtvenu jezgru. Nakon dekompozicije jezgre dolazi do formiranja šuplje strukture koja je sličnih

dimenzija i oblika kao i sama jezgra. Mogućnost preciziranja strukture čahure omogućuje podešavanje mehaničkih svojstava, propusnosti, količine učajurene, odnosno oslobođene aktivne tvari, kao i ostalih funkcionalnosti. Ovisno o strukturi, ljuska predmetnih čahura može biti osjetljiva na čitavi niz kemijskih ili fizičkih okolišnih podražaja. *Shchukin* i *Sukhorukov* [152] uspješno su dokazali odziv na lokalne promjene u pH vrijednosti odnosno promjene u pogledu snage ionskih veza. Porast snage ionskih veza u pravilu će rezultirati otvaranjem svih polielektrolitnih čahura. U slučaju da čahure u ljusci posjeduju relativno slabe polielektrolite, moguće je ostvariti kontrolirani odziv na promjene pH vrijednosti u čitavom rasponu (od pH 0 do pH 14). *Köhler* i suradnici [163] uspješno su dokazali da kod čahura s jakim polielektrolitom u ljusci porast temperature dovodi do smanjenja propusnosti, odnosno do zatvaranja čahura. *Skirtach* i suradnici [164] demonstrirali su odziv u smislu otvaranja čahura na vanjski podražaj infracrvenog zračenja. Preduvjet za takvo svojstvo jest sinteza ljuske koja sadrži elemente osjetljive na svjetlost. Osim spomenutih faktora, uspješno su demonstrirani i odzivi na promjene npr. u magnetskom polju (čahure koje u ljusci sadrže magnetske čestice) [165] ili prilikom ultrazvučnog izlaganja [166].

Uobičajena metoda pripreme čahura sa strukturom jezgra-LbL ljuska predstavljena je od strane *Grigoriev*-a i suradnika [168]. Metoda u prvom koraku podrazumijeva pripremu koloidnog sustava u kojem je uljna faza (dodekan) dopirana malim količinama kationskog surfaktanta (DODAB-a), čime se postiže stabilna, pozitivno nabijena emulzija. Tako pripremljena emulzija dodaje se u suprotno nabijenu otopinu polielektrolita (PSS-a), što rezultira vezivanjem istog na površinu kapljica same emulzije. Daljnje naizmjenično dodavanje suprotno nabijenih slojeva dovodi do formacije čahura sa željenom debljinom ljuske. Korištenje Pickering emulzija, koje umjesto konvencionalnih surfaktanata za stabilizaciju sadržavaju čvrste čestice, lokalizirane na granici faza ulje/voda, posjeduje značajan potencijal za formaciju čahura. Naime, kapljice emulzije stabilizirane čvrstim česticama uslijed njihovog elektrostatskog međudjelovanja same po sebi formiraju konfiguraciju ljuske. Time se u potpunosti zatvaraju međuprostori (pore) u stvorenoj ljusci čahure, a istovremeno se omogućuje kontrolirana propusnost, odnosno kontrolirano oslobađanje učajurene aktivne tvari.



Slika 4-1 SEM snimka kapljica ulja stabiliziranih silika-poli(alilamin hidroklorid) česticama [167]

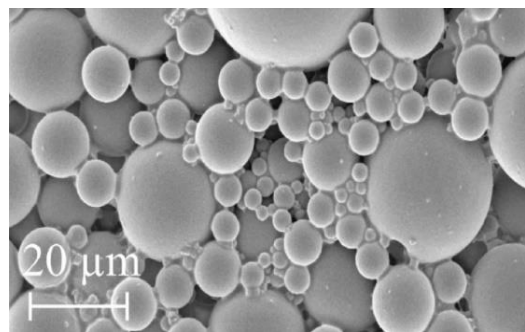
Vizualizacija kapljice uljne faze (dodekana) stabilizirane sa silika-poli(alilamin hidroklorid) česticama prikazana je slikom 4-1 [167].

U načelu, kod sinteze čahura sklapanjem sloj po sloj u pogledu pozitivnih karakteristika može se istaknuti mogućnost relativno lakog podešavanja funkcionalnosti ljuske. Osim odziva na promjenu pH vrijednosti, kao što je već navedeno, do sada su demonstrirani sustavi koji primjerice reagiraju na UV i IR svjetlost. S druge strane, osnovni nedostatak LbL čahura je relativno slaba mehanička stabilnost ljuske, zbog čega je teško sačuvati njihov integritet prilikom inkorporacije u premaze. U tom pogledu, znatno bolja svojstva posjeduju čahure s polimernom ljuskom ili anorganske čahure [162].

#### 4.2.2 Čahure s polimernom ljuskom

Čahure s organskom, odnosno polimernom ljuskom mogu se učinkovito primijeniti u vodorazrjedivim premazima koji se koriste za zaštitu čelika ili aluminijskih legura. Zbog potencijalne topljivosti ljuske u organskom otapalu predmetne čahure nisu primjenjive u otapalnim premazima. Polimerna ljuska relativno je osjetljiva na teške okolišne uvjete (visoke temperature i tlak), npr. kod sušenja premaza. Može se konstatirati da je ljuska temperaturno stabilna sve do otprilike između 120 i 150 °C. S obzirom da se cijeli unutarnji volumen čahure može ispuniti inhibitorom, osnovna prednost takvih čahura je upravo značajan kapacitet za ućahurenje aktivne tvari [162].

Polimerizacijom na granici faza ulja i vode mogu se pripremiti relativno čvrste čahure s ljuska/jezgra formacijom (detaljnije u poglavlju 5.2.1). Predmetni proces ne dozvoljava apsolutnu kontrolu nad strukturom ljuske (kao što je to slučaj kod LbL postupka), međutim, u ovom slučaju postiže se deblja ljuska koja je ujedno odzivna na lokalne pH promjene. Szabó i suradnici [170] koristili su postupak polimerizacije za sintezu urea formaldehid čahura koje su ispunjene lanenim uljem kao aktivnom tvari. Inicijalno, postupak podrazumijeva reakciju uree i formaldehida u vodenom mediju s ciljem formiranja poli(urea-formaldehid)-a. Kako se molekularna težina polimera povećava, udio polarnih grupa postepeno opada sve dok molekule polimera ne postanu hidrofobne, nakon čega se iste deponiraju na površinama emulzijskih kapljica (na granicama faza ulje/voda). Formirane čahure ukomponirane su u epoksidni premaz. Pri



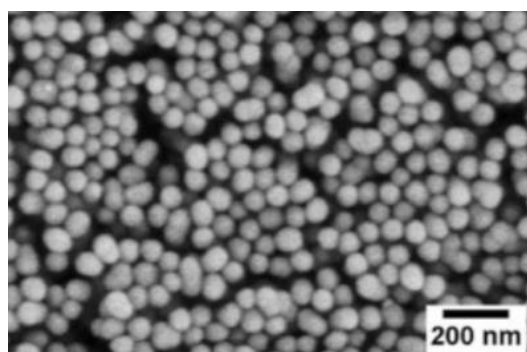
Slika 4-2 SEM snimka poliuretan čahura [169]



mehaničkom oštećenju čahura došlo je do oslobađanja lanenog ulja, odnosno do oksidacije uslijed kontakta s atmosferskim kisikom te formiranja zaštitnog sloja na supstratu. Slično tome, *Tatiya* i suradnici [171], sintetizirali su čahure procesom polimerizacije metilen difenil diizocijanata i poliamidoaminskog dendrimera. Sferne čahure dimenzija od 20 do 270  $\mu\text{m}$  ukomponirane su u matricu premaza te izložene lužnatoj otopini NaOH. Premazi s koncentracijskim udjelima čahura od 2 do 5 % značajno su učinkovitiji u zaštiti od korozije u odnosu na premaze koji ne sadržavaju čahure. Ovisno o uvjetima eksploatacije, uljna faza prilikom sinteze može sadržavati i aktivnu tvar koja odbija vodu u zoni oštećenja ili formira zaštitni polimerni sloj iznad oštećenog premaza. Hidrofobne tvari koje posjeduju mogućnost kovalentnog vezanja sa supstratom učinkovite su u zaštiti od korozije. *Latnikova* i suradnici [169] uspješno su učahurili inhibitor korozije 2-metilbenzotiazol u čahure dimenzija 5  $\mu\text{m}$  (aritmetička sredina, prikazano slikom 4-2). Čahure, u kojima je udio inhibitora činio oko 50 %, homogeno su ukomponirane u dvokomponentni epoksidni premaz, debljine suhog filma od oko 30  $\mu\text{m}$ . Kvantificirano je značajno uvećanje otpornosti razvijenog sustava u odnosu na konvencionalni premaz. Autori istraživanja predmetnu su činjenicu pripisali djelovanju inhibitora korozije te ujedno i poboljšanju učinkovitosti barijere. Uvažavajući značajna unaprjeđenja demonstrirana kroz dosadašnja istraživanja, čahurenje s polimernom ljuskom prepoznato je kao jedan od opravdanih razvojnih smjerova. U sklopu disertacijskih eksperimentalnih radnji produbljenja su saznanja u pogledu sinteze predmetnih čahura te djelovanja različitih učahurenih inhibitora korozije na otpornost čeličnog supstrata u korozivnim uvjetima.

### 4.2.3 Anorganske čahure

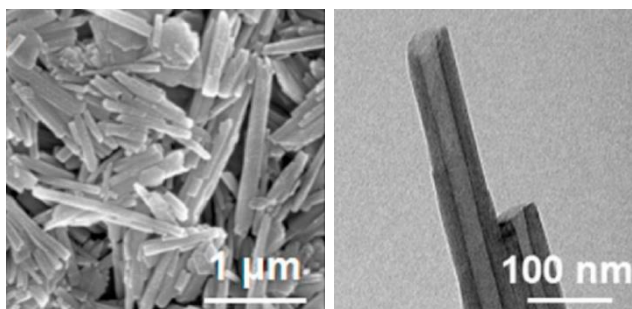
Pri konfiguraciji aktivnih premaza, osim u čahure s jezgra-ljuska strukturom, inhibitore korozije moguće je učahuriti i u anorganske čahure mezoporoznog silicijeva dioksida ( $\text{SiO}_2$ ) [172], titanijeva dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) [173], nanoglinastih ionskih izmjenjivača [174] ili nanocjevčica halojzita [175]. Naročito atraktivna opcija, zbog predodređenih poželjnih svojstava, su **mezoporozne čestice silicijeva dioksida**. Predmetne čestice inertne su prema UV svjetlosti i inhibitorima korozije, a u odnosu na  $\text{TiO}_2$  ili primjerice  $\text{ZrO}_2$  posjeduju relativno veliki volumen pora ( $\sim 1 \text{ mL g}^{-1}$ ) te relativno veliku površinu



Slika 4-3 SEM snimka mozoporoznih  $\text{SiO}_2$  čestica [104]

( $\sim 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). To u konačnici omogućuje ućahurivanje aktivne tvari, odnosno inhibitora u značajnim količinama (u pravilu do 40 wt. %) [176]. *Borisova* i suradnici [177] uspješno su demonstrirali, a kasnije su *Grigoriev* i suradnici [162] potvrdili, da ugrađivanje u premaz (mezoporoznih čestica  $\text{SiO}_2$  u čije su pore ućahureni inhibitori korozije) utječe na poboljšanje i pasivnih i aktivnih funkcionalnosti samih premaza. Naime, uvažavajući činjenicu da se u matricu premaza dodaju robusne, mehanički stabilne čestice, takvim postupkom dolazi do ojačavanje matrice, a time i do poboljšanja predodređenog svojstva barijere. Istovremeno, značajna količina ućahurenog inhibitora korozije koji se lokalno kontrolirano oslobađa, doprinosi djelotvornoj, aktivnoj inhibiciji korozije. Prethodno navedeni autori tvrde da u nekim slučajevima ugradnja polimernih ćahura može utjecati na rast krhkosti matrice premaza u koju su umiješane te bi stoga  $\text{SiO}_2$  ćahure u tom pogledu trebale posjedovati komparativnu prednost. **Nanocjevčice halojzita** posjeduju odgovarajuća svojstva i značajan potencijal za ućahurivanje aktivnih tvari. Halojzit je aluminosilikatna glina sa šupljom cjevastom strukturom. Dimenzije variraju u rasponu od 1 do 15  $\mu\text{m}$  duljine, odnosno od 10 do 150 nm unutarnjeg promjera šupljine [162]. Uobičajena specifična površina iznosi oko  $65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , dok volumen pora iznosi oko  $1,3 \text{ mL g}^{-1}$ . Vanjska površina može se usporediti sa silicijevim dioksidom dok je unutarnja vrlo slična aluminijevom oksidu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Specifična struktura omogućava relativno lagano ućahurivanje do 20 wt. % inhibitora. Dodatno, postupkom jetkanja  $\text{Al}_2\text{O}_3$  moguće je povisiti kapacitet ućahurivanja do čak 60 wt. % inhibitora, što je vrlo blizu graničnom rangu polimernih ćahura [179]. Osim za ućahurivanje inhibitora korozije, halojzit cjevčice su vrlo pogodne kao ćahure za biocide, odnosno za korištenje u antivegetativnim premazima [136]. Procedura ućahurivanja inhibitora u nanocjevčice je relativno jednostavna. U prvom koraku halojzit cjevčice miješaju se s otopinom inhibitora.

Tako pripremljena kompozitna smjesa smješta se u vakuumski eksikator, gdje uslijed isparavanja otapala postepeno raste koncentracija inhibitora unutar šupljina. Kako bi se postigla optimalna disperzija tako pripremljenih ćahura unutar matrice premaza, potrebno je ultrazvučno ili miješanje pri vrlo visokim brzinama. Isto kao što je i slučaj kod mezoporoznih čestica  $\text{SiO}_2$ , formacija agregata ćahura u pojedinim slučajevima može narušiti integriteta premaza, odnosno odgovarajuću zaštitu supstrata [162].

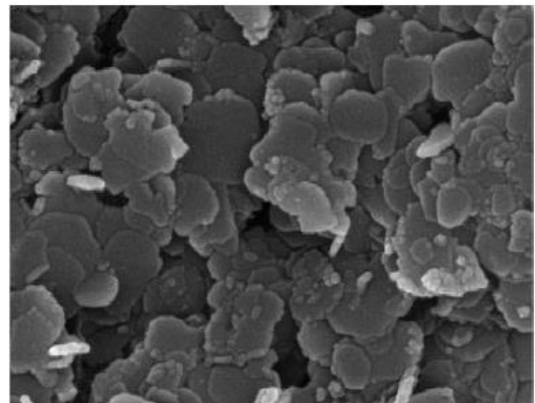


Slika 4-4 SEM i TEM snimke halojzit nanocjevčica [178]

*Kryuchkova* i suradnici [180] koristeći protozoa *Paramecium caudatum* model uspješno su istražili toksičnost halozita i silicijeva dioksida. Toksičnost čestica silicijeva dioksida, a naročito halozita, značajno je manja u odnosu na čestice grafenovog oksida, koji trenutno služi kao temelj za izradu progresivnih materijala diljem svijeta. Time se potvrđuje biokompatibilnost predmetnih materijala kao čahura za aktivne tvari (u slučaju halozita čak i za korištenje u području biomedicine).

**Glinasti ionski izmjenjivači** kao čahure temelje se na dva osnovna pristupa; kationskoj izmjeni (manje prisutne u praksi) i anionskoj izmjeni. Oba pristupa imaju sličan mehanizam učahurenja i oslobađanja inhibitora korozije. Inhibitor se u principu učahuruje između slojeva nanogline zbog razlike u nabojima, dok se oslobađanje odvija uslijed ionske zamjene u prisustvu  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  i ostalih korozijskih produkata i agresivnih iona [181].

Slojeviti dvostruki hidroksidi (LDH), imaju pozitivan naboj koji je kompenziran protuanionima u međuslojnom prostoru. Zbog njihovih svojstava koji omogućuju izmjenjivanje aniona, LDH-ovi posjeduju značajan potencijal za kontrolirano oslobađanje anionskih inhibitora kao što su merkaptobenzotiazolat [182], benzotriazolot [183], nitrati i fosfati [132] ili vanadati [184], a istovremeno na sebe veže, u vidu korozije, štetne anione sulfata ili klorida ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) [185]. LDH je pločaste strukture debljine otprilike između 30 i 50 nm [136]. Jedna od značajnih prednosti korištenja LDH-ova proizlazi upravo iz njihove karakteristične 2D geometrije, koja pozitivno utječe na učinkovitost barijere premaza [104]. Osim toga, kada se razmatra industrijski potencijal, kao osnovne komparativne prednosti mogu se izdvojiti relativno niska cijena te izobilje opskrbnih izvora. S druge strane osnovni je nedostatak kapacitet učahurenja inhibitora. U slojevite mineralne gline inhibitor je moguće inkorporirati unutar međusloja malih dimenzija od 0,5 do 2 nm. Iz toga proizlazi trenutačni maksimalni kapacitet učahurenja od 5 do 8 wt. %, što je ujedno i osnovna prepreka potencijalnoj široj komercijalnoj uporabi u pogledu samoobnovljivih premaza [136].



Slika 4-5 SEM snimka Zn-Al-NO<sub>3</sub>-LDH [136]

#### 4.2.4 Multifunkcionalne čahure

U načelu, svaki pojedini mehanizam obnove posjeduje različite specifičnosti. Samoobnovljivi premazi temeljeni na inhibitorima korozije omogućuju autonomno suzbijanje korozivnih

reakcija. Učinkovitost predmetnog mehanizma prije svega ovisi o razini mehaničkog oštećenja, dostatnosti i učinkovitosti samog inhibitora. S druge strane, premazi temeljeni na reverzibilnom polimernom umrežavanju omogućuju potpuno ili djelomično zatvaranje nastalih mehaničkih oštećenja. Osnovni nedostatak takvog pristupa jest relativno dugotrajan proces obnove (koji zahtijeva dodatni eksterni podražaj), tijekom kojeg je supstrat koji se štiti izložen korozivnom okruženju. Iskoraci u pogledu sofisticiranog odziva na okolišne podražaje nedavno su demonstrirani od strane *Fu* i suradnika [186]. Istraživačka grupa uspjela je duž vanjske površine mezoporoznih čestica  $\text{SiO}_2$  formirati podražajno osjetljive blokatore u obliku specifičnih supramolekula. Ključno postignuće podrazumijeva apsolutno blokiranje pora pri pH neutralnom okruženju te mogućnost podešavanja razine oslobađanja ućahurene tvari u širokom pH rasponu. Bez obzira na to, tako razvijeni sustav okarakteriziran je tek jednom dominantnom funkcionalnošću. Daljnji razvojni aspekt podrazumijeva dva moguća smjera; približavanje sustava s jednom dominantnom funkcijom ka komercijalizaciji, te razvoj novih multifunkcionalnih sustava. Koncept multifunkcionalnih čahura je takav da u načelu podrazumijeva ljusku čahure osjetljivu na dva ili više podražaja, sadržava multifunkcionalnu aktivnu tvar, ili istovremeno kombinira različite funkcionalnosti ljuske i aktivne tvari. Primjerice, *Kartsonakis* i suradnici [187] te *Hollamby* i suradnici [188] demonstrirali su sustave u kojem jedna čahura sadržava različite inhibicijske mogućnosti. Sinergijsko djelovanje ućahurenih inhibitora koji posjeduju različite karakteristike omogućuju aktivno djelovanje pri specifičnim okolišnim uvjetima. Sustav u kojem je anorganska mezoporozna čahura dodatno deponirana polielektrolitnim LbL slojevima demonstriran je od strane *Liu* i suradnika [189]. Polielektrolitna ljuska pri neutralnoj pH vrijednosti u potpunosti usporava oslobađanje inhibitora ućahurenog u pore anorganske čestice. Pri promjeni pH vrijednosti propusnost polielektrolitne ljuske je znatnija, što se prvenstveno pripisuje relativno slabim kiselim, odnosno bazičnim ionizirajućim funkcionalnim grupama ljuske. *Leal* i suradnici [190] demonstrirali su sustav koji sadržava laneno ulje unutar čahure s polimernom ljuskom, te istovremeno benzotriazol između dodatno deponiranih polielektrolitnih LbL slojeva. U svom istraživanju potvrdili su vrlo učinkovito djelovanje pri zaštiti ugljičnog čelika izloženog korozivnom okruženju. Samoobnovljivi sustav s trostrukim djelovanjem nedavno je demonstriran od strane *Huang* i suradnika [191]. Razvijeni polimerni kompozitni sustav osim čahura s dvostrukim inhibicijskim učinkom sadržava i mogućnost intrinzične samoobnove. Time se simultano omogućuje aktivno kočenje korozivskih reakcija te zatvaranje mehaničkog oštećenja uslijed eksternog podražaja u obliku topline. Iako su multifunkcionalni sustavi

očigledno razvojni smjer sa značajnim potencijalom, predmetno područje tek se nalazi u inicijalnoj istraživačkoj fazi [136].

Prilikom razmatranja ključnih odrednica eksperimentalnog rada u sklopu ove disertacijske radnje, jednu od dvojbi predstavljao je i odabir sustava s dominantnom jednom funkcijom ili sustava s više funkcija. Kako su multifunkcionalni sustavi zbog svoje prirode (relativno veliki broj proizvodnih koraka, upitna sinergijska stabilnost i sl.) daleko od potencijalne komercijalizacije, odlučeno je da će se dodatno produbiti saznanja u pogledu čahura koje sadržavaju jednu aktivnu tvar, odnosno čahura / čestica bez dodatne funkcionalizacije ljuske. Opravdanost odabira sinteze čahura s polimernom ljuskom već je prethodno spomenuta, a osim toga, eksperimentalne aktivnosti podrazumijevaju i komparativnu analizu u odnosu na anorganske čahure. U načelu, postupak učahurivanja inhibitora u anorganske porozne čahure u prvom koraku uključuje dodavanje odgovarajućih čahura u otopinu inhibitora ili u čisti inhibitor (ukoliko se nalazi u tekućem agregatnom stanju). Dobivena mješavina se zatim izlaže vakuum atmosferi u višestrukim ciklusima, čime se značajno ubrzava i povećava učinkovitost penetracije u pore. Ograničen volumen uskih pora osnovni je faktor koji doprinosi značajnom smanjenju mobilnosti molekula inhibitora, što posljedično dovodi do produženog vremenskog razdoblja u kojem se odvija oslobađanje inhibitora iz pora [192].

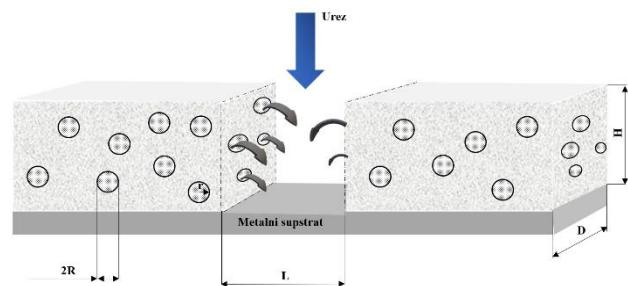
### **4.3 Temeljne odrednice disertacijskog eksperimentalnog rada**

Sveobuhvatna analiza rezultata dosadašnjih istraživačkih aktivnosti, provedenih u domeni samoobnovljivih premaza, okosnica je definiranih ključnih odrednica eksperimentalnog rada provedenog u sklopu disertacije. Eksperiment se u načelu može razdvojiti na dvije velike komponente; razvojnu i ispitnu. Razvojna komponenta obuhvaća odabir aktivne tvari i matrice premaza, tehnološki odabir i provedbu čahurenja, kalkulaciju željenih koncentracija pojedinih faza u kompozitnom sustavu te ugrađivanje čahura u matricu premaza. Potonja, ispitna komponenta obuhvaća odabir metalnog supstrata koji se želi zaštititi od korozije, apliciranje kompozitnog premaza u željenoj debljini te odabir uvjeta izloženosti. Ispitivanje je popraćeno u kontinuumu sofisticiranim mjernim instrumentarijom te složenim analitičkim metodama. Provedeni eksperiment u cijelosti prati konotacija originalnog znanstvenog doprinosa. Aktivnosti su definirane tako da skup dobivenih rezultata u svakom slučaju predstavlja značajan iskorak u smjeru nužnog razumijevanja strukturnih specifičnosti u pogledu daljnjeg razvoja samoobnovljivih organskih premaza za zaštitu od korozije.

### 4.3.1 Odabir inhibitora korozije kao aktivne tvari

U prethodnom tekstu istaknuto je da je osnovna funkcija premaza zaštita supstrata od korozijskih procesa. Samoobnovljivi premaz dizajniran tako da sadržava čahure, odnosno aktivnu tvar čija je osnovna funkcija samo autonomna (mehanička) obnova predodređenog svojstva barijere, posjeduje ograničenja u smislu učinkovitog djelovanja unutar relativno malih površinskih gabarita. Svi slučajevi u kojima se tako predefinjirani premaz ne obnovi u potpunosti nakon oštećenja, dovest će do neučinkovite dugotrajne zaštite. Drugim riječima, djelomična uspostava mehaničkog integriteta premaza nakon oštećenja, rezultirat će tek djelomičnim blokiranjem reakcija koje dovode do pojave korozije. Osim toga, kao što je već i spomenuto, u predmetnim slučajevima postoji mogućnost da elektrolit ostane mehanički „zarobljen“ ispod premaza nakon što se isti obnovi. To će u pravilu svakako rezultirati agresivnim širenjem korozije ispod površine obnovljenog premaza.

Grigoriev [193] je definirao kvantitativnu metodu za procjenu kapaciteta zaštite od korozije primjenom samoobnovljivog premaza, koji sadržava čahure s polimerizirajućom aktivnom tvari za obnovu barijernog učinka. Pod pretpostavkom da samoobnovljivi premaz ima debljinu  $H$ , dubinu  $D$ , diljem koje je inicirano oštećenje



Autor prema [193]

Slika 4-6 Dimenzioniranje samoobnovljivog premaza uslijed mehaničkog oštećenja

pravokutnim urezom širine  $L$ , moguće je kvantificirati osnovne veličine u pogledu pružanja pasivne, odnosno aktivne zaštite (ilustrativno prikazano slikom 4-6). Daljnje pretpostavke podrazumijevaju da su monodisperzne čahure s polimernom ljuskom promjera  $2R$  i radijusa jezgre  $r$ , koja je ispunjena polimerizirajućom aktivnom tvari za obnovu predodređenog svojstva barijere, homogeno raspršene u matrici premaza s volumnim udjelom  $\varphi$ . Kod izračuna volumnog udjela matrice premaza čije naličje graniči s mehanički induciranim urezom (volumno područje u kojem se nalaze mehanički oštećene ljuske čahura), pretpostavljeno je da treća dimenzija, osim debljine i dubine premaza, ne prelazi unutarnji polumjer samih čahura. Sukladno tome, predmetni volumen definiran je sljedećom jednačinom:

$$V_m = 2HDr \quad (6)$$

Volumen svih čahura koje su distribuirane unutar predmetnog volumena matrice definiran je na sljedeći način:

$$V_m^{\check{c}} = 2HDr\varphi \quad (7)$$

Broj čahura koje fizički sudjeluju u procesu samoobnove moguće je odrediti ako se prethodno definirani volumen stavi u odnos s volumenom jedne čahure:

$$N_{\check{c}} = \frac{V_m^{\check{c}}}{V_j^{\check{c}}} = \frac{2HDr\varphi}{\frac{4}{3}\pi R^3} \quad (8)$$

Volumnu količinu aktivne tvari u području oštećenja moguće je odrediti u slučaju ako se broj čahura pomnoži s volumenom aktivne tvari koja se nalazi u jednoj čahuri:

$$V_a^m = \frac{2HDr^4\varphi}{R^3} \quad (9)$$

Postotak oštećene površine koja se može ispuniti aktivnom tvari određena je omjerom volumne količine aktivne tvari i volumenom mehaničkog oštećenja (ureza):

$$\alpha = \frac{V_m^{\check{c}}}{V_u} = \frac{2HDr^4\varphi}{R^3HDL} = \frac{2r^4\varphi}{R^3L} \quad (10)$$

Pod pretpostavkom da je debljina ljuske čahure zanemarljivo mala u odnosu na njen vanjski promjer, tada se može i pretpostaviti da je veličina  $R$  približno jednaka veličini  $r$ , te se prethodna jednadžba može pojednostavniti na sljedeći način:

$$\alpha = 2\frac{R}{L}\varphi \quad (11)$$

Iz definiranih izraza proizlazi relativno očigledan zaključak. Naime, u slučaju da npr. vanjski promjer čahura iznosi 10  $\mu\text{m}$ , da iste imaju vrlo tanku ljusku te da njihov volumni udio u premazu iznosi 10 %, moguće je u potpunosti obnoviti barijeru premda dimenzija koje su manje od 1  $\mu\text{m}$ . S obzirom da se u praksi u životnom vijeku eksploatacije premda očekuju oštećenja koja dimenzijama premašuju 1  $\mu\text{m}$ , učinkovitost takvog sustava u tim slučajevima bila bi u potpunosti neodgovarajuća. Naime, samo djelomično obnavljanje svojstva barijere neće spriječiti daljnje širenje oštećenja uzrokovanog korozijom. Upravo iz tog razloga fokus eksperimentalnog rada stavljen je na učahurivanje inhibitora korozije, koji bi sukladno matematičkim relacijama prikazanim u nastavku trebali pružiti odgovarajuću zaštitu na značajno većim površinama.

Za teoretski izračun učinkovitosti čahura koje kao aktivnu tvar sadržavaju inhibitor korozije, pretpostavljen je sferni oblik čahura čija dimenzija  $R$  iznosi 1  $\mu\text{m}$  (što je deset puta manje nego u prijašnjem, gornje opisanom teoretskom slučaju), koje su inkorporirane u premaz s volumnim udjelom od 5 % (što je dva puta manje nego u prijašnjem slučaju). Za potrebe izračuna korištena je molekulska težina Oxina (inhibitora koji je korišten prilikom izrade eksperimentalnog rada),

koja iznosi 145,16 g/mol te gustoća  $\rho$  koja iznosi 1,034 g/cm<sup>3</sup> [194]. Uzimajući u obzir prije definirane odnose, maksimalnu količinu inhibitora  $\Gamma_{max}$ , koja se može adsorbirati na površinu nastalog oštećenja moguće je izraziti sljedećom jednačinom:

$$\Gamma_{max} = \frac{2HR\rho\varphi}{M_w L} \quad (12)$$

Pod pretpostavkom debljine premaza u iznosu od 100  $\mu\text{m}$  (red veličine koji je korišten u eksperimentalnom radu), izračunato je da  $\Gamma_{max}$  iznosi 0,071/L  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ . Drugim riječima, za nastalo milimetarsko oštećenje, vrijednost koja proizlazi jednaka je više desetaka  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ . To je iznos koji je barem za jedan red veličine veći nego što *Ferreiro* i suradnici [195], odnosno *Wang* i suradnici [196] navode kao uobičajene saturacijske adsorpcijske vrijednosti pojedinih organskih inhibitora. Sukladno tome, u predmetnom slučaju mogla bi se teoretski ostvariti potpuna inhibicija oštećenja čije dimenzije prelaze i 1 cm.

Dodatno, dva parametra koji definiraju mogućnosti inkorporacije čahura u matricu premaza, istovremeno definiraju i ograničenja u smislu volumne količine aktivne tvari u cijelom zaštitnom sustavu. Predmetni volumen usko je povezan s veličinom samih čahura, a da bi se iste disperzirale bez da naruše integritet matrice premaza njihova veličina mora biti nekoliko puta manja od debljine suhog filma apliciranog premaza. Istovremeno, visoki volumni udio čahura u premazu može uzrokovati polidisperzne agregate čahura koji dimenzijama prelaze dimenzije debljine premaza te fizički svojim obujmom izlaze iz gabarita suhog filma. *Behzadnasab* i suradnici [137] koji su kao aktivnu tvar koristili laneno ulje, unutar zaključaka svog istraživanja preporučuju korištenje inhibitora korozije u svrhu postizanja učinkovite zaštite. Naime, novoformirani sloj lanenog ulja pruža samo djelomičnu zaštitu od korozije, i to samo u slučajevima inkorporacije čahura većih dimenzija.

Stoga, uzimajući u obzir navedene činjenice, matematička i fizička ograničenja te ujedno i prednosti aktivnih sustava detaljnije opisanih u poglavlju 3.2, zaključeno je da se istraživačke aktivnosti u sklopu ovog rada trebaju temeljiti na autonomnim čahurama s inhibitorima korozije. Takva aktivna zaštita trebala bi biti učinkovita pri relativno malim koncentracijama inhibitora te rezultirati usporavanjem ili totalnim sprječavanjem korozijskih procesa. Kao aktivne tvari, zbog svojih specifičnosti u pogledu učinkovitosti djelovanja na čelične supstrate i u pogledu utjecaja na okoliš, odabrani su inhibitori korozije 8-hidroksikinolin, cink oleat te 1-hidroksibenzotriazol. Njihove osnovne karakteristike detaljnije su opisane u poglavlju 2.3.



### 4.3.2 Odabir vrste čahura

Pri odabiru pristupa čahurenju u obzir je potrebno uzeti troškovnu, tehnološku i eksploatacijsku dimenziju. Ekstrinzičan pristup temeljen na čahurama izrazito je obećavajući, te je u pogledu tehnološke zrelosti dosegao stupanj potencijalne komercijalizacije. Međutim, široka paleta do sad demonstriranih tehnoloških procesa prvenstveno je ograničena njihovom troškovnom komponentom. Ekonomski gledano, konačan trošak čahure čine inicijalni troškovi potrebnih proizvodnih kemikalija te troškovi proizvodnje koji primjerice uključuju procese sinteze, ispiranja, sušenja, čahurenja aktivne tvari i sl. U tom pogledu anorganske mezoporozne čestice te čahure s polimernom ljuskom prepoznate su kao perspektivne opcije koje ne zahtijevaju značajan broj kompleksnih proizvodnih koraka, a istovremeno se temelje na široko dostupnim i relativno jeftinim komponentama.

Odgovarajuća adhezija između matrice premaza i sintetiziranih čahura jedan je od osnovnih preduvjeta u procesu proizvodnje samoobnovljivih sustava. Dok integracija oksidnih čestica u polimerni premaz može prouzročiti probleme u tom pogledu, površinska svojstva polimernih čahura su takva da omogućuju potpunu kompatibilnost s polimernim matricama. S druge strane, osnovna prednost anorganskih čestica je njihova inertnost, što znači da u kontaktu s agresivnim otapalom neće doći do otapanja ili oštećenja. Drugim riječima, u smislu inertnosti, anorganske čestice kompatibilne su s bilo kojim tipom organskog premaza, uključujući one na bazi otapala. Uvažavajući predmetno svojstvo, jedan od logičnih odabira su i čahure formirane od umreženih polimera. Naime, umreženi polimeri, nakon što se jednom formiraju ne mogu se više otopiti, a ne može se promijeniti ni njihov oblik. Pri sintetiziranju čahura sačinjenih od umreženih polimera, specificiranih dimenzija i strukture, proces formiranja čahura trebao bi se odvijati simultano s reakcijom polimerizacije. Sukladno tome, kao tehnološki proizvodni proces polimernih čahura odabrana je polimerizacija na granici faza, koja ujedno omogućava i neposredno učahurivanje aktivne tvari. Tehnološki izazov polimerizacije na granici faza predstavlja činjenica relativno teške kontrole nad željenom morfologijom čahura. Kao što tvrde *Latnikova* i suradnici [153], morfologija čahura je osnovni faktor koji značajno utječe na oslobađanje učahurene aktivne tvari. Stoga, u sklopu eksperimentalnog rada nužno je postići odgovarajuće morfološke karakteristike, kao jedan od preduvjeta za postizanje učinkovitih autonomnih reakcija.

S obzirom na to da su anorganske oksidne čestice iz troškovnog aspekta izrazito atraktivne, da proizvodni proces nije tehnološki kompliciran, te bez obzira na mogućnost pojave određenih problema prilikom integracije istih u premaz, specificirano je da će se uz polimerne čahure

sintetizirati i ispitati mezoporozne čestice silicijevog dioksida. Usporedba zaštitnih premaza koji sadržavaju polimerne (poliurea) čahure i čahure (čestice) mezoporoznog  $\text{SiO}_2$ , izloženih u istim okolišnim uvjetima, predstavlja izvorni znanstveni doprinos u odnosu na dosadašnje literaturne izvore.

Korištenjem mezoporoznih čestica  $\text{SiO}_2$  kao čahura za inhibitore korozije ostvaruje se niz komparativnih prednosti. Njihova vrlo niska toksičnost, kemijske karakteristike te inertnost prema inhibitorima i matrici premaza, u potpunosti isključuju bilo kakav potencijalni negativni učinak na svojstva samoobnovljivog premaza (uslijed interakcije osnovnih komponenata takvog sustava; matrice premaza, inhibitora i čahure). Zbog mehaničke stabilnosti koju posjeduju i otpornosti na povišene temperature, predmetne čahure zadržavaju integritet pri otežanim okolišnim uvjetima kojima su često izloženi premazi (npr. visoke temperature kod sušenja premaza ili pojave pukotina). Nadalje, kao što je već navedeno u prethodnom poglavlju, takvim čahurama moguće je ostvariti ojačanje same matrice premaza. Osim visoke robusnosti (čvrstoće), tome u prilog ide i činjenica njihove monodisperznosti, čime se značajno ograničava mogućnost aglomeracije, odnosno moguće je ostvariti homogenu distribuciju unutar premaza. Različite dokazane i industrijski široko korištene metode pripreme takvih čestica omogućuju jednostavno podešavanje veličine i morfologije samih čestica, ali i pora. Stoga, uzimajući u obzir dobru kompatibilnost s komponentama premaza i veličinu čestica koja se može lako kontrolirati proizvodnim postupcima, moguće je ostvariti zadovoljavajuću inkorporaciju u različite organske i anorganske premaze debljina većih od 100 nm. Hrapavost površine čestica je značajna što povećava relativnu adheziju istih prema matrici premaza. Kronologija proizvodnog postupka u prvom koraku podrazumijeva sintezu čestica  $\text{SiO}_2$ , a u idućem učahurivanje inhibitora. Kompleksnost poroznog sustava omogućava unos značajnih količina inhibitora (zahvaljujući relativno velikim volumenima pora i površini), te njihovo vrlo dobro skladištenje i zaštitu. Zbog potonjeg svojstva sprječava se spontano propuštanje inhibitora uslijed nepoželjnih interakcija s matricom premaza. Do kontroliranog propuštanja i produljenog vremenskog razdoblja u kojem se ostvaruje propuštanje dolazi u pravilu uslijed odziva na promjene lokalne pH vrijednosti koja je uzrokovana korozijskim reakcijama.

*Borisova* i suradnici [197] definirali su kinetiku oslobađanja inhibitora iz mezoporoznih nanočahura, koje nisu dodatno obvijene polielektrolitnom ili polimernom ljuskom, niti su dodatno funkcionalizirane, te demonstrirali dugotrajnu i učinkovitu inhibiciju, odnosno zaštitu metalnog supstrata od korozije.

Osim vrste čahura, tehnologije njihove pripreme i troškovne komponente, jedan od ključnih utjecajnih faktora je i dimenzija samih čahura. Učinkovitost aktivnog djelovanja proporcionalna je s količinom lokalno prisutne aktivne tvari, a volumen aktivne tvari u pravilu je proporcionalan s dimenzijama čahura. Optimizacija dimenzijske distribucije čahura trebala bi se temeljiti na vrijednosnoj veličini debljine suhog filma premaza za svaki pojedini specifični slučaj. U slučaju nepovoljnog omjera (tanki film premaza i relativno velike dimenzije čahura) doći će do destrukcije pasivnog učinka, odnosno do narušavanja svojstva barijere. Kako se u sklopu eksperimentalnog rada planira aplicirati slojeve debljine suhog filma do oko 100  $\mu\text{m}$ , zaključak je da ravnomjerna raspoređenost čahura sfernog promjera do 5  $\mu\text{m}$  neće narušiti integritet matrice premaza. Dok je sinteza nanočestica  $\text{SiO}_2$  relativno jednostavno ostvariva, sinteza polimernih čahura koje dimenzijski graniče s nano područjem predstavlja tehnološki izazov. Bez obzira na predmetnu činjenicu, postavke eksperimentalnog rada su definirane tako da osim sinteze čestica  $\text{SiO}_2$  dimenzija u rasponu od 50 do 100 nm, uključuju i sintezu čahura s polimernom ljuskom dimenzija u rasponu od 1 do 5  $\mu\text{m}$ . Pretpostavka je da će volumno, količina ućahurenih inhibitora korozije zadovoljavati potrebe u pogledu aktivne reakcije.

#### **4.3.3 Dizajn kompozitnog sustava – odabir matrice premaza i metalnog supstrata**

Strateško opredjeljenje Europske unije u pogledu očuvanja okoliša je neupitno. Osnovni cilj je stvaranje netoksičnog okoliša kroz sustavno uklanjanje onečišćenja zraka, tla i vode [198]. Uvažavajući predmetnu činjenicu, razvoj novih proizvoda trebao bi biti temeljen na okolišno prihvatljivim rješenjima. U tom vidu, unaprjeđenje postojećih vodorazrjedivih premaza (čije su pozitivne karakteristike detaljnije opisane u poglavlju 2.2), logičan je odabir pri dizajniranju samoobnovljivih sustava. Eksperimentalno ispitivanje podrazumijeva jednoslojnu zaštitu metalnog supstrata, a kao premaz odabran je temeljni epoksid na bazi vode, prikladan za zaštitu čeličnih konstrukcija.

Kao metalni supstrat odabran je niskouglični čelik. Zbog specifičnih karakteristika koje posjeduje, niskouglični čelik trenutno je najrasprostranjeniji konstrukcijski materijal. S ciljem postizanja široke potencijalne primjene razvijenih kompozitnih premaza (npr. u energetici, automobilske ili građevinske industriji), nužno je dokazati učinkovitost zaštite od korozije upravo na ovoj vrsti čelika.

Hibridni sustav zaštite koji je razvijen u sklopu eksperimentalnog rada, osim čahura, epoksidne disperzije i poliaminskog adukta, sadržava i različite antikorozijske aditive. Tricinkov bis(ortofosfat), cinkov oksid i cink 5-nitroizoftalat slobodno su raspršeni u matrici

premaza. Navedeni spojevi sadrže atome kisika i dušika, koji na površini niskougljičnog čelika formiraju kovalentne veze te dovode do učinka inhibicije korozije. Osim toga, u prisustvu hidroksilnih iona dolazi do formiranja inhibicijskog cinkovog filma u katodnom području. *Grigoriev* i suradnici [50] tvrde da bi koncentraciju slobodno raspršenih spojeva u mokrom filmu premaza trebalo ograničiti do maksimalno 15 wt. %, kako bi se izbjegla mogućnost negativnog učinka na integritet matrice premaza. S obzirom na to da koncentracija svih aditiva zajednički ne prelazi udio od 10 wt. %, očigledno je da postoji određeni prostor za dodatnu integraciju polimernih odnosno anorganskih čahura. Uvažavajući činjenicu da više prethodno citiranih literaturnih izvora navodi da previsoki udio čahura u premazu može izazvati negativan učinak na integritet cijelog sustava, odlučeno je da se potencijalni pozitivan učinak dokazuje inkorporacijom relativno malih koncentracija čahura. U odrednicama eksperimentalnog rada to znači da ukupni udio čahura u mokrom filmu nije prelazio 3 wt. %, a testirana je i djelotvornost manjih koncentracija.

#### **4.3.4 Ispitna faza – uvjeti izloženosti**

Na koroziju metalnih materijala utječe znatan broj okolišnih čimbenika. U laboratorijskim istraživanjima, gotovo je nemoguće primijeniti jedinstveni test koji uzima u obzir sve faktore koji utječu na otpornost na koroziju. Iz tog razloga, u sklopu eksperimentalnih aktivnosti, ispitni uzorci izloženi su različitim okolišnim uvjetima koji simuliraju različite potencijalne eksploatacijske uvjete. Otpornost premaza ispitana je u slanoj i vlažnoj atmosferi te u slanoj otopini koja simulira morsku vodu.



## 5 Materijali, analitičke metode i uređaji

Eksperimentalne aktivnosti u prvom koraku podrazumijevaju sintezu poliurea (PUa) čahura koje sadržavaju inhibitore 8-hidroksikinolin (oxin) i cink oleat, te mezoporoznih čestica silicijevog dioksida (MSP) koje sadržavaju inhibitore 1-hidroksibenzotriazol (HOBt) i oxin. Provedena je opsežna karakterizacija sintetiziranih čahura, odnosno čestica, pri čemu su određena morfološka svojstva, kemijski sastavi, dimenzijske distribucije i stabilnosti disperzija čahura / čestica, a određena je i količina ućahurenih inhibitora. Sintetizirane čahure / čestice koje sadržavaju inhibitore, disperzirane su u matricu vodorazrjeđivog epoksidnog premaza u različitim koncentracijama te su tako pripremljeni kompozitni premazi nanoseni na supstrat niskougličnog čelika. Određena su fizička svojstva debljine suhog filma i prionjivosti premaza. Uzorci su izloženi različitim korozivnim okruženjima, a primjenom elektrokemijskih ispitnih metoda detektiran je aktivni odziv u smislu ispuštanja i djelovanja inhibitora iz čahura / čestica te je definirana otpornost kompozitnih premaza na koroziju.

### 5.1 Materijali

U pogledu sinteze PUa aktivnih čahura, inhibitor oxin nabavljen je od strane proizvođača Alfa Aesar te je korišten bez daljnjeg pročišćavanja. Cink oleat pripremljen je miješanjem temeljito osušenog cinkovog oksida s oleinskom kiselinom (prethodno zagrijane na 90 °C) u molarnom omjeru 1:2. Cinkov oksid (proizvođača Alfa Aesar) dodavan je u reakcijsku smjesu u relativno malim količinama, uz kontinuirano miješanje pri 150 %/min, kako bi se izbjegla preintenzivna reakcija. Nakon završetka reakcije i hlađenja reakcijske smjese na sobnu temperaturu od (23±2) °C, cinkov oleat pročišćen je rekristalizacijom iz otopine kloroforma. Konačni proizvod je blago žućkaste boje, teksture čvrstog voska s talištem pri 80 °C. Predpolimer poli[(fenil izocijanat)-co-formaldehid], polivinil alkohol (PVA), heksadekan, tetraetilenepentamin (TEPA), etilendiamin (EDA) i metiltetrahidrofuran (MeTHF) i nabavljeni su od strane proizvođača Sigma-Aldrich Corporation te su korišteni bez dodatnih modifikacija.

U pogledu sinteze MS aktivnih čestica, cetrimonijev klorid (CTAC), tetraetil ortosilikat, trietanolamin, etanol, natrijev klorid (NaCl, standardni analitički razred), te inhibitor oxin nabavljeni su od strane proizvođača Sinopharm Chemical Reagent Co., a korišteni su bez dodatnih modifikacija. Inhibitor HOBt nabavljen je od strane proizvođača Aladdin Industrial Corporation.

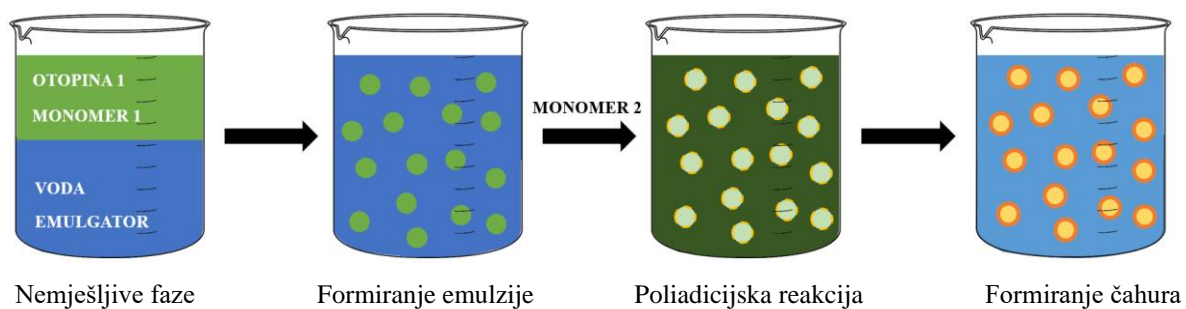
Epoksidni temeljni premaz na bazi vode nabavljen je od strane proizvođača Helios TBLUS, dok su niskougljični čelični supstrati nabavljeni od strane proizvođača Q-Lab Corporation. U procesima sinteze čahura / čestica, korištena je isključivo deionizirana voda.

## **5.2 Sinteza čahura s inhibitorima korozijske**

Inhibitori korozijske učahureni su u dvije vrste čahura. Sinteza PUa čahura provedena je poliadicijom na granici faza [50, 199], dok se za sintezu MS čestica koristila modificirana Stöberova metoda [200, 201].

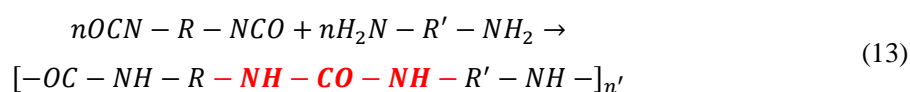
### **5.2.1 Sinteza PUa čahura**

Za sintezu PUa čahura korištena je metoda koja podrazumijeva polimerizacijsku reakciju na granici dviju nemješljivih tekućih faza. Postupak u koracima u prvom redu podrazumijeva pripremu emulzije ulja u vodi, u kojem reaktivni monomer poprima oblik emulzijskih kapljica. Aktivna tvar (u konkretnom slučaju inhibitori korozijske oxin i cink oleat) trebala bi biti pretežito topljiva u disperziranoj fazi, kako bi se naposljetku mogla učahuriti. S ciljem postizanja homogene uljne faze prije emulgacije, u smjesu se dodaje pomoćno otapalo kojim se postiže odgovarajuća mješljivost između aktivne tvari i prepolimera. Neprekidna faza inicijalne emulzije u pravilu mora sadržavati površinsku aktivnu tvar (emulgator) kako bi se osigurala stabilnost barem do idućeg koraka sinteze. Pripremljena emulzija dodaje se u smješljivu otopinu drugog reaktivnog monomera, ili se otopina predmetnog monomera dodaje u inicijalno pripremljenu otopinu. Reaktanti potom dolaze u kontakt na granici dviju tekućih faza te započinje poliadicija na granici faza. Oba reaktanta inicijalno posjeduju različite polarnosti i pretežno su topljivi u jednoj od tekućih faza. Time je ograničena značajnija penetracija u koegzistirajuću fazu što isključuje mogućnost preuranjene međureakcije. U idealnom slučaju, reaktanti bi trebali ostati fazno razdvojeni u tijeku cijelog procesa, a dodirno područje ograničeno isključivo na površinu kapljice emulzije. Ako polimerizacijski produkti nisu topivi niti u kapljicama disperzirane faze, niti u mediju koji ih okružuje, formirat će se čahure s jezgra/ljuska morfološkim karakteristikama. Proces je shematski prikazan slikom 5-1.



Slika 5-1 Shema sinteze PUa čahura postupkom poliadicije na granici faza

Polimerizacijska reakcija koja dovodi do formacije PUa mreže na granici tekućih faza može se opisati shemom u nastavku. PUa veze označene su crvenom bojom.



Sinteza, odnosno proces učahurivanja inhibitora oxina i cink oleata proveden je uz parametre opisane u daljnjem tekstu. Pretpolimer izocijanat pomiješan je sa specifičnim inhibitorom u tekućoj fazi, težinski u omjerima 3:7. Kako bi se osigurala odgovarajuća mješljivost inhibitora i pretpolimera korišteno je i pomoćno otapalo MeTHF. Predmetno otapalo je djelomično topivo u vodi, međutim, istovremeno, topivost korištenih inhibitora u istome je značajna te prelazi 35 wt. %. Korištenjem različitih vrsta pomoćnih otapala (primjerice DPh-a), moguće je utjecati na konačnu koncentraciju inhibitora u čahurama. Osim toga, prije pripreme inicijalne emulzije, u uljnu fazu dodane su i vrlo male količine heksadekana kao hidrofoba. To je nužno kako bi se smanjila ukupna polarnost uljne faze. Uljna faza emulgirana je u 2,5 wt. % vodenoj otopini stabilizatora polivinil alkohola (10 puta većeg volumena). Miješanjem u trajanju od 3 minute, pri 17.000 okretaja u minuti (uređajem proizvođača Ultra-Turrax IKA Werke), postignuta je inicijalna emulzija ulja u vodi. Predmetna emulzija pomiješana je s 25 wt. % vodenom otopinom bifunkcionalnog i pentafunkcionalnog amina. Za to su korišteni EDA i TEPA u težinskom omjeru 1:3. Dobivena smjesa miješana je u vremenskom razdoblju od 15 minuta te je ostavljena u mirovanju u trajanju od 24 sata, kako bi se poliadicijska reakcija u potpunosti završila. U konačnici, čahure su isprane nekoliko puta s MilliQ vodom te osušene pri sobnim okolišnim uvjetima.

### 5.2.2 Sintaza MS čestica

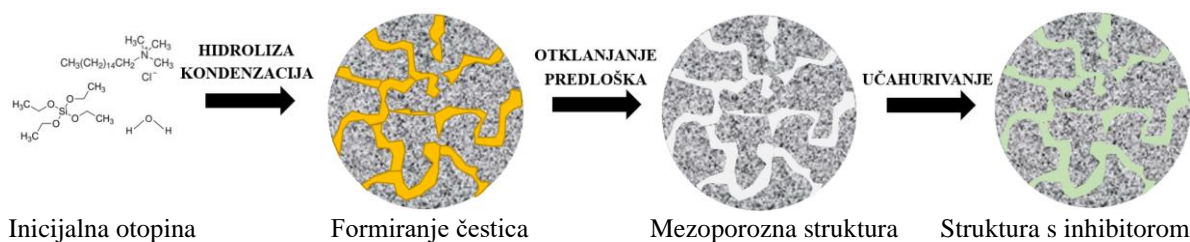
Kod strukturiranja mezoporoznih materijala uobičajeno se koriste amfifilne molekule koje djeluju hidrofilno i hidrofobno, odnosno koje imaju polarne i nepolarne segmente. Tipični predstavnici u tom pogledu su površinski aktivne tvari ili blok polimeri. Takve molekule unutar vodenih sustava tvore supramolekularne strukture ili micelle. Povećanjem koncentracije



amfifilnih molekula postižu se različite strukture micela, odnosno, dolazi do transformacija od primjerice sferične i cilindrične faze do mezofaze. Osim toga, na formaciju micela može se dodatno utjecati temperaturom ili aditivima kao što su protuioni ili alkohol, čime se definira i poroznost silicijeva dioksida. *Stöber* i suradnici [202] razvili su metodu za sintezu sferičnih i monodisperznih SiO<sub>2</sub> čestica. Alkoholnom otopinom silicijevih alkoksida uz prisustvo amonijaka kao katalizatora pripremili su čestice koje dimenzijama variraju od 50 nm do 2 μm. Veličina čestica ovisi o tipu korištenih alkoksida i alkohola. Postupak uključuje dvije reakcije; u prvom koraku prekursor organske silike (tetraetil ortosilikat) sudjeluje u reakciji hidrolize, u kojoj se alkoksidna skupna zamjenjuje hidroksidnom, a potom u reakciji kondenzacije nastaju siloksanske veze uz izdvajanje vode (prikazano reakcijskim shemama (14) i (15)).



Inicijalna otopina amfifilnih molekula (u koju se dodaje prekursor), u konačnici se otklanja kako bi se ostvarila željena mezoporozna struktura. Postupak je grafički prikazan slikom 5-2, te detaljnije opisan u nastavku.



Slika 5-2 Shema sinteze MS čahura

Primjenom modificirane *Stöber*ove metode sintetizirane su MS čestice. U prvom koraku CTAC (1,25 g) je dodan u deioniziranu vodu (37 mL). Uz miješanje u trajanju od 30 minuta pri sobnoj temperaturi došlo je do potpunog otapanja cetrimonijeva klorida. U otopinu su zatim dodani etanol (5 mL) i trietanolamin (2 mL) te je tako pripremljena smjesa intenzivno miješana, također pri sobnoj temperaturi, u trajanju od 10 minuta. Novonastala otopina je u uljnoj kupelji zagrijana na 80 °C, te je uz relativno brzo miješanje dodano još 3 mL tetraetil ortosilikata. Dobivena smjesa je refluksirana pri 80 °C u trajanju od dva sata. Nakon završetka reakcije i ohlađivanja smjese na sobnu temperaturu, nanočestice su odijeljene centrifugiranjem pri 10,000 1/min, u trajanju od pet minuta. U konačnici, nanočestice su sinterirane u visokotemperaturnoj peći pri 550 °C u trajanju od osam sati, što je dovelo do otklanjanja CTAC-a i dobivanja čestica mezoporožne strukture.

Proces ućahurivanja inhibitora korozije u prvoj fazi podrazumijeva disperziju 200 mg MS uestica u otopinu specifićnog inhibitora (15 wt. % oxina ili HOBt-a) i etanola, te miješanje predmetne smjese u trajanju od 10 minuta pri 500 °/min. Dobivena mutna otopina izloženja je vakuumskoj komori (50 mbar) u trajanju od 30 minuta. Isto kao i kod procesa sinteze MS uestica, MS uestice s ućahurenim inhibitorom odijeljene su centrifugiranjem pri 10,000 °/min, u trajanju od pet minuta. U konaćnici, uestice su isprane etanolom kako bi se otklonili površinski ostaci inhibitora, te su naposljetku osušene u sušioniku pri 60 °C. Kako bi se maksimizirala kolićina ućahurenog inhibitora, svi prethodno navedeni koraci ponovljeni su tri puta. S obzirom na to da se radi o zasićenoj otopini inhibitora i etanola, ponovo miješanje s uesticama ne dovodi do znaćajnog otapanja prethodno već ućahurenog inhibitora. To u konaćnici dovodi do povećanja specifićnog težinskog udjela inhibitora u ćahurama.

### 5.3 Ugradnja ćahura i premazivanje uzoraka

Kod pripreme samoobnovljivih kompozitnih premaza korišten je epoksidni temeljni premaz na bazi vode. Radi se o dvokomponentnom premazu na osnovni epoksidne disperzije i poliaminskog adukta koji je prikladan za zaštitu uestiĉnih i pocinćanih površina, aluminija, kao i ostalih obojenih metala. Kao jednoslojni premaz koristi se u sustavima zaštite poljoprivredne i građevinske mehanizacije, pružnih vozila i raznih uestiĉnih konstrukcija, dok je u kombinaciji s odgovarajućim pokrivnim premazom prikladan za izloženost industrijskoj i morskoj atmosferi.

Kao supstrat na koji je nanošen predmetni kompozitni premaz korišten je niskougljićni uestik (Q-Panel ispitni uzorci). Mehanićka svojstva i kemijski sastav korištenog uestika prikazani su tablicom 5-1.

Tablica 5-1 Mehanićka svojstva i kemijski sastav korištenog supstrata

Niskougljićni uestik – Q Panel, Tip R			
<b>ASTM specifikacija materijala</b>	A1008	<b>Tvrdoća [Rockwell B]</b>	50 – 65
<b>ISO specifikacija materijala</b>	3574 Tip CR1	<b>Vlaćna uestvoća [MPa]</b>	310 – 448
<b>Površinska hrapavost, Ra [µm]</b>	0,63 – 1,65	<b>Kemijski sastav</b>	C [%] < 0,15
			Mn [%] < 0,60
			P [%] < 0,03
			S [%] < 0,035
<b>Završna obrada</b>	Dull Mat	<b>Dimenzije [mm]</b>	Širina × duljina Debljina
			76 × 152 0,81 ± 0,05

Čahure koje sadržavaju inhibitore korozije u različitim su omjerima dodavane u komponentu B premaza (otvrdnjivač) uz primjenu umjerenog miješanja, sve dok nije postignuta homogena smjesa. Rezultirajuća homogena smjesa pomiješana je s A komponentom premaza te potom nanosena na metalni supstrat.

Kompozitni premazi nanošeni su na suhe, čiste i odmašćene čelične površine, postupkom zračnog prskanja pod tlakom 3,5 bara uz korištenje mlaznice s otvorom dijametralnog presjeka duljine 2 mm. Nanošenje je provedeno pri sobnoj temperaturi od  $(23\pm 2)$  °C i relativnoj vlažnosti u iznosu od  $(60\pm 5)$  %. Uzorci su sušeni ubrzano, uz režim 30 minutnog odzračivanja te uz 30 minutno sušenje pri temperaturi od 80 °C.

Uzimajući u obzir sadržaj suhe tvari pripremljenog premaza (69 %), računski su određene koncentracije čahura u uzorcima nakon sušenja. Predmetni težinski udjeli čahura i oznake samih uzoraka prikazane su tablicom 5-2.

Tablica 5-2 Težinski udjeli čahura u pripremljenim uzorcima

Grupa uzoraka	Oznaka uzoraka	Vrsta čahure	Inhibitor	Težinski udio čahura u suhom premazu [wt. %]
1.	PO1	PUa	Oxin	0,5
2.	PO2	PUa	Oxin	1,0
3.	PO3	PUa	Oxin	1,6
4.	PZ1	PUa	Cink oleat	0,5
5.	PZ2	PUa	Cink oleat	1,0
6.	PZ3	PUa	Cink oleat	1,6
7.	MO1	MSP	Oxin	0,5
8.	MO2	MSP	Oxin	1,0
9.	MO3	MSP	Oxin	1,6
10.	MH1	MSP	HOBt	0,5
11.	MH2	MSP	HOBt	1,0
12.	MH3	MSP	HOBt	1,6
13.	S0	Bez čahura	Bez inhibitora	0

Prije izlaganja agresivnom korozivnom okruženju, uzorci su kondicionirani na polici pri sobnim uvjetima, odnosno pri temperaturi od  $(23\pm 2)$  °C u ukupnom trajanju od 30 dana, čime se osiguralo potpuno sušenje premaza. Stražnja površina svih uzoraka, zajedno sa rubovima prednje površine zaštićena je prozirnima i vodonepropusnom trakom.

## 5.4 Analitičke metode

Primjenom različitih analitičkih metoda određene su sveobuhvatne informacije o čahurama / česticama, kompozitnim premazima i njihovoj učinkovitosti zaštite u agresivnim korozivnim uvjetima. Struktura ključnih informacija dobivena je temeljem provedenih eksperimentalnih

metoda navedenih u tablici 5-3. Tumačenje informacija provedeno je korištenjem znanstveno istraživačkih metoda deskripcije, kompilacije, analize i sinteze, a osim toga korištene su i komparativna te induktivna metoda.

**Tablica 5-3 Primijenjene analitičke metode i struktura dobivenih informacija**

<b>Analitička metoda</b>	<b>Dobivene informacije</b>
Pretražna elektronska mikroskopija i energijski disperzivna rendgenska spektroskopija	Morfologija i kemijski sastav sintetiziranih čahura / čestica
Dinamičko i elektroforetsko raspršenje svjetlosti	Distribucije veličina čahura / čestica i vrijednosti Zeta potencijala
Dinamička termogravimetrijska analiza	Količina učahurenih inhibitora korozije u čahurama / česticama
Infracrvena spektroskopija Fourierovom transformacijom	Detekcija i identifikacija učahurenih inhibitora korozije u mezoporoznim česticama
Ultraljubičasta vidljiva spektroskopija, Kinetički modeli	Kinetika oslobađanja inhibitora korozije iz čahura / čestica
Adsorpcija dušika, Brunauer-Emmett-Teller metoda, Barrent-Joyner-Halenda model	Karakterizacija mezoporozne strukture – volumen pora i specifična površina čestica
Debljina premaza	Debljina suhog filma kompozitnih premaza
Ubrzana korozijska ispitivanja	Otpornost premaza na koroziju u simuliranim uvjetima slane i vlažne (kondenzacijske) komore
Izloženost 3,5 % otopini NaCl	Otpornost premaza na koroziju u simuliranim uvjetima morske vode
Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	Otpornost premaza na koroziju, učinkovitost i dinamika aktivne zaštite, učinkovitost obnovljivosti
Korozijski potencijal	Učinkovitost i dinamika aktivne zaštite
Ispitivanje prionjivosti premaza	Utjecaj čahura / čestica na adhezivna svojstva premaza
Evaluacija degradacije premaza	Ocjena stupnjeva mjehuranja, hrđanja, raspucavanja i ljuštenja premaza

#### **5.4.1 Pretražna elektronska mikroskopija (SEM, FE-SEM) i energijski disperzivna rendgenska spektroskopija (EDS)**

Morfologija PUa čahura mikro dimenzija određena je nedestruktivnom metodom, koristeći pretražni elektronski mikroskop proizvođača JEOL Ltd., modela JSM-6510. Skeniranje je provedeno primjenom napona ubrzanja od 8 kV. Prethodna priprema uzoraka uključivala je taloženje vodene suspenzije čahura na aluminijskoj podlozi, sušenje te napanje zlatom.

Za određivanje morfoloških svojstava MS čestica korištena je pretražna mikroskopija emisijom elektrona poljem (uređaj proizvođača ZEISS, modela Ultra 55), uz primjenu napona ubrzanja od 5 kV. Uzorci su prethodno pozicionirani na električno vodljivu grafitnu ili bakrenu podlogu te napanjeni kromom u vremenskom trajanju od 180 sekundi, koristeći uređaj SC7620, proizvođača Quorum Technologies.

Mikroanaliza kemijskog sastava uzoraka provedena je koristeći uređaj za energijski disperzivnu rendgensku spektroskopiju, proizvođača JEOL Ltd., modela JSM-6700F.

#### 5.4.2 Dinamičko i elektroforetsko raspršenje svjetlosti (DLS, ELS)

Za određivanje veličine sintetiziranih čahura, odnosno čestica, korištena je tehnika dinamičkog raspršenja svjetlosti. Mjerna tehnika temelji se na određivanju brzine Brownovog gibanja, odnosno koeficijenta translacijske difuzije raspršenih čestica / čahura. Određeni difuzijski koeficijent je u Stokes-Einstein matematičkoj relaciji s hidrodinamičkim promjerom čahura (hipotetskom sferom) povezan na sljedeći način:

$$D_H = \frac{B_k T}{3\pi\eta D} \quad (16)$$

gdje  $B_k$  označava Boltzmannovu konstantu,  $T$  temperaturu,  $\eta$  koeficijent viskoznosti, a  $D$  translacijski koeficijent difuzije [203].

Zeta potencijal je određen temeljem elektroforetskog gibanja nabijenih čestica u uvjetima primijenjenog električnog polja. Elektroforetsko gibanje čestica definirano je sljedećim izrazom:

$$\mu_e = \frac{V}{E} \quad (17)$$

gdje  $V$  označava brzinu čestice [ $\mu\text{m/s}$ ], a  $E$  snagu električnog polja [Volt/cm]. Obje veličine poznatih su iznosa.

Henryova matematička jednadžba opisuje relaciju između elektroforetskog gibanja i Zeta potencijala na sljedeći način:

$$\mu_e = \frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0\zeta f(Ka)}{3\eta} \quad (18)$$

gdje  $\varepsilon_r$  označava dielektričnu konstantu,  $\varepsilon_0$  permitivnost vakuuma,  $\zeta$  Zeta potencijal,  $f(Ka)$  Henryevu funkciju, a  $\eta$  koeficijent viskoznosti pri temperaturi provođenja eksperimenta [204].

Distribucije veličina čestica i vrijednosti Zeta potencijala određene su iz integriranih podataka dobivenih DLS i ELS metodama, koristeći uređaj proizvođača Malvern Instruments, modela Zetasizer Nano ZS. Čahure, odnosno čestice suspendirane su u Milli-Q deioniziranoj vodi, a mjerenje je provedeno pri konstantnoj temperaturi od 25 °C. Za određivanje distribucije veličina korištene su PMMA kivete dimenzija 10 mm × 10 mm × 45 mm, proizvođača Sarstedt

AG & Co. KG. Mjerenja za određivanje Zeta potencijala provedena su u kapilarnoj ćeliji volumena 1 mL (proizvođač Malvern Instruments, model DTS1070). Pretpostavljeno je da su viskoznost i indeks loma disperzije jednaki standardiziranim vrijednostima korištene vode. Korišten je stražnji kut detekcije raspršenja u iznosu od 173°, a dobiveni podaci analizirani su primjenom CONTIN algoritma [205]. Distribucija veličina i vrijednost svake točke Zeta potencijala uprosječeni su temeljem tri uzastopna mjerenja.

### 5.4.3 Dinamička termogravimetrijska analiza (TGA)

Kako bi se odredila količina ućahurenog inhibitora u MS nanočesticama korištena je dinamička termogravimetrijska analiza. Termogravimetrija je metoda kojom se utvrđuje promjena mase tvari u funkciji temperature ili vremena. S obzirom na to da se u predmetnom istraživanju promatrala promjena mase u funkciji temperature, može se reći da se koristila neizotermna, odnosno dinamička termogravimetrija [206]. Za predmetnu analizu korišten je uređaj proizvođača TA Instruments, modela Q500. U dosadašnjim znanstvenim istraživanjima u kontekstu parametrizacije termogravimetrijske analize mezoporoznih nanočestica silicijevog dioksida definirani su osnovni uvjeti ispitivanja. Maksimalna brzina razgradnje ućahurenog inhibitora u pravilu nastupa unutar temperaturnog razmaka između 200 °C i 300 °C [207]. Pri takvim temperaturama ćahura silicijevog dioksida relativno je stabilna te je stoga moguće odrediti gubitak mase punjenih ćahura uslijed potpune razgradnje inhibitora [208]. Osnovni parametri predmetnog istraživanja sukladni su onima koji su definirani u dosadašnjim istraživanjima [209, 210], a prikazani su tablicom 5-4.

Tablica 5-4 Parametri dinamičke termogravimetrijske analize

Parametar	Jedinica	Iznos
Početna temperatura	°C	20
Konačna temperatura	°C	800
Brzina zagrijavanja	°C min <sup>-1</sup>	10
Masa uzorka	mg	~ 10
Strujanje dušika	mL min <sup>-1</sup>	40

Analizom dobivenih rezultata definirane su tzv. termogravimetrijske (TG) krivulje, odnosno derivirane termogravimetrijske (DTG) krivulje, kojima su utvrđene veličine temperature početka razgradnje, temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje te gubitka mase uzorka.

Termogravimetrijska analiza u cilju određivanja količine inhibitora ućahurenih u PUa ćahurama provedena je također u dušičnoj atmosferi, koristeći uređaj Netzsch TG 209F1, uz brzinu zagrijavanja 10 °C min<sup>-1</sup> i konačnu temperaturu zagrijavanja od 600 °C.

#### 5.4.4 Infracrvena spektroskopija Fourierovom transformacijom (FT-IR)

Identifikacija sastavnica MS čestica i MS čestica u koje su ućahureni inhibitori korozije, provedena je analizom spektara infracrvenog zraćenja. Vibracije „istezanja“ i „savijanja“, uzrokovane apsorpcijom energije infracrvenog spektra, očitane su u rasponu valnih duljina od  $1800\text{ cm}^{-1}$  do  $550\text{ cm}^{-1}$  uz rezoluciju od  $2\text{ cm}^{-1}$ . Za to je korišten spektrometar modela Nicolet iS10, proizvođača Thermo Fisher Scientific Inc. Spektroskopija uzoraka („KBr pastila“) je provedena pri sobnoj temperaturi od  $(23\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Izrada pastila podrazumijeva miješanje suhih ćahura u praškastom obliku sa suhim alkalnim halogenidom (kalijevim bromidom, proizvođača Merck KGaA) te primjenu tlačne sile uz pomoć preše.

U pogledu PUa ćahura FT-IR-om je utvrđena uspješnost poliadiacijske reakcije. Zabilježena je vrlo slaba intenzivnost veza pri  $2276\text{ cm}^{-1}$  (frekvencijsko područje specifićno za izocijanatne grupe). To ukazuje na činjenicu gotovo potpune transformacije NCO grupa uslijed reakcije s aminima i urea monomerima.

#### 5.4.5 Ultraljubićasta vidljiva spektroskopija (UV-VIS)

Primjenom UV-VIS spektroskopije određena je vremenska funkcija koncentracije oslobođenog inhibitora korozije iz ćahura u vodenom mediju. Spektar je zabilježen pri sobnoj temperaturi ( $23\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), uz korištenje kvarcnih kiveta duljine 10 mm. Za to je korišten spektrometar modela Varian Cary 50 Conc (proizvođača Varian Inc.) u slučaju PUa ćahura, odnosno modela U-2800 (proizvođača Hitachi High-Tech Corporation) u slučaju MS čestica. Apsorbancija je određena pri valnoj duljini od 305 nm. Kvantitativna determinacija inhibitora korozije Oxina i HOBt-a određena je pomoću Lambert– Beer zakona, kako slijedi:

$$A = \epsilon lc \quad (19)$$

pri ćemu  $A$  oznaćava apsorbciju pri definiranoj valnoj duljini,  $\epsilon$  molarni apsorpcijski koeficijent,  $l$  duljinu puta kroz uzorak, a  $c$  koncentraciju inhibitora korozije u vodenoj otopini. Inhibitor korozije cink oleat je gotovo u potpunosti netopiv u vodenom mediju te nije optićki aktivan u UV-VIS spektralnom rasponu (200 – 800 nm). Stoga, predmetna ispitna metoda nije primjenjiva za uzorke koje sadrže navedeni inhibitor.

S ciljem produbljanja razumijevanja procesa oslobađanja inhibitora korozije iz ćahura, proveden je matematićki opis definiranih koncentracija u funkciji vremena. Eksperimentalno dobiveni rezultati opisani su različitim kinetićkim modelima. Ujedno je i definiran model kinetike koji jasno određuje korelaciju ključnih parametara tijekom procesa oslobađanja

inhibitora. Za definiciju korelacije primijenjeni su kinetički modeli, metodološki koncipirani od strane *Karekar* i suradnika [55] te matematički opisani u nastavku teksta.

Model kinetike nultog reda:

$$Q_t = Q_0 + k_0 t \quad (20)$$

gdje  $Q_t$  označava količinu oslobođenog inhibitora u vremenu  $t$ ,  $Q_0$  inicijalnu količinu inhibitora u otopini (u ovom slučaju jednaka je 0), a  $k_0$  konstantu nultog reda (koncentracija/vrijeme).

Model kinetike prvog reda:

$$\ln\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = -kt \quad (21)$$

gdje  $M_t$  označava koncentraciju inhibitora unutar čahura pri vremenu  $t$ ,  $M_\infty$  inicijalnu koncentraciju inhibitora unutar čahura, a  $k$  konstantu prvog reda (vrijeme<sup>-1</sup>).

Higuchi model:

$$Q_t = K_H t^{1/2} \quad (22)$$

gdje  $Q_t$  označava količinu oslobođenog inhibitora u vremenu  $t$ , a  $K_H$  Higuchijevu konstantu otapanja.

Hixson Crowell model:

$$W_0^{1/3} - W_t^{1/3} = K_s t \quad (23)$$

gdje  $W_t$  označava preostalu količinu inhibitora u čahurama pri vremenu  $t$ ,  $W_0$  inicijalnu količinu inhibitora u čahurama, a  $K_s$  konstantu relacije površine i volumena čahura.

Korsemeier Peppas model:

$$Q_t/Q_0 = k_t t^n \quad (24)$$

gdje  $Q_t$  označava količinu oslobođenog inhibitora u vremenu  $t$ ,  $Q_0$  inicijalnu količinu inhibitora u otopini,  $k_t$  konstantu oslobađanja inhibitora, a  $n$  eksponent oslobađanja.

Hopfenberg model:

$$1 - \left(1 - \frac{Q_t}{Q_\infty}\right)^{1/n} = k_t t \quad (25)$$

gdje  $Q_t$  označava količinu oslobođenog inhibitora u vremenu  $t$ , a  $Q_\infty$  oslobođenu količinu inhibitora nakon neodređenog (beskonačnog) vremena.



### 5.4.6 Adsorpcija dušika

Metoda dušikove adsorpcije primijenjena je kako bi se definirala mezoporozna struktura, volumen pora i specifična površina SiO<sub>2</sub> čestica. Za provođenje analize korišten je automatizirani analizator proizvođača Quantachrome Instruments U.S., modela Autosorb-iQ. Adsorpcijski test proveden je pri temperaturi od 77 K, a uzorci su prethodno desorbirani (otplinjeni) izlaganjem temperaturi od 100 °C u trajanju od 6 sati. Specifična površina uzoraka izračunata je metodom *Brunauer, Emmet i Teller* (BET) [211], temeljem adsorpcijskih podataka očitanih u razdoblju kada je iznos relativnog tlaka ( $p/p_0$ ) bio u rasponu od 0,02 do 0,5. Raspodjela veličina pora izračunata je uz pomoć *Barrett, Joyner i Halenda* (BJH) modela [212], temeljem podataka koji definiraju adsorpcijsku izotermu. Volumen pora izračunat je temeljem adsorpcijskog kapaciteta pri omjeru  $p/p_0$  u iznosu od 0,97.

Osnovna jednadžba za izračun specifične površine mezoporoznih materijala prema BET metodi ima sljedeći oblik:

$$S = \frac{X_m}{M} N A_m \quad (26)$$

gdje  $X_m$  označava masu adsorbata koji tvori monosloj,  $M$  molekularnu masu adsorbata,  $A_m$  površinu jedne molekule adsorbata u formiranom monosloju, a  $N$  Avogadrov broj.

Uvažavajući pretpostavke BET autora, masa adsorbata koji tvori monosloj izračunava se pomoću sljedećeg izraza:

$$\frac{p}{X(p_0 - p)} = \frac{1}{X_m c} + \frac{(c - 1)p}{X_m c p_0} \quad (27)$$

u kojem  $X$  označava masu (volumen) plina adsorbiranom pri relativnom tlaku  $p/p_0$ ,  $p$  ravnotežni tlak plina,  $p_0$  tlak adsorbata, a  $c$  konstantu koja se odnosi na relativni životni vijek molekula u kondenziranom stanju u adsorbiranim slojevima.

Volumen pora, odnosno raspodjela veličina pora pri relativnom tlaku  $p/p_0$ , sukladno BJH modelu definirana je sljedećim izrazom:

$$V_{p/p_0} = \sum_{i=1}^k \Delta V_i (r_i \leq r_c) + \sum_{i=k+1}^n \Delta S_i t_i (r_i > r_c) \quad (28)$$

pri čemu  $V_{p/p_0}$  označava volumen adsorbata [cm<sup>3</sup>/g] pri relativnom tlaku  $p/p_0$ ,  $V$  volumen pora [cm<sup>3</sup>/g],  $S$  specifičnu površinu [m<sup>2</sup>/g],  $t$  debljinu adsorbiranog sloja,  $r$  geometrijski radijus pora definiran Kelvinovom jednadžbom za specifični oblik pore, a  $r_c$  geometrijski radijus pora karakterističan za omjer ravnotežnog tlaka i plina i tlaka adsorbata.

#### **5.4.7 Debljina premaza**

Mjerenje debljine suhog filma premaza provedeno je nerazornom metodom za svaki pojedini uzorak, koristeći specijalizirani elektronički uređaj (proizvođača Elcometer, model 456), sukladno normi HRN EN ISO 2808. S obzirom na to da je ispitni supstrat magnetski materijal, korišten je princip elektromagnetske indukcije, koji se temelji na detekciji privlačnih sila između magnetske metalne podloge i permanentne magnetske sonde mjernog uređaja.

#### **5.4.8 Ubrzana korozivna ispitivanja**

Kako bi se definirala otpornost na koroziju, premazani uzorci podvrgnuti su standardiziranim metodama ubrzanih ispitivanja. Grupe uzoraka izložene su umjetno simuliranim atmosferama slane i vlažne (kondenzacijske) komore.

##### ***5.4.8.1 Ispitivanje u slanoj komori***

Simulacija neutralne slane atmosfere provedena je pomoću slane komore (proizvođača Ascott, modela S450) sukladno normi HRN EN ISO 9227, u ukupnom trajanju od 96 sati. Uzorci su izloženi 5 wt. % otopini NaCl, koja se kontinuirano raspršuje u vidu magle pri temperaturi od  $(35\pm 2)$  °C i relativnoj vlažnosti od 100 %. Vrijednost pH kondenzata koji se stvara na površini uzoraka varira u iznosu od 6,5 do 7,2. Prije ispitivanja, u donjoj polovici svakog uzorka napravljen je horizontalni urez širine u iznosu od 0,2 mm i duljine u iznosu od otprilike 50 mm.

##### ***5.4.8.2 Određivanje otpornosti na vlagu***

Grupa uzoraka izložena je klimatskoj komori sa spremnikom zagrijane vode (proizvođača C&W Specialist Equipment, modela AB6), u ukupnom trajanju od 96 sati. Time su simulirani okolišni uvjeti pri kojima dolazi do kontinuirane kondenzacije vode na površini uzoraka. Ispitivanje je provedeno sukladno normi HRN EN ISO 6270-2, pri temperaturi od  $(40\pm 3)$  °C i relativnoj vlažnosti od 100 %.

#### **5.4.9 Izloženost 3,5 % otopini NaCl**

Otopina 3,5 % NaCl približno simulira salinitet morske vode. Kako bi se definirala otpornost na koroziju u moru, grupa uzoraka kontinuirano je uronjena u predmetnu otopinu. Ispitivanje je provedeno pri sobnoj temperaturi od  $(23\pm 2)$  °C, u ukupnom trajanju od 360 sati. S obzirom na to da se radi o realnim okolišnim uvjetima (okolišna temperatura, atmosferski tlak i salinitet koji približno odgovara morskoj vodi), izloženost uzoraka 3,5 % otopini NaCl ne može se smatrati ubrzanim korozivnim ispitivanjem.

#### 5.4.10 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Korištenjem elektrokemijske impedancijske spektroskopije definirano je ponašanje neoštećenih kompozitnih premaza u agresivnim (korozivnim) uvjetima. Elektrokemijska impedancija odražava sposobnost ispitivanog premaza da se odupre protoku električne struje. Metoda se zasniva na apliciranju pobude u smislu AC potencijala na premazani uzorak te na praćenju strujnog odziva koji prolazi kroz premaz. Signal pobude  $[V(t)]$  je zapravo sinusoidni val koji kao funkcija frekvencije i vremena tvori sljedeći matematički oblik:

$$V(t) = V_0 \sin(\omega t) \quad (29)$$

U predmetnoj jednadžbi  $V_0$  označava amplitudu potencijala, a  $\omega$  radijalnu frekvenciju. Pseudo linearni odziv sustava na signal pobude je oscilirajući strujni signal s faznim pomakom  $[I(t)]$ :

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \Phi) \quad (30)$$

Amplituda strujnog signala u jednadžbi je označena s  $I_0$ , a pomak između dva signala označen je s  $\Phi$ . Izrazom koji je analogni Ohmovom zakonu moguće je odrediti veličinu impedancije, kao funkcije frekvencije i faznog pomaka:

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \Phi)} \quad (31)$$

Impedancija se može prikazati i kao vektor duljine  $|Z|$ , a u numeričkoj analizi definira se kao kompleksni broj koji se sastoji od realne ( $Z'$ ) i imaginarne ( $Z''$ ) komponente:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (32)$$

Pri tome je impedancijski vektor definiran s:

$$Z = Z' + jZ'' \quad (33)$$

Odnos između kompleksne impedancije i faznog kuta može se jasno prikazati fazorskim dijagramom, odnosno definirati sljedećim izrazom:

$$\tan \Phi = \frac{Z''}{Z'} \quad (34)$$

Iz toga slijedi da je impedancija vezana uz veličine faznog kuta, realne i imaginarne impedancije, koje se mogu mjeriti kao funkcije frekvencija u širokom frekvencijskom rasponu od gotovo 10 redova veličine (mHz – MHz).

Eksperimentalno utvrđen impedancijski spektar moguće je grafički prikazati Nyquist-ovim i Bode-ovim dijagramima. Nyquist-ov prikaz podrazumijeva odnos veličina realne ( $Z'$ ) i imaginarne ( $Z''$ ) impedancije, dok se Bode-ov prikaz odnosi na fazni kut  $\Phi$  i logaritam apsolutne vrijednosti impedancije  $|Z|$ , kao funkcije frekvencija narinutog potencijala. Iz Bode-ovog prikaza lako su uočljive minimalne i maksimalne vrijednosti veličine faznog kuta, odnosno jasno su vidljive pozicije vremenskih konstanti u odnosu na aplicirane frekvencije. Predmetne informacije ovise prvenstveno o eksperimentalnim uvjetima, te su značajan pokazatelj svojstava sustava u trenutku snimanja spektra [213].

Provođenje eksperimentalnih EIS mjerenja započelo je 30 dana nakon apliciranja kompozitnih premaza na uzorke niskougljičnog čelika. U međurazdoblju, uzorci su kondicionirani pri sobnim okolišnim uvjetima, čime je omogućeno potpuno sušenje premaza. Ispitna ćelija (proizvođača Ametek SI) dizajnirana je sukladno EN ISO 16773 normi. U slučajevima provođenja mjerenja na uzorcima koji su izloženi uvjetima slane i vlažne komore, kao referentna i kao protuelektroda korištena je superlegura naziva Hastelloy C276 (poznatog potencijala u iznosu od +0,223 V u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu). Mjerenja na uzorcima koji su kontinuirano izloženi uvjetima 3,5 % NaCl otopine provedena su koristeći zasićenu kalomel referentnu elektrodu (+0,242 V u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu), te grafitnu protuelektrodu. Kompozitni premaz uklonjen je na rubovima svih uzoraka, kako bi se metalni supstrat (koji predstavlja radnu elektrodu) priključio na potencijostat. Uzorci su izloženi specifičnom elektrolitu duž cijele unutarnje površine ispitne ćelije, koja iznosi 31,65 cm<sup>2</sup>. Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi od (23±2) °C, a kao elektrolit korištene su 3,5 % NaCl otopina (u slučaju uzoraka koji su kontinuirano izloženi istoj otopini), 5 % NaCl otopina (u slučaju uzoraka izloženih slanoj komori), te destilirana voda (u slučaju uzoraka izloženih vlažnoj komori). Impedancijski spektar bilježen je pri potencijalu otvorenog kruga koristeći uređaj potencijostat VersaSTAT 3 (proizvođača Ametek SI), uz primjenu odgovarajućeg VersaStudio programskog paketa. Amplituda sinusoidnog naponskog signala iznosila je 10 mV, a detekcija strujnog odziva izvršena je u frekvencijskom rasponu od 100 kHz do 100 mHz. Matematičko modeliranje, odnosno usklađivanje izmjerenih vrijednosti s elementima modela ekvivalentnih krugova provedeno je uz pomoć ZSimpWin programskog alata.

#### 5.4.11 Korozijski potencijal

Sukladno teorijskim načelima, tijekom korozijskog procesa u kojemu sudjeluje metal, odvijaju se elektrokemijske redukcijско-oksidacijske reakcije. Elektrokemijska reakcija opisuje se na sljedeći način:



pri čemu u procesu oksidacije atom metala  $M$ , otpuštajući elektron, prelazi u ion metala, dok se s druge strane elektroni vezuju za ionske vrste u otopini, odnosno dolazi do procesa redukcije (depozicije metala). Korozijski potencijal, tj. potencijal otvorenog strujnog kruga očitava se pri stanju u kojem je brzina oksidacijskog (anodnog) procesa, jednaka brzini redukcijskog (katodnog) procesa [214].

Za mjerenje korozijskog potencijala korištena je identična aparatura i eksperimentalni postav prethodno namijenjen EIS mjerenju. Razlika potencijala između referentne i radne elektrode u uvjetima otvorenog strujnog kruga bilježena je kontinuirano kao funkcija vremena. Očitavanju specifične vrijednosti za svaki pojedini uzorak prethodila je stabilizacija sustava u trajanju od 1.000 sekundi.

#### 5.4.12 Ispitivanje prionjivosti premaza

Ispitivanje prionjivosti premaza provedeno je destruktivnim metodama, prije i nakon izloženosti grupa uzoraka agresivnom okolišu.

Hidraulični tester s digitalnim očitanjem (proizvođača Elcometer, model 108/2) korišten je u vlačnoj metodi, sukladno HRN EN ISO 4624 normi. Valjak ravne dodirne površine promjera 20 mm zalijepljen je na površinu premaza cijanoakrilatnim ljepilom (3M™ Scotch-Weld™, MC 1500). Očitana je sila potrebna za odvajanje premaza od metalnog supstrata.

Ispitivanje zarezivanjem mrežice provedeno je sukladno normi HRN EN ISO 2409, koristeći standardizirani etalon proizvođača Zehntner, modela ZMG 2151.

#### 5.4.13 Evaluacija degradacije premaza

Procjena propadanja premaza provedena je uzimajući u obzir količinu i veličinu nastalih grešaka te intenzivnosti jednoličnih promjena izgleda. Ocjena stupnjeva mjehuranja, hrđanja, raspucavanja i ljuštenja provedena je sukladno normi HRN EN ISO 4628.

# 6 Rezultati eksperimentalnog rada i diskusija

Temeljem metodološkog pristupa opisanog u prethodnom poglavlju, proveden je sveobuhvatni prikaz te interpretacija dobivenih ključnih informacija i rezultata. Interpretacija značajnih spoznaja strukturirana je na način da zorno prikazuje i opisuje primjenjivost korištenih materijala i tehnoloških postupaka za učajurivanje specifičnih inhibitora korozije, te implikacije ugradnje čahura u premaze u pogledu utjecaja na fizikalna svojstva i otpornost na koroziju u različitim okolišnim uvjetima. Provedena je detaljna karakterizacija čahura u smislu određivanja fizikalnih, kemijskih i tehnoloških vrijednosti. Definirana je učinkovitost razvijenih kompozitnih premaza, pri čemu su jasno istaknuti ključni faktori koji su doveli do poboljšanja ili narušavanja određenih svojstava. Poseban naglasak stavljen je na usporedbu različitih grupa uzoraka od kojih svaka posjeduje sebi svojstvene značajke. Specifičnosti u vidu različitih vrsta čahura, inhibitora korozije i koncentracija ugrađenih čahura u premaz, predstavljaju ključne, a ujedno i prioritetne faktore kojima je moguće utjecati na učinkovitost samoobnovljivosti, odnosno učinkovitost zaštite od korozije u okolišnim uvjetima poznatih karakteristika.

## 6.1 Karakterizacija čahura

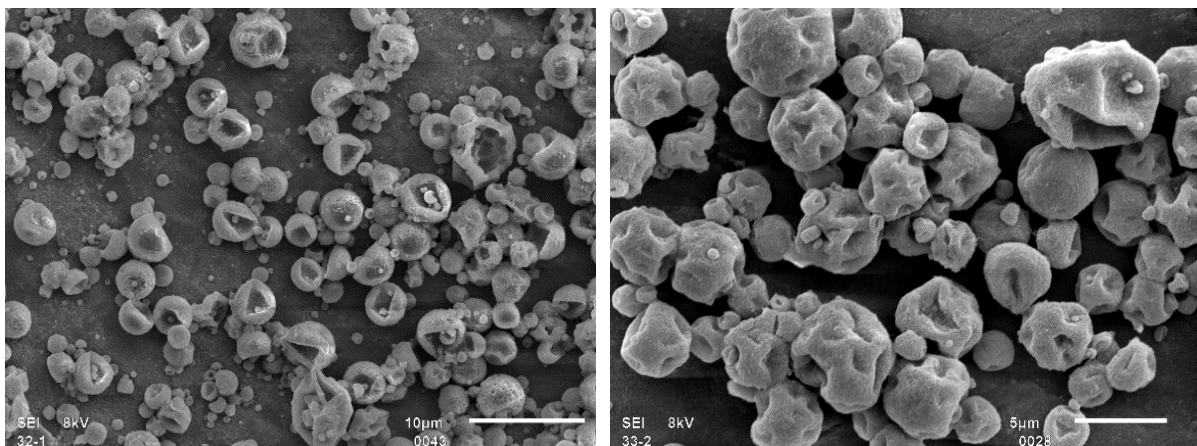
Primjenom metodološkog koncepta opisanog u prethodnom poglavlju, uspješno je provedena sinteza PUa čahura koje sadržavaju inhibitore oxin i cink oleat, te MS čestica koje sadržavaju inhibitore HOBt i oxin. U svrhu određivanja i razumijevanja svojstvenih vrijednosti čahura, provedena je sveobuhvatna karakterizacija. Pri tome su određena morfološka svojstva, kemijski sastav, distribucije veličine čahura / čestica, vrijednosti Zeta potencijala te količine učajurenih inhibitora korozije. Osim toga, provedena je i identifikacija učajurenih inhibitora u mezoporoznim česticama te karakterizacija mezoporozne strukture u smislu određivanja volumena pora i specifične površine čestica.

### 6.1.1 Morfološka svojstva čahura

Temeljem rezultata ostvarenih pretražnom elektronskom mikroskopijom, provedena je kvalitativna analiza PUa čahura i MS čestica. Određen je oblik čahura, odnosno čestica i okvirni dimenzijski raspon, a definirane su i topografske karakteristike.

#### 6.1.1.1 Svojstva PUa čahura

Oblik PUa čahura može se okarakterizirati kao sferičan, s površinskim naborima i konkavnostima, odnosno udubljenjima (prikazano slikom 6-1). Pojava relativno malih konkavnih nepravilnosti može se djelomično pripisati koliziji čestica u tijeku inicijalne faze polimerizacijske reakcije, kada su ljuske čestica još uvijek mekane. Površinski nabori, koji kod nekih čahura graniče s potpunim kolapsom ljuske, mogu biti i posljedica nastalih uvjeta vakuuma tijekom snimanja SEM-om, pri čemu može doći do selektivnog odjeljivanja otopine. Takvu hipotezu u svom istraživanju uveli su *Latnikova* i suradnici [153], a osim toga isti autori navode da je jedan od mogućih razloga predmetne pojave i djelomično uklanjanje tekućeg sadržaja iz čahura prilikom njihovog ispiranja u konačnoj fazi sinteze. Eksperimentalno istraživanje provedeno u sklopu ove disertacijske radnje u potpunosti isključuje mogućnost utjecaja vakuuma ili ispiranja na pojavu nabora. Naime, primjenom optičke mikroskopije predmetne nepravilnosti već su utvrđene u fazi koja prethodi ispiranju i sušenju čahura. To znači da je za pojavu hrapavosti površine nekih čahura zaslužna i intrinzična interakcija na relaciji polimera i otopine. Osnovna je pretpostavka da je do neujednačenog oblika čahura došlo uslijed neujednačene kompresije ili skupljanja polimera tijekom umrežavanja ili zbog lokalnih fluktuacija međufazne napetosti na površini polu tekućih ljuska čahura.

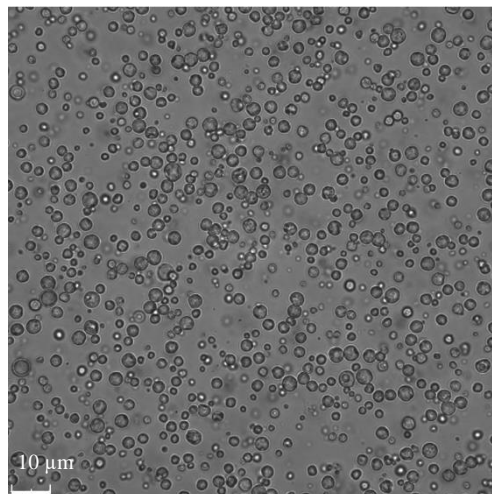


PUa čahure s učahurenim oxin inhibitorom

PUa čahure s učahurenim cink oleat inhibitorom

Slika 6-1 SEM snimke PUa čahura s učahurenim inhibitorima korozije

U načelu, morfologija PUa čahura ovisna je o polarnim razlikama inicijalnih komponenata i produkata polimernih reakcija. Primjenom Hansen parametara topljivosti (HSP) [215] moguće je unaprijed kvantitativno definirati očekivanu morfološku strukturu te predvidjeti hoće li se u konačnici formirati čahure s jezgra/ljuska ili kompaktnim karakteristikama. HSP vrijednosti koje uključuju komponente disperzije, polarnosti i vodikovih veza, kvantificirane su u HSP katalogu zasebno za svako pojedino otapalo. U slučaju da je topljivost polimera u specifičnom otapalu značajna, doći će do pojave u kojoj polimer u potpunosti apsorbira sadržaj iz čahura. Pri tome će se korištena otopina homogeno distribuirati kroz polimernu matricu te će se formirati tzv. kompaktna struktura. S obzirom na to da su numeričke HSP vrijednosti otapala korištenog u eksperimentalnom radu niže od graničnih, na kojima nastupa kompaktna formacija (kvantificirano u [169]), može se prejudicirati formacija čahura s jezgra/ljuska strukturom. Predmetna teorija potvrđena je i vizualnim opažanjem prilikom analize SEM snimka. Naime, neujednačena značajnija udubljenja na pojedinim čahurama te šuplja unutrašnjost oštećenih čahura očigledno dokazuju da se radi o strukturi jezgra/ljuska. Optičkom mikrosnimkom (prikazano slikom 6-2) potvrđena je monodisperznost PUa čahura. Jasno je vidljivo da su čahure u pravilu sfernog oblika, dimenzija unutar ciljanih 5  $\mu\text{m}$ .



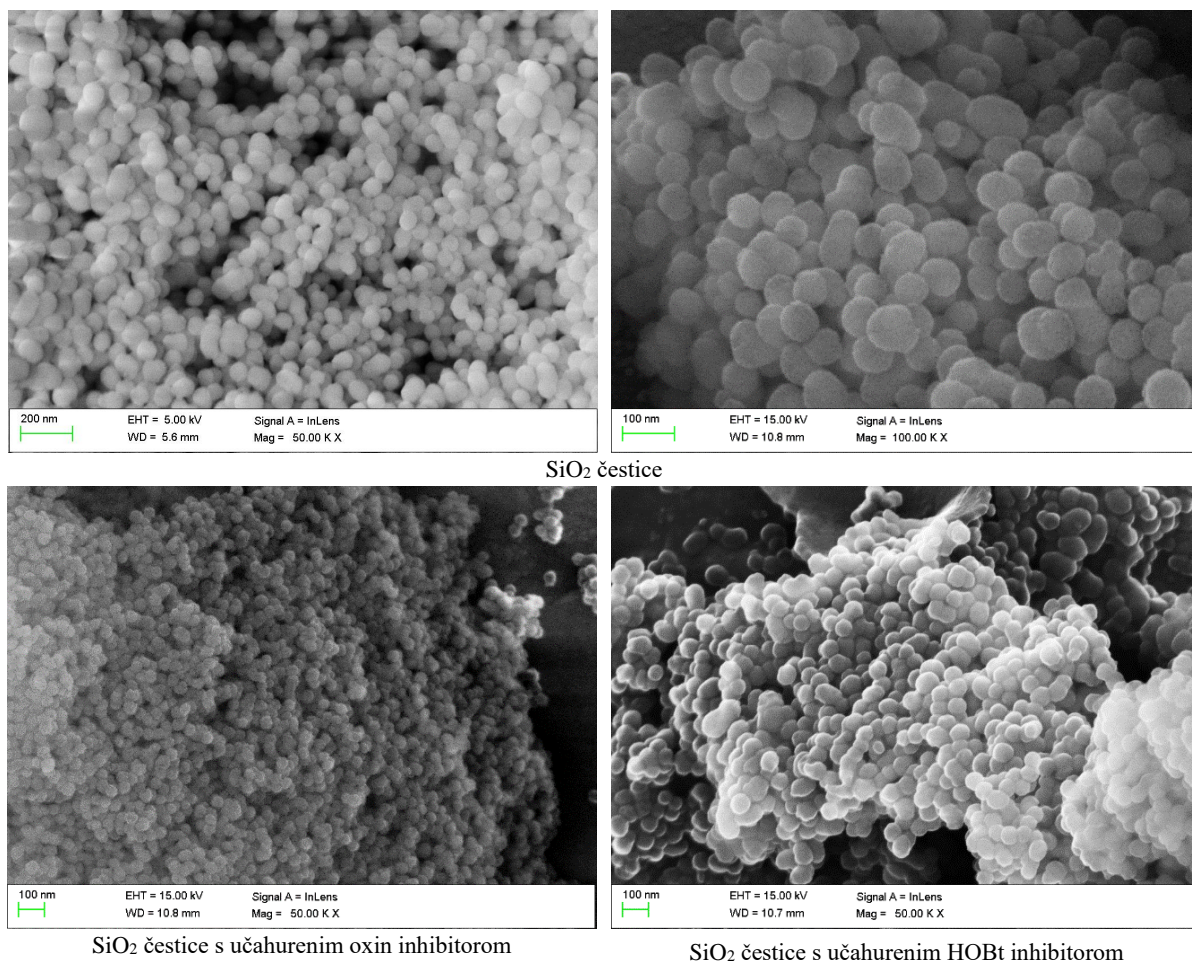
Slika 6-2 Optička mikrosnimka PUa – cink oleat čahura

#### 6.1.1.2 Svojstva MS čestica

U morfološkom vidu, MS čestice sferičnog su homogenog oblika s relativno grubim površinama. S obzirom na to da su čestice u sklopu sinteze podvrgnute procesima centrifugiranja i ispiranja, zadržani sferični oblik kod većine čestica sugerira vrlo dobru strukturnu stabilnost. Očigledan je dimenzijski raspon do ciljanih 100 nm (prikazano slikom 6-3), što je vrlo pogodno u pogledu inkorporacije u premaze debljine suhog filma reda veličine od nekoliko desetaka mikrometara. Elektronskom mikroskopijom potvrđena je monodisperznost predmetnih čestica. SEM snimke u pojedinim slučajevima otkrivaju sraslost, odnosno međusobnu vezanost dviju ili više čestica. Do predmetne pojave vjerojatno je došlo uslijed procesa sinteriranja, odnosno uslijed zagrijavanja s ciljem dobivanja sitnozrnate čvrste porozne mase, ili tijekom emulgacije u procesu sinteze čestica. U potonjem slučaju, prekursor organske silike u neprekidnoj fazi vode/etanola tvori kapljice koje se nastoje sjediniti te tako

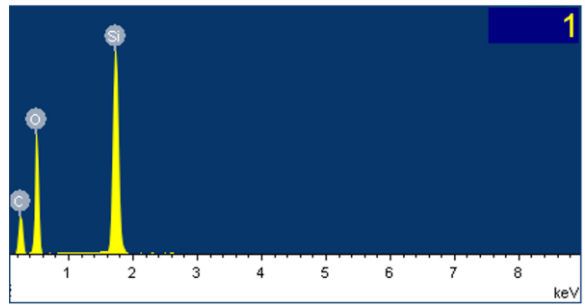
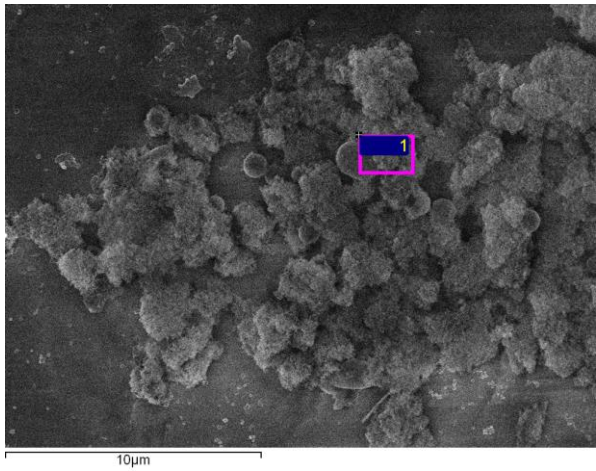


posljedično dolazi do formacije čestica koje se prijanjaju jedna uz drugu. Veze među česticama su slabe te se iste relativno lako lome, što je i činjenično utvrđeno identifikacijom odvojenih čestica neravnomjernih sferičnih karakteristika. Sferični oblik i karakteristične dimenzije čestica zadržani su i nakon procesa učahurivanja inhibitora korozije te procesa ispiranja. Kao što je vidljivo, učahurivanje inhibitora nije moguće razaznati na rezolucijskoj razini SEM snimaka, već je potrebno primijeniti druge tehnike za karakterizaciju. Konkretno, uspješnost navedenog procesa utvrđena je primjenom EDS-a, TGA-e te FT-IR-a.



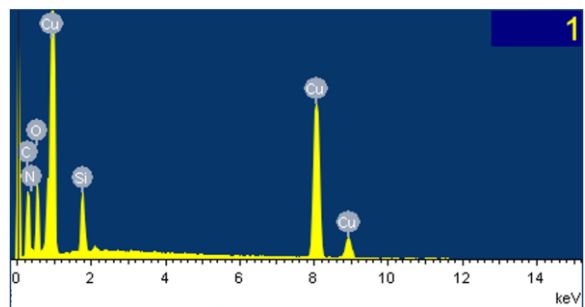
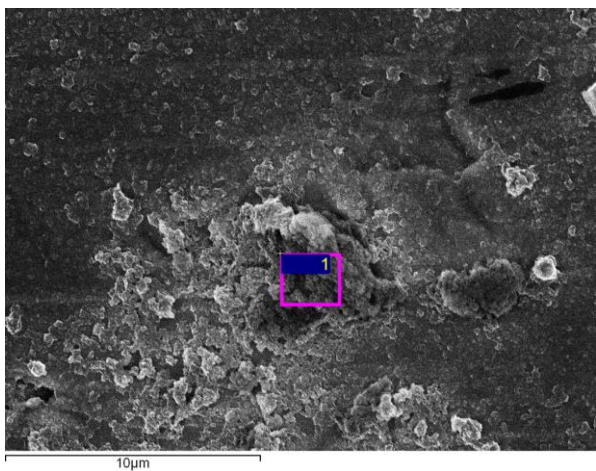
**Slika 6-3 SEM snimke MS čestica**

Mikroskopska mapa zastupljenosti pojedinačnih kemijskih elemenata u MS česticama i MS česticama s učahurenim inhibitorima korozije prikazana je slikom 6-4. EDS spektar MS čestica potvrđuje da je produkt sinteze silicijev dioksid. Čestice su uglavnom sastavljene od silicija i kisika (pri čemu je udio kisika značajniji). Mikroanalizom je utvrđen i relativno mali udio ugljika. Prisutnost ugljika pripisuje se vodljivoj grafitnoj podlozi na koju su pozicionirani uzorci.



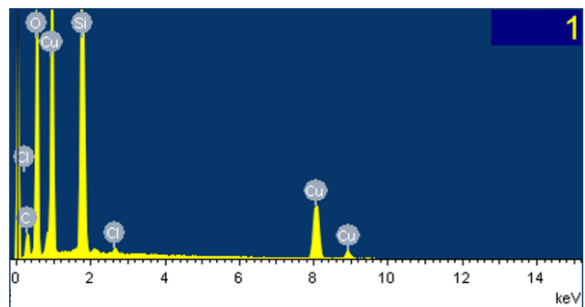
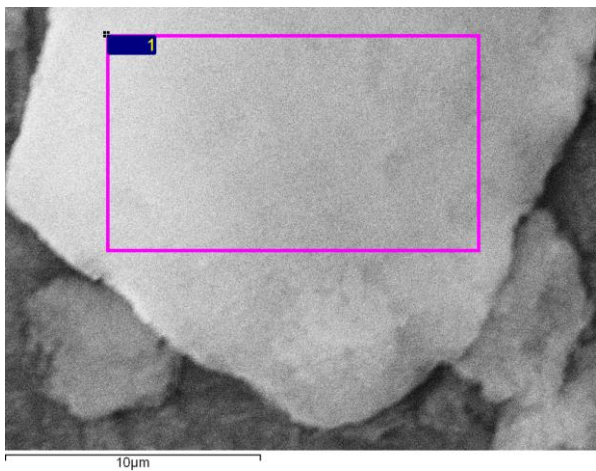
Element	Maseni udio, %	Atomski udio, %
C	6,47	9,74
O	61,80	69,83
Si	31,73	20,42

SiO<sub>2</sub> čestice



Element	Maseni udio, %	Atomski udio, %
C	3,52	10,37
N	4,40	11,10
O	14,13	31,26
Si	5,49	6,91
Cu	72,46	40,35

SiO<sub>2</sub> čestice s učahurenim HOBt inhibitorom



Element	Maseni udio, %	Atomski udio, %
C	1,55	2,99
O	44,87	65,00
Si	26,84	22,15
Cl	0,36	0,24
Cu	26,38	9,62

SiO<sub>2</sub> čestice s učahurenim oxin inhibitorom

Slika 6-4 Elektronske mikrofotografije, EDS spektri i rezultati kemijske mikroanalize MS čestica i MS čestica s učahurenim inhibitorima korozije

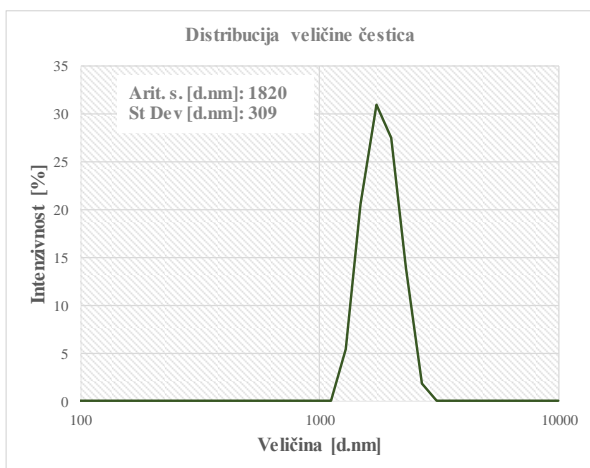
EDS spektar MS čestica s učahurenim inhibitorima potvrđuje uspješnost postupka učahurivanja. Naime, kemijska analiza osim silicija i kisika otkriva i prisutnost dušika i ugljika kod uzorka koji sadržava HOBt, odnosno ugljika kod uzorka koji sadržava oxin. Kako je kod predmetne analize korištena vodljiva bakrena podloga, utvrđeni elementi pripisuju se molekulama učahurenih inhibitora. Osim bakra, koji se pripisuje vodljivoj bakrenoj podlozi, ustanovljen je i vrlo mali udio klora, koji se pripisuje zaostacima CTAC-a korištenog prilikom sinteze čahura.

### **6.1.2 Distribucija veličine čestica i Zeta potencijala**

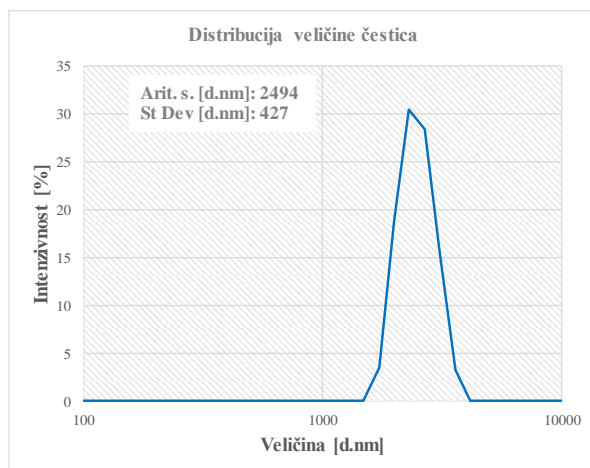
DLS i ELS metodama definirane su vrijednosti veličine sintetiziranih čahura, odnosno čestica te njihovog Zeta potencijala. Utvrđena je korelacija u odnosu na vizualna opažanja ostvarena SEM metodom.

#### **6.1.2.1 PUA čahure**

Distribucija veličine PUA čahura s učahurenim inhibitorima korozije prikazana je slikom 6-5. Obje distribucije posjeduju monomodalni karakter, pri čemu aritmetička sredina hidrodinamičkog promjera čahura koje sadrže oxin iznosi 1,8  $\mu\text{m}$ , dok predmetna veličina kod čahura koje sadrže cink oleat iznosi 2,5  $\mu\text{m}$ . Izmjerene veličine u potpunosti su u korelaciji s rezultatima vizualne SEM analize. Polidisperzni indeksi (bezdimenzijske mjere distribucije veličina) u iznosima od 0,20 (za čahure s oxinom) i 0,26 (za čahure s cink oleatom) pokazatelj su relativno malog rasipanja vrijednosti veličina čahura. Dijametralna veličina za čahure s oxinom ni u jednom slučaju ne prelazi vrijednost od 2,7  $\mu\text{m}$ , a za čahure s cink oleatom vrijednost od 3,6  $\mu\text{m}$ . Postignute mikro veličine trebale bi omogućiti homogeno uključivanje čahura u matrice premaza debljine suhog filma od nekoliko mikrometara, pri čemu ne bi trebalo doći do narušavanja integriteta premaza čak i u slučajevima potencijalno mogućih manjih aglomerata čahura. To potvrđuje da je primjena disperznog rotorskog instrumenta, s temeljnom radnom postavkom od 17.000 okretaja u minuti, opravdana u procesu pripreme inicijalne emulzije ulja u vodi. Naime, iako je primjenom alternativnih metoda u tom vidu (npr. visokotlačnog homogenizatora ili ultrazvuka) moguće postići ciljani skup veličina čahura s izrazito malim modalnim rasipanjem, takvi pristupi mogu dovesti do određenih nepoželjnih pojava. U prijašnjim znanstvenim istraživanjima zabilježeno je da uslijed primjene predmetnih metoda dolazi do intenzivnog energijskog oslobađanja, koja zatim u kombinaciji s reaktivnim prepolimerom dovodi do preuranjenih reakcija kao što je primjerice sonoliza vode, odnosno formacija hidroksilnih radikala i vodika [50].



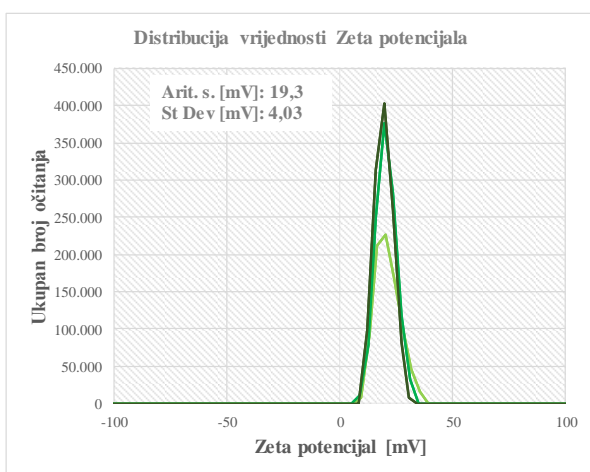
PUa čahure s učahurenim oxin inhibitorom



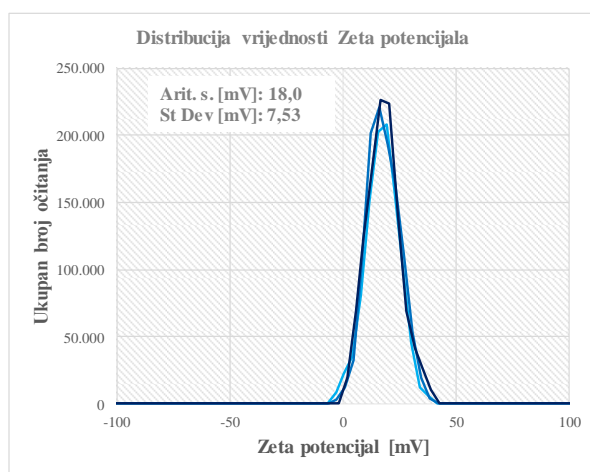
PUa čahure s učahurenim cink oleat inhibitorom

**Slika 6-5 Distribucija veličine PUa čahura s učahurenim inhibitorima korozije**

Visoki konverzijski stupanj izocijanatnih grupa uslijed sinteze PUa čahura potvrđen je rezultatima Zeta potencijal mjerenja (prikazano slikom 6-6). Zabilježene vrijednosti uslijed tri uzastopna mjerenja za čahure s oxinom kreću se u rasponu od +9,2 mV do +35,3 mV s aritmetičkom sredinom od +19,3 mV. Rasipanje (standardna devijacija) je relativno malo te iznosi 4,03 mV. Zeta potencijal za čahure s cink oleatom kreće se u rasponu od -3,15 mV do +39,1 mV, pri čemu aritmetička sredina iznosi +18 mV, a rasipanje (standardna devijacija) 7,53 mV. Pozitivni naboj čahura pripisuje se pozitivnom naboju amidnih površinskih grupa koje se pojavljuju uslijed poliadiacijske reakcije u procesu sinteze. Izmjerene veličine osnovni su pokazatelj relativno dobre koloidne stabilnosti sintetiziranih čahura. Može se zaključiti da čahure imaju relativno slabu aglomeracijsku tendenciju, za što su prije svega zaslužne elektrostatičke repulzivne sile. Vrlo malo rasipanje zabilježenih vrijednosti za čahure koje sadrže oxin pokazatelj su manje kvantitativne razine sraslosti čahura, odnosno manje razine pojave aglomerata.



PUa čahure s učahurenim oxin inhibitorom

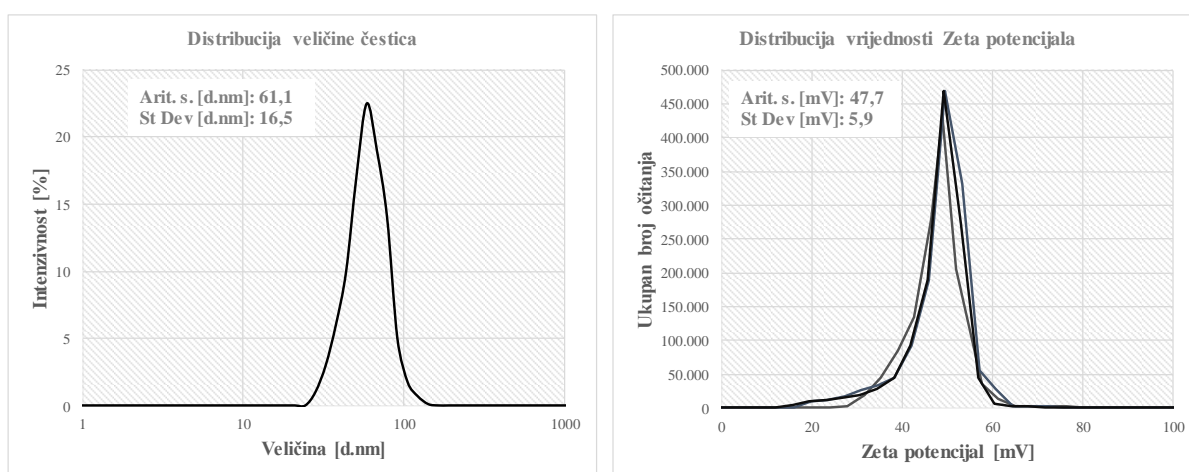


PUa čahure s učahurenim cink oleat inhibitorom

**Slika 6-6 Distribucija vrijednosti Zeta potencijala PUa čahura s učahurenim inhibitorima korozije**

### 6.1.2.2 MS čestice

Izmjerene vrijednosti Zeta potencijala MS čestica kreću se u rasponu od +15,8 do +80,1 mV, s aritmetičkom sredinom od +47,7 mV. Rasipanje rezultata (standardna devijacija) relativno je malo te iznosi 5,9 mV (distribucija prikazana slikom 6-7). Prosječna visoka vrijednost Zeta potencijala pokazatelj je izrazite koloidne stabilnosti čestica, odnosno dokaz postojanja vrlo jakih elektrostatičkih repulzivnih sila među sintetiziranim česticama. Sukladno tome, sa sigurnošću se može ustvrditi da je aglomeracijska tendencija čestica vrlo mala. Zabilježeni pozitivan naboj može se pripisati ostacima molekula cetrimonijevog klorida koje se uslijed elektrostatičkih sila nakupljaju na površini organske silike. Negativno nabijene površine silika čestica privlače pozitivno nabijene molekule kationskog surfaktanta CTAC-a te posljedično dolazi do formiranja pozitivno nabijenog sloja (ili slojeva) na površinama čestica.

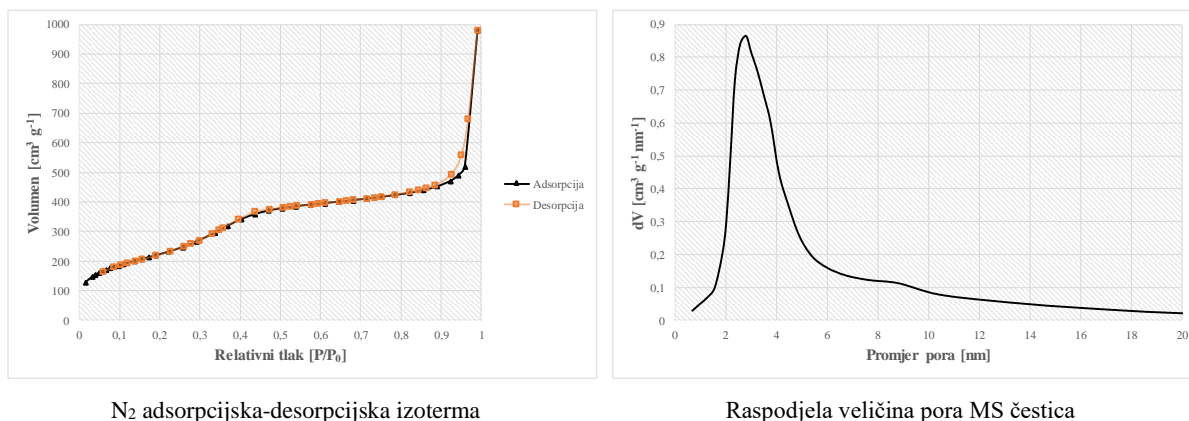


Slika 6-7 Distribucija veličine čestica i vrijednosti Zeta potencijala MS čestica

Distribucija veličine čestica je monomodalna, pri čemu hidrodinamički promjer iznosi 61,1 nm (aritmetička sredina izmjerenih vrijednosti ponderiranih po intenzitetu). Rasipanje (standardna devijacija) iznosi 16,5 nm, a zabilježene vrijednosti kreću se u rasponu u 24,4 do 142 nm (prikazano slikom 6-7). Izmjerene vrijednosti u potpunosti koreliraju s vizualnim rezultatima SEM analize. Relativno malo rasipanje osnovni je pokazatelj kvantitativno male razine aglomeriranih čestica, što je u sukladnosti s izmjerenim vrijednostima Zeta potencijala. Iz dimenzijske perspektive, čak i u eventualnim slučajevima aglomeracije čestica najvećih dimenzija, homogeno uključivanje istih u matrice premaza debljine suhog filma od nekoliko mikrometara ne bi trebalo rezultirati narušavanjem integriteta premaza. Pogodne dijametralne veličine MS čestica pokazatelj su dobrog omjera i vrste korištenih komponenata u procesu sinteze.

### 6.1.3 Karakterizacija mezoporozne strukture čestica SiO<sub>2</sub>

Poroznost MS čestica potvrđena je i određena pomoću N<sub>2</sub> adsorpcijskih mjerenja. Adsorpcijsko-desorpcijsko ponašanje dušika u MS česticama rezultiralo je izotermom Tipa IV sukladno *Brunaueru* [216]. Predmetnu izotermu karakterizira dvostruka krivulja histereze koja je karakteristična za mezoporozne strukture. Monosloj na adsorbensu stvara se pri vrlo niskom relativnom tlaku. Stvaranje daljnjih slojeva intenzivno je u području relativnog tlaka  $P/P_0 = 0,3 \sim 0,5$ , što ukazuje na kapilarnu kondenzaciju adsorbata (dušika) u porama adsorbensa (MS čestica). Druga krivulja histereze uočljiva je u području relativnog tlaka iznad 0,9. Predmetni adsorbirani volumen pripisuje se blokiranim porama od strane čestica nano dimenzija, ili efektu kavitacije. Kako molekule plina osim što adsorbiraju, u relativno malim porama i kondenziraju (manji volumen pora rezultirat će intenzivnijom kondenzacijom), određivanjem volumena adsorbiranog i desorbiranog plina moguće je definirati razliku između stvarne adsorpcije i kapilarne kondenzacije. Karakteristične krivulje (prikazane slikom 6-8), formirane su iz razloga što je desorpcijski tlak konstantno manji u odnosu na apsorpcijski, uslijed pojave učinka kapilarne kondenzacije mezopora.



N<sub>2</sub> adsorpcijska-desorpcijska izoterma

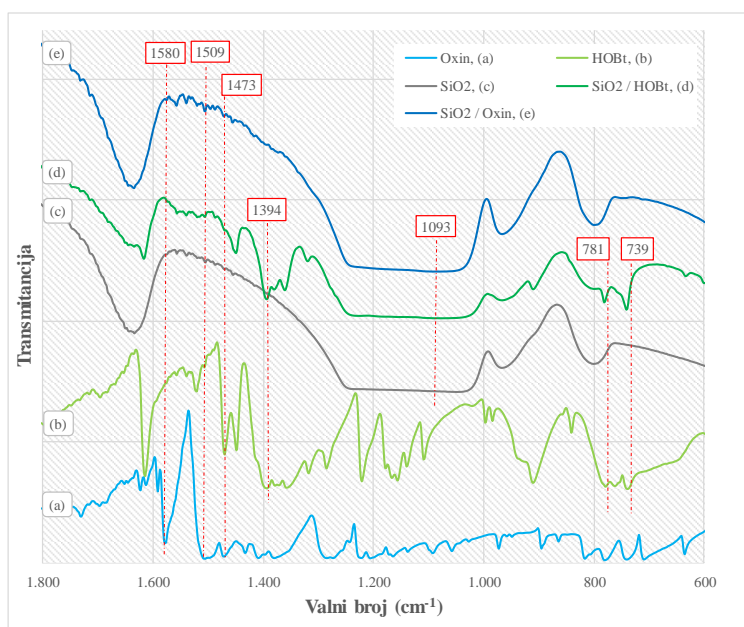
Raspodjela veličina pora MS čestica

**Slika 6-8 Rezultati N<sub>2</sub> adsorpcijskog testa mezoporoznih MS čestica**

Ukupna specifična površina MS čestica, određena sukladno BET metodi, iznosi 951,6 m<sup>2</sup>/g, dok kumulativni volumen pora iznosi 1,045 mL/g. Relativno velika površina, odnosno volumen pora, čini sintetizirane MS čestice vrlo pogodnima za volumno značajnu adsorpciju stranih molekula. Modelom BJH utvrđena je krivulja raspodjele veličina pora MS čestica (prikazano slikom 6-8). Uočljivo je da je distribucija monomodalna, pri čemu se većina pora nalazi u rasponu veličina od 2 do 8 nm. Sa sigurnošću se može ustanoviti da većina cilindričnih pora posjeduje dijametralnu širinu u iznosu od oko 3 nm.

### 6.1.4 Infracrvena spektroskopija

Uspješna sinteza MS čestica te ugradnja inhibitora korozije u mezoporozne strukture nedvosmisleno je potvrđena primjenom FT-IR-a. Slika 6-9 prikazuje spektar uzoraka sintetiziranih MS čestica, inhibitora korozije oxina i HOBt-a te MS čestica u koje su ugrađeni predmetni inhibitori. Za svaku specifičnu strukturu utvrđene su karakteristične vrpce. Vrpca zabilježena pri  $1093\text{ cm}^{-1}$  odgovara asimetričnim vibracijama Si – O – Si (vidljivo na slikama 6-9 c, d, e). Predmetne vibracije, zajedno s vibracijama savijanja Si – O – Si pri  $807\text{ cm}^{-1}$  potvrđuju temeljnu kemijsku strukturu MS čestica. Vrpce vidljive pri  $781\text{ cm}^{-1}$  i  $739\text{ cm}^{-1}$  (prikazano slikama 6-9 b, d) odgovaraju vibracijskim frekvencijama vanjskog područja C – H prstena, odnosno vibracijama savijanja benzena. Pri  $1394\text{ cm}^{-1}$  uočljiva je vrpca vibracijske frekvencije benzena. Time je nedvosmisleno potvrđena uspješna ugradnja HOBt inhibitora u MS čestice. Vrpce zabilježene pri  $1580\text{ cm}^{-1}$  i  $1473\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju vibracijama aromatskog prstena oxina (vidljivo na slici 6-9 a). Na slikama 6-9 a, e, uočljiva je vrpca pri  $1509\text{ cm}^{-1}$  koja odgovara vibracijskoj frekvenciji C = N veze. Time je jednoznačno utvrđen sadržaj oxina u kompozitnim SiO<sub>2</sub>/oxin česticama. U predmetnom kontekstu opravdano je spomenuti da su spektralni vrhovi zabilježeni kod HOBt i oxin kompozitnih čestica relativno slabi. Takva pojava pripisuje se činjenici vrlo kvalitetne inkorporacije u mezopore, pri čemu je apsorpcija u IR području značajno blokirana.



Valni broj (cm <sup>-1</sup> )	Karakteristična vrpca
1580	Oxin aromatski prsten
1509	C = N
1473	Oxin aromatski prsten
1394	Benzen
1093	Si – O – Si (asimetrične vibracije istezanja)
807	Si – O – Si (vibracije savijanja)
781	C – H prsten
739	Benzen (vibracije savijanja)

Slika 6-9 FT-IR spektar inhibitora korozije oxina i HOBt-a, MS čestica, i MS čestica s ućahurenim inhibitorima korozije

FT-IR spektroskopija nije primjenjiva za detekciju inhibitora korozije ućahurenih u PUa ćahure. Naime, vidljivost spektralnih vrhova je gotovo u potpunosti blokirana od strane ljasaka sintetiziranih polimernih ćahura. U tom pogledu FT-IR moţe posluţiti kao alat za kvalitativno utvrđivanje završetka poliadiacijske reakcije prilikom formiranja ćahura. Kao što je već navedeno u prethodnom poglavlju, vrlo slaba intenzivnost vrpce pri  $2276\text{ cm}^{-1}$ , karakteristične za izocijanatne grupe, ukazuje na gotovo potpunu transformaciju NCO grupa uslijed reakcije s urea monomerima i aminima.

### 6.1.5 Analiza termogravimetrijskih krivulja

Primjenom termogravimetrijske metode potvrđen je sadrţaj aktivne tvari (inhibitora korozije) u sintetiziranim ćahurama, odnosno ćesticama. Osim toga, analizom termogravimetrijskih i deriviranih termogravimetrijskih krivulja utvrđen je točan udio inhibitora u kompozitnim ćahurama / ćesticama.

#### 6.1.5.1 Kapacitet PUa ćahura

Teoretski potencijal ugradnje inhibitora korozije u PUa ćahure moguće je odrediti računskom metodom. Pod pretpostavkom da je u procesu sinteze koncentracija inhibitora u slobodnoj otopini i otopini unutar polimerne mreţe jednaka, konačni potencijal ugradnje moguće je odrediti primjenom sljedećeg izraza:

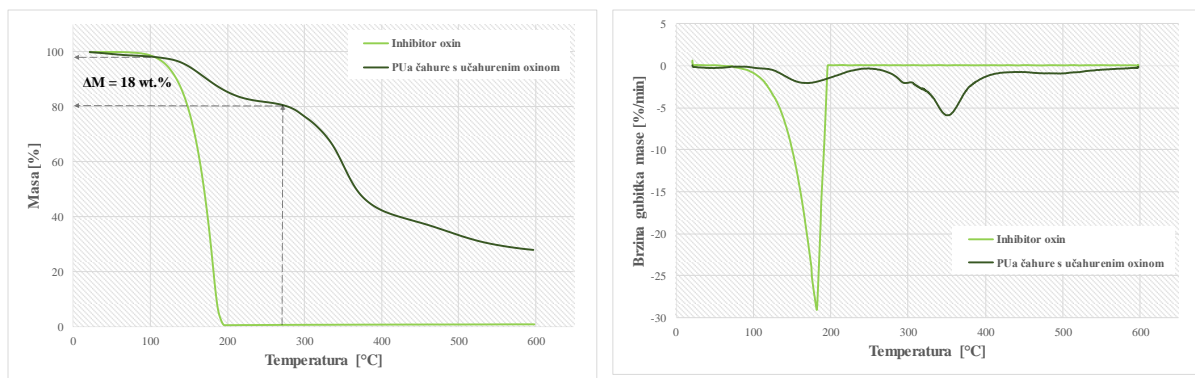
$$U = \frac{Y \times C \times \alpha}{Y \times 100} \times 100 \% = C \times \alpha \quad (36)$$

Pri ćemu,  $U$  oznaćava potencijal ugradnje inhibitora u ćahure,  $Y$  masu ćahura,  $\alpha$  sposobnost polimernog bubrenja (masa otopine u nabubrenoj ćahuri podijeljena s masom polimera), a  $C$  masenu koncentraciju inhibitora u inicijalnoj otopini. Drugim rijećima,  $Y$  grama ćahura apsorbira  $Y \times \alpha$  grama otopine, a  $Y \times \alpha$  otopine sadrţi  $Y \times C \times \alpha / 100$  grama inhibitora.

Proces sinteze PUa ćahura u provedenom eksperimentalnom radu podrazumijeva odnose koji primjenom opisane računске metode rezultiraju relativno visokim teoretskim potencijalnom ugradnje u iznosu od oko 60 wt. %. U realnosti, koncentracija inhibitora unutar polimerne matrice ne odgovara koncentraciji inhibitora u inicijalnoj otopini. Razlog tome, prije svega pripisuje se specifićnom afinitetu inhibitora prema polimernoj matrici, stupnju umreţavanja i velićini molekula inhibitora. Iz tog razloga, za definiranje toćne koncentracije inhibitora u ćahurama potrebno je primijeniti termogravimetrijsku metodu.



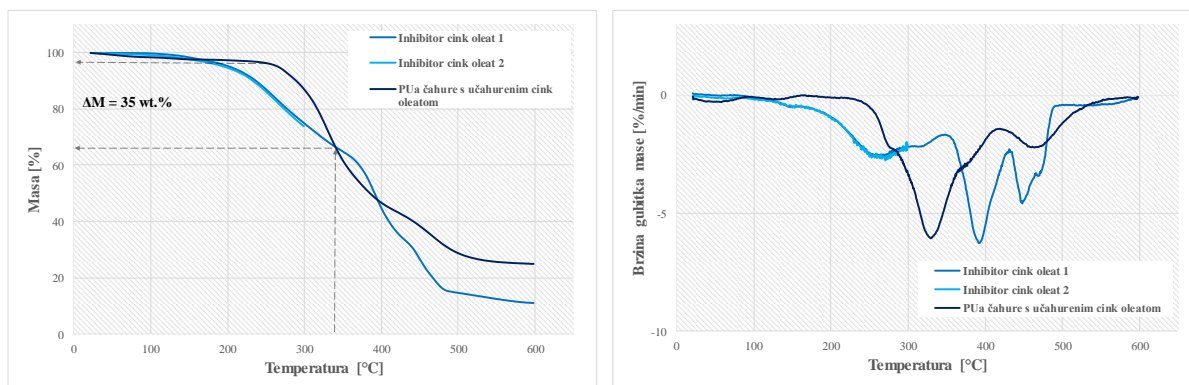
Slikom 6-10 grafički su prikazani komparativni rezultati provedenih TGA mjerenja za inhibitor korozije oxin i PUa čahure s učahurenim oxin inhibitorom. Očigledno je da se uzorak oxina u slobodnom stanju gotovo u potpunosti raspao pri temperaturi od oko 200 °C. U zatvorenom stanju (u čahurama) stopa razgradnje je znatno ograničena pri nižim temperaturama, a maksimalnu brzinu dostiže tek pri točki vrelišta specifičnoj za oxin (267 °C pri atmosferskom tlaku). Iz navedenog proizlazi zaključak da je oxin u slobodnom stanju volatilnog (hlapivog) karaktera. Sjecište vertikalne linije koja označava temperaturu završetka razgradnje učahurenog oxina i TGA krivulje označava točku iz koje proizlazi koncentracijska vrijednost inhibitora sadržanog u čahurama. Za dotični slučaj to iznosi 18 wt. %, što je znatno niže nego što je utvrđeno računskom metodom temeljem inicijalne količine komponenata u uljnoj fazi i koncentraciji inhibitora u otopini. Pretpostavlja se da je do predmetne razlike prvenstveno došlo iz razloga određenog gubitka oxina iz uljne faze, zbog korištenja pomoćnog otapala MeTHF-a. Naime, poznato je da je predmetno otapalo topivo u vodi, te je stoga prisutnost istog uslijed formiranja emulzije rezultiralo značajnijim otapanjem inhibitora u fazi vode.



**Slika 6-10 TGA i DTG krivulje oxin inhibitora korozije i PUa čahura s učahurenim oxin inhibitorom**

Slično kao što je i slučaj s oxinom, inhibitor cink oleat u slobodnom stanju bilježi uvećanu stopu raspadanja pri temperaturi nižoj od točke vrelišta (360 °C pri atmosferskom tlaku). Bez obzira na to, temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje odgovara točki vrelišta (vidljivo iz DTG krivulje na slici 6-11 desno). Pri navedenoj temperaturi gubitak mase uzorka ujedno je i najveći, što ukazuje na činjenicu da je svojstvo volatilnosti cink oleata manje intenzivno u odnosu na oxin. Iz DTG krivulje koja označava kompozitne čahure vidljivo je da do maksimalne brzine razgradnje dolazi pri temperaturi od oko 330 °C. Gubitak mase kompozitnih čahura u predmetnoj fazi razgradnje pripisuje se cink oleatu u učahurenom (zatvorenom) stanju, te stoga sjecište vertikalne linije pri temperaturi od oko 340 °C s TGA krivuljom označava točku iz koje proizlazi koncentracijska vrijednost inhibitora sadržanog u čahurama. Za dotični slučaj to iznosi 35 wt. %, što je znatno više u odnosu na čahure koje sadrže oxin. Predmetna

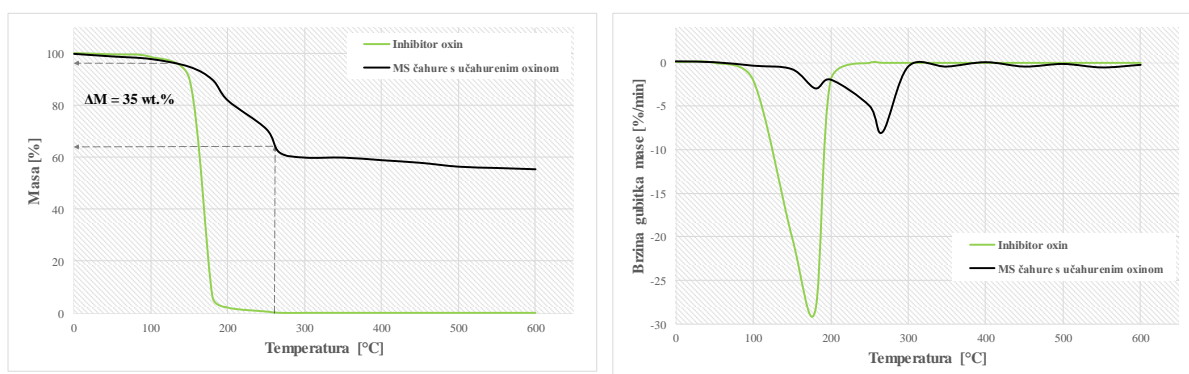
činjenica ukazuje na manju topivost cink oleata u fazi vode (uslijed procesa sinteze čahura) u odnosu na oxin.



Slika 6-11 TGA i DTG krivulje cink oleat inhibitora korozije i PUa čahura s učahurenim cink oleat inhibitorom

### 6.1.5.2 Kapacitet MS čestica

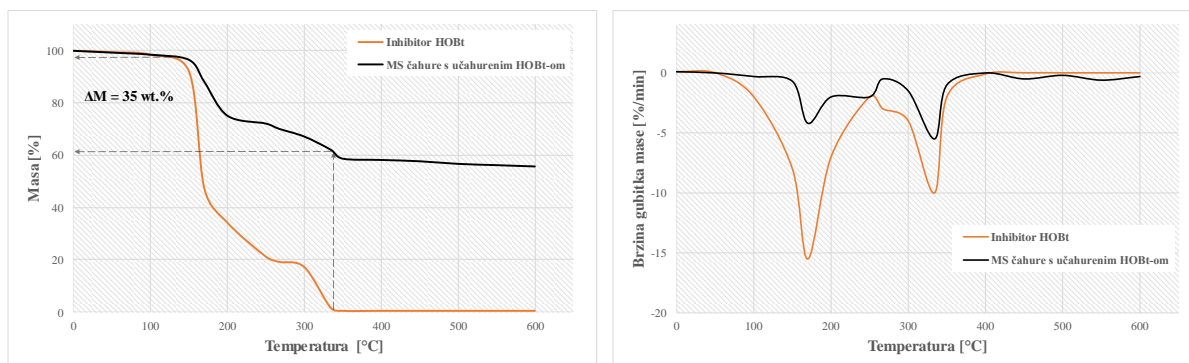
Utvrđena koncentracija oba inhibitora korozije u MS česticama iznosi 35 wt. %. Slikom 6-12 grafički je prikazana komparativna analiza TGA i DTG krivulja inhibitora oxina i kompozitnih MS čestica s ugrađenim oxinom. Kao što je prethodno navedeno, dekompozicija oxina u slobodnom stanju u potpunosti nastupa pri temperaturi od oko 200 °C, a u zatvorenom (učahurenom) stanju pri 267 °C (isto kao i kod PUa čahura). Brzina razgradnje MS čestica upravo je najveća pri vrelištu oxina, što sa sigurnošću potvrđuje potpunu razgradnju inhibitora i konačnu masu uzorka čistog SiO<sub>2</sub>. Sjecište vertikalne linije pri temperaturi vrelišta oxina s TGA krivuljom označava točku iz koje proizlazi koncentracijska vrijednost inhibitora sadržanog u MS česticama (35 wt. %).



Slika 6-12 TGA i DTG krivulje oxin inhibitora korozije i MS čestica s učahurenim oxin inhibitorom

Razgradnja HOBt inhibitora u slobodnom stanju također značajnije nastupa već pri temperaturama od oko 200 °C, međutim, cjelovita dekompozicija ostvaruje se tek pri temperaturi vrelišta, koja iznosi 344 °C pri atmosferskom tlaku (krivulja grafički prikazana na

slici 6-13). DTG krivulju koja se pripisuje MS kompozitnim česticama karakteriziraju dvije značajnije izbočine koje označavaju relativno visoku stopu razgradnje pri temperaturama od oko 200 i 344 °C. Sukladno tome, može se sa sigurnošću ustvrditi da preostala masa uzorka (pri temperaturama iznad točke vrelišta HOBt-a) pripada isključivo čistim SiO<sub>2</sub> česticama. Sjecište vertikalne linije u točki vrelišta HOBt-a s TGA krivuljom označava točku iz koje jednoznačno proizlazi koncentracijska vrijednost HOBt-a sadržanog u MS česticama (35 wt. %).



Slika 6-13 TGA i DTG krivulje HOBt inhibitora korozije i MS čestica s učahurenim HOBt inhibitorom

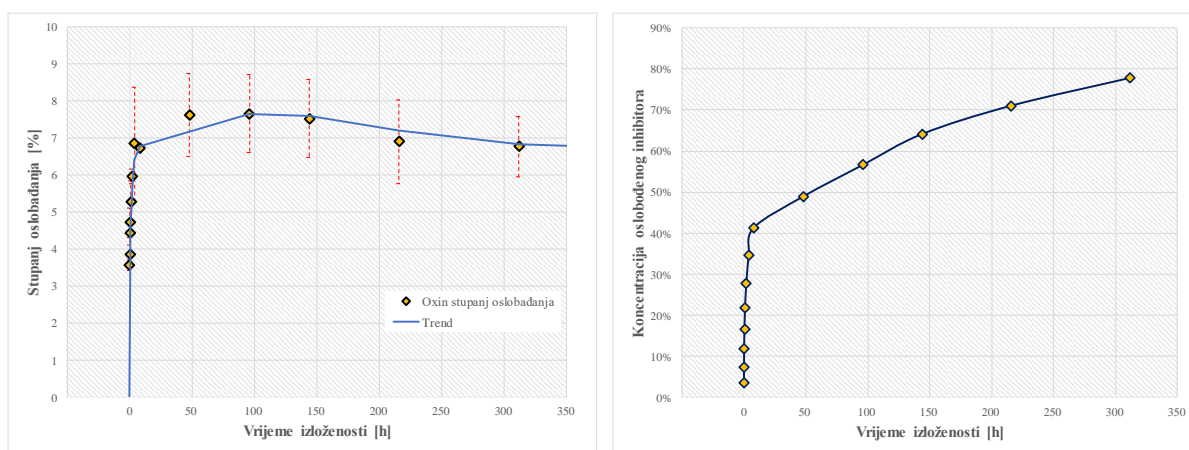
## 6.2 Kinetika oslobađanja učahurenih inhibitora

Jedan od ključnih parametara učinkovitosti samoobnovljivog kompozitnog premaza jest pravovremena aktivna reakcija u vidu oslobađanja učahurene aktivne tvari. Da bi se sustav zaštite od korozije dimenzionirao na odgovarajući način, potrebno je poznavati očekivani sadržaj aktivne tvari u određenom vremenskom stadiju koji započinje prodorom vode/vlage kroz premaz. Iz tog razloga definirana je kinetika oslobađanja učahurenih inhibitora korozije iz PUa čahura, odnosno MS čestica u doticaju s vodenim medijem. Pomoću UV-VIS spektroskopije definiran je točan sadržaj oslobođenog inhibitora u ovisnosti o vremenu. Rezultati su opisani različitim matematičkim modelima, a pomoću regresijske analize definirana je odgovarajuća funkcija ovisnosti koja teoretski najzornije opisuje proces oslobađanja inhibitora za svaki specifičan uzorak. Apsorbancija je određena za inhibitore korozije oxin i HOBt, dok za cink oleat predmetna metoda nije primjenjiva. Naime, kao što je već prethodno navedeno, cink oleat nije optički aktivan u UV-VIS spektralnom rasponu.

### 6.2.1 Oslobađanje inhibitora iz PUa čahura

Stupanj oslobađanja inhibitora korozije oxina iz PUa čahura zajedno s kumulativnom oslobođenom koncentracijom u ovisnosti o vremenu prikazan je slikom 6-14. Oblik krivulje kumulativno oslobođenog inhibitora sugerira inicijalnu vrlo „strmu“ vremenski kraću fazu, te

zatim vremenski dugotrajniju fazu zasićenja. Očigledno je da u prvih sat vremena doticaja s vodenim medijem dolazi do intenzivnog oslobađanja inhibitora (gotovo četvrtina ukupne ućahurene količine), što je vrlo pogodno u pogledu konkretne primjene u zaštitnom premazu. Iako je reakcija oslobađanja u pH neutralnom mediju relativno brza, u lužnatom području dolazi do značajnije ionizacije (deprotonizacije) oxina (što je potvrđeno u [50]) te posljedično do veće topivosti. S obzirom na to da se korozijski proces povezuje s povećanjem pH vrijednosti u području katode, može se očekivati intenzivna aktivna reakcija u slučaju prodora vode kroz premaz i pojave korozijskih reakcija. Osim toga, značajnija kinetika oslobađanja u predmetnom pH području može se dodatno pripisati i činjeničnom stanju matrice PUa ćahura, koje je gotovo nenabijena te stoga i minimalno interaktivna s ućahurenim inhibitorom.



**Slika 6-14 Stupanj oslobađanja inhibitora korozije oxina iz PUa ćahura i kumulativna koncentracija oslobođenog oxina u ovisnosti o vremenu**

U nastavku su prikazani tablično grupirani rezultati provedene UV-VIS spektroskopije. Izloženost vodenom mediju trajala je ukupno 312 sati. U predmetnom razdoblju oslobođeno je ukupno 0,0059 mol/L oxina, što čini oko 78 % inicijalne raspoložive količine u analiziranom uzorku. U vremenskom razdoblju od osam sati oslobođeno je više od 40 % ućahurenog oxina, nakon čega je uslijedila faza sporijeg oslobađanja, što je vidljivo i iz relativno manjih zabilježenih apsorbancijskih vrijednosti. Dimenzija pogreške kod mjerenja je gotovo zanemariva (u većini slučajeva iznosi manje od 1 %). Tablično agregirani podaci predstavljaju temelj za definiciju odgovarajućeg empirijskog modela, koji teoretski opisuje proces oslobađanja aktivne tvari iz ćahura. Kao što je navedeno u prethodnom poglavlju, rezultati spektroskopije matematički su opisani različitim kinetičkim modelima. Regresijskom analizom utvrđen je odgovarajući model koji se može primijeniti za teoretsku kalkulaciju razine oslobađanja inhibitora korozije iz PUa ćahura.

Tablica 6-1 Rezultati UV-VIS spektroskopije za uzorak PUa čahure s ućahurenim oxin inhibitorom

Vrijeme izloženosti mediju [sati]	Apsorbancija [a.u.]	Koncentracija inhibitora [mol/L]	Stupanj oslobađanja [%]	Dimenzija pogreške (stupanj oslobađanja)
	Intenzitet pri 305 nm	Oxin	100 % = 0,05g/0,045L = 0,00765mol/L (M=145,16 g/mol)	
<b>0,083</b>	0,560	2,72E-04	3,555	0,146
<b>0,167</b>	0,605	2,94E-04	3,841	--
<b>0,250</b>	0,698	3,39E-04	4,431	0,324
<b>0,500</b>	0,742	3,60E-04	4,711	0,400
<b>1</b>	0,829	4,03E-04	5,263	0,578
<b>2</b>	0,939	4,56E-04	5,959	0,203
<b>4</b>	1,078	5,24E-04	6,844	1,530
<b>8</b>	1,057	5,13E-04	6,711	--
<b>48</b>	1,200	5,83E-04	7,618	1,130
<b>96</b>	1,206	5,86E-04	7,656	1,054
<b>144</b>	1,185	5,76E-04	7,523	1,054
<b>216</b>	1,086	5,27E-04	6,895	1,130
<b>312</b>	1,066	5,18E-04	6,768	0,823

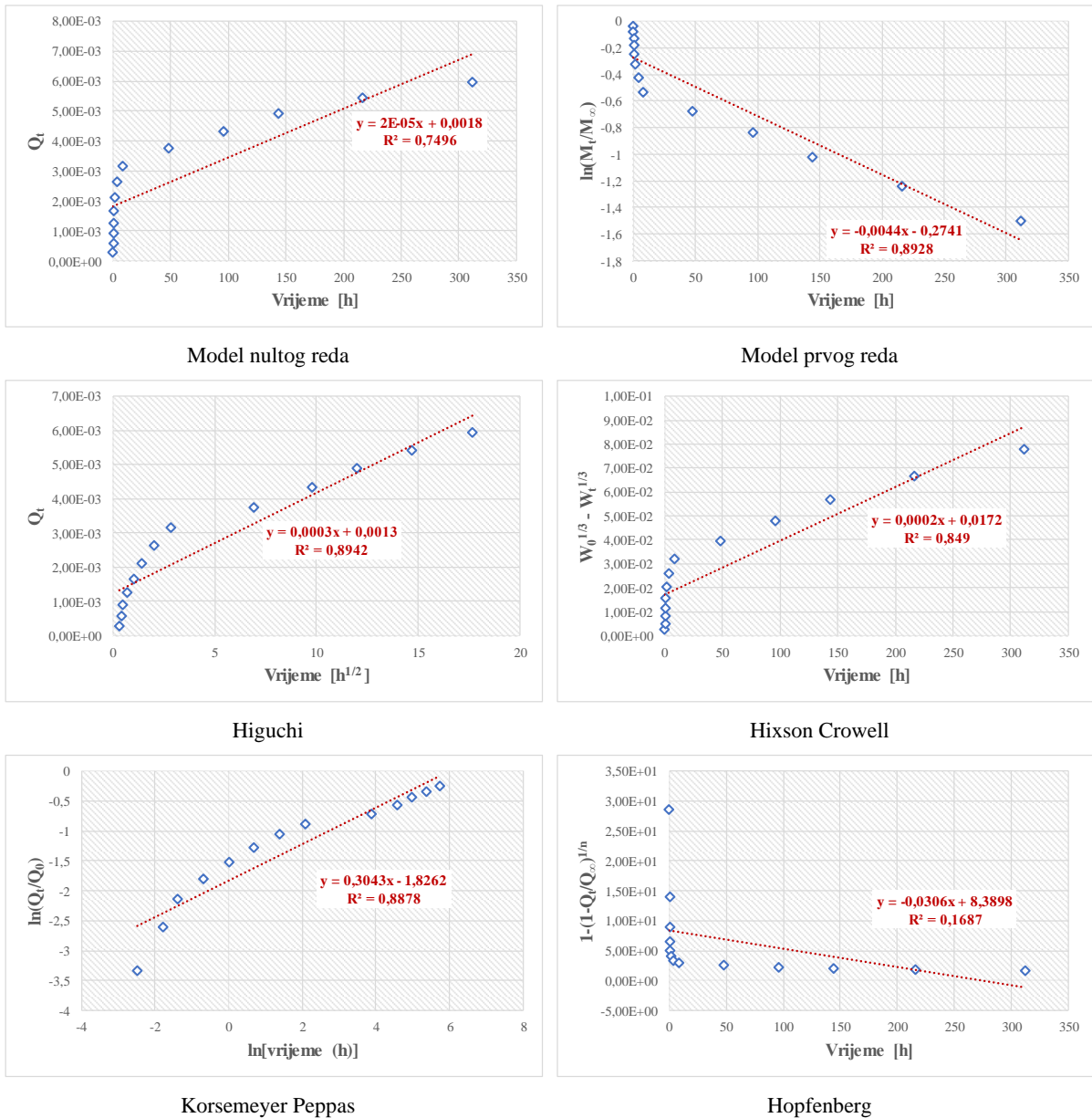
Primjenom matematičkih modela opisanih u poglavlju 5.4.5 utvrđena je nelinearna zavisnost ključnih varijabli koje se odnose na kinetiku oslobađanja inhibitora iz čahura. Nelinearne zavisnosti utvrđene po Higuchi, Hixson Crowell, Korsmeyer Peppas i Hopfenberg modelima te modelima kinetike nultog i prvog reda su u prvom redu linearizirane, a zatim je provedena linearna regresija. Metodom najmanjih kvadrata određeni su regresijski koeficijenti i koeficijenti određivanja (vrijednosti prikazane tablicom 6-2). Analizom je utvrđeno da su modeli prvog reda, Higuchi i Korsmeyer Peppas granično reprezentativni, dok se modeli nultog reda, Hixson Crowell i Hopfenberg ne mogu sa sigurnošću primijeniti za teoretsko određivanje predmetne kinetike. Vrijednost koeficijenta određivanja od 0,8942 (prema Higuchi modelu) sugerira jaku funkcijsku vezu između specifičnih definiranih varijabli te se stoga predlaže za primjenu u daljnjim teoretskim kalkulacijama koje podrazumijevaju PUa čahure s ućahurenim oxin inhibitorom korozije.

Tablica 6-2 Rezultati regresijske analize primijenjenih modela kinetike oslobađanja oxina iz PUa čahura

Model	Nulti red	Prvi red	Higuchi	Hixson Crowell	Korsmeyer Peppas	Hopfenberg
<b>k<sub>0</sub></b>	0,00002	0,0044	0,0003	0,0002	0,3043	0,0306
<b>R<sup>2</sup></b>	0,7496	0,8928	0,8942	0,849	0,8878	0,1687

Empirijski regresijski modeli grafički su prikazani slikom 6-15. Kao što je i računski prethodno definirano, uočljivo je da je odstupanje linearnih vrijednosti od onih koje su utvrđene modelski

najmanje izraženo u slučajevima Higuchi, Korsmeyer Peppas i modela kinetike prvog reda. Većina izlaznih podataka kod predmetnih modela potječe od funkcijskih ovisnosti (prikazanih na svakom pojedinom grafu), a manji dio odnosi se na tzv. rezidualno, odnosno matematički neobjašnjeno rasipanje.

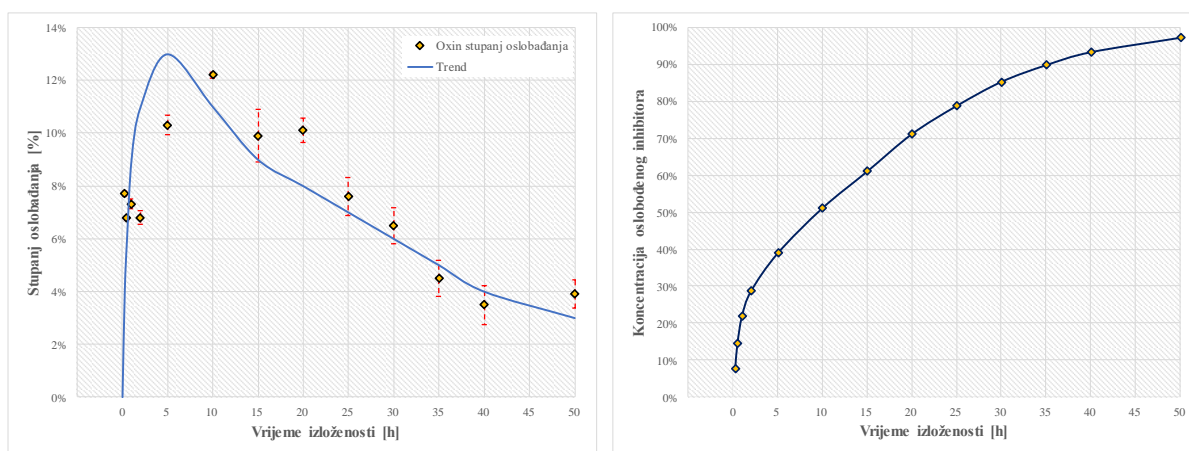


Slika 6-15 Rezultati empirijskih modela kinetike oslobađanja inhibitora oxina iz PUa čahura

## 6.2.2 Oslobađanje inhibitora iz MS čestica

Osnovna pokretačka sila oslobađanja inhibitora korozije iz MS čestica jest difuzija, odnosno prijelaz tvari iz područja veće koncentracije u područje manje koncentracije. Isto kao što je slučaj i kod oslobađanja inhibitora iz PUa čahura, stopa oslobađanja iz MS čestica značajnija je u inicijalnom, vremenski kraćem razdoblju. Kumulativno gledajući, izloženost vodenom

mediju u trajanju od dva sata rezultiralo je oslobađanjem od oko 30 % inhibitora. Postepeno uvećanje koncentracije u graničnom vodenom mediju rezultiralo je istovremenim postepenim smanjenjem stope oslobađanja u daljnjem vremenskom razdoblju. Nakon 20 sati izloženosti oslobođeno je više od 70 % količine ućahurenog inhibitora te se može reći da u razdoblju nakon toga nastupa faza zasićenosti. Inhibitor oxin se gotovo u potpunosti oslobodio u vremenskom razdoblju od 50 sati (krivulje stupnja oslobađanja i kumulativne koncentracije oslobođenog inhibitora prikazane slikom 6-16). S obzirom na to da topivost inhibitora (bilo da se radi o oxinu ili HOBt-u) raste promjenom pH vrijednosti, može se sigurnošću tvrditi da će u slučaju pojave korozijskih reakcija stopa oslobađanja inhibitora korozije iz MS čestica dodatno porasti.



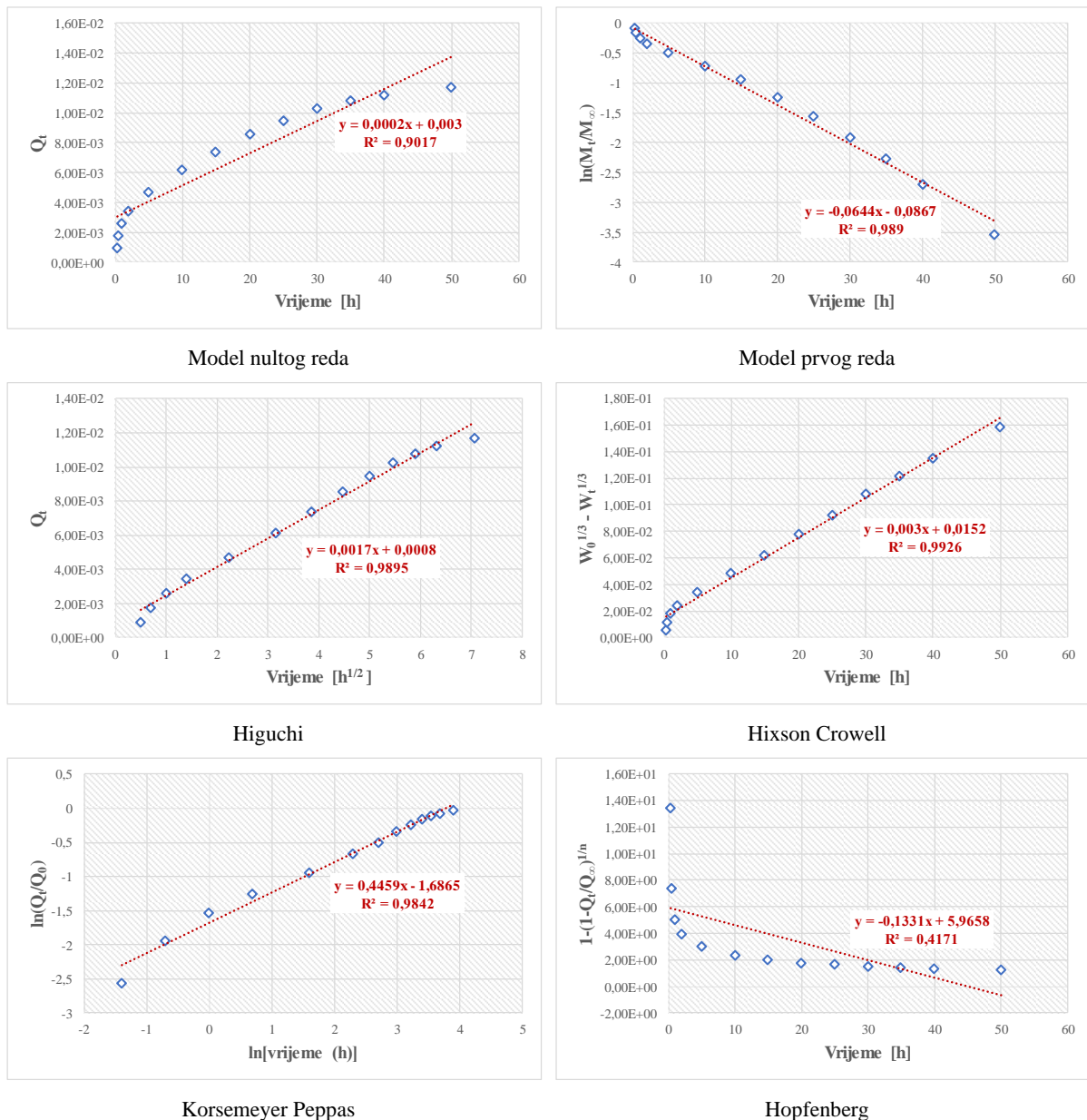
**Slika 6-16 Stupanj oslobađanja inhibitora korozije oxina iz MS čestica i kumulativna koncentracija oslobođenog oxina u ovisnosti o vremenu**

UV-VIS spektroskopija je provedena na uzorku koji podrazumijeva 5 g L<sup>-1</sup> MS kompozitnih čestica (u slučajevima oxina i HOBt-a). Utvrđena koncentracija oxina unutar čestica iznosi 0,01206 mol/L. Izloženost uzorka vodenom mediju trajala je ukupno 50 sati. U tom razdoblju oslobođeno je oko 97 % inhibitora (količinski oko 0,01171 mol/L). Kinetički model prvog reda te Higuchi, Korsemeyer Peppas i Hixson Crowell modeli u potpunosti su reprezentativni za opis oslobađanja oxina iz MS čestica. Rasipanje izlaznih podataka utvrđenih modelom nultog reda i Hopfenbergovim modelom u velikoj mjeri ne potječe iz funkcijskih ovisnosti. Koeficijent određivanja u vrijednosti od 0,9926 sugerira vrlo pouzdanu primjenu Hixson Crowell modela za teoretski opis oslobađanja oxina iz MS čestica. Rezultati regresijske analize prikazani su tablicom 6-3.

**Tablica 6-3 Rezultati regresijske analize primijenjenih modela kinetike oslobađanja oxina iz MS čestica**

Model	Nulti red	Prvi red	Higuchi	Hixson Crowell	Korsemeyer Peppas	Hopfenberg
<b>k<sub>0</sub></b>	0,0002	0,0644	0,0017	0,003	0,4459	0,1331
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9017	0,989	0,9895	0,9926	0,9842	0,4171

Linearne funkcije ključnih varijabli koje su definirane kinetičkim modelima prikazane su grafički slikom 6-17. Nedvojbeno je da rasipanje izlaznih podataka proizašlih iz modela prvog reda te Higuchi, Korsmeyer Peppas i Hixson Crowell modela potječe od funkcijskih ovisnosti s vrlo malo rezidualnog rasipanja.

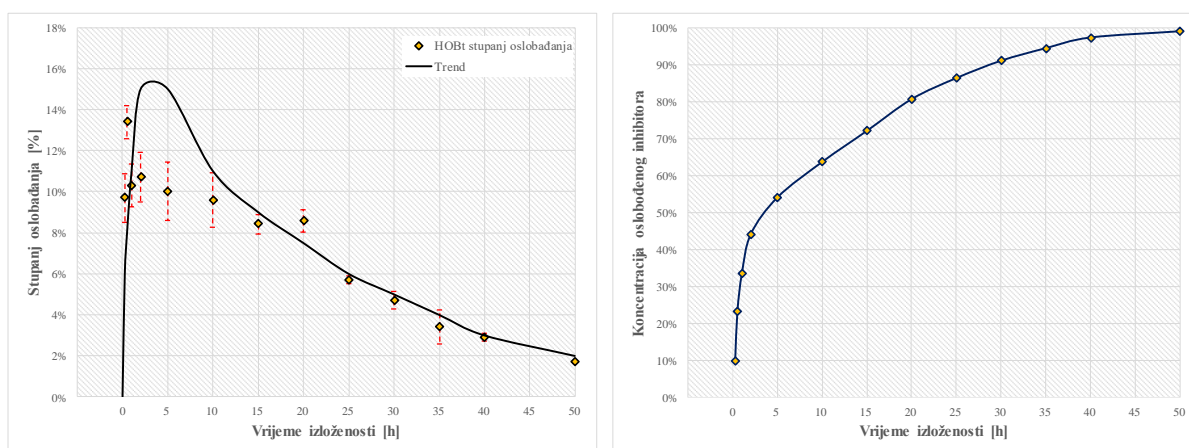


Slika 6-17 Rezultati empirijskih modela kinetike oslobađanja inhibitora oxina iz MS čestica

Krivulja oslobađanja HOBt inhibitora iz MS čestica u inicijalnom je razdoblju izloženosti strmija u odnosu na krivulju koja opisuje oslobađanje oxina (vidljivo na slici 6-18). Koncentracijski gledano, više od 30 % HOBt-a oslobođeno je u vremenskom razdoblju od jednog sata, što sugerira bolju topljivost HOBt-a u odnosu na oxin u pH neutralnom području. Količinski gledano, u uzorak od  $5 \text{ g L}^{-1}$  MS kompozitnih čestica učahureno je ukupno



0,01295 mol/L HOBt-a. Razina oslobođenosti od 70 % u ovom slučaju dostiže se nakon 15 sati, a potonja faza zasićenja traje u preostalom razdoblju ispitivanja. Nakon 50 sati oslobođeno je gotovo 99 % inhibitora. Iz perspektive pravovremenosti aktivne reakcije u slučaju prodora vode/vlage, očigledno je da MS kompozitne čestice predstavljaju vrlo pogodnu opciju. Inicijalno ispuštanje većih količina inhibitora trebalo bi značajno usporiti korozijske reakcije, a potonja faza doziranja inhibitora osigurati dugotrajnu zaštitu.



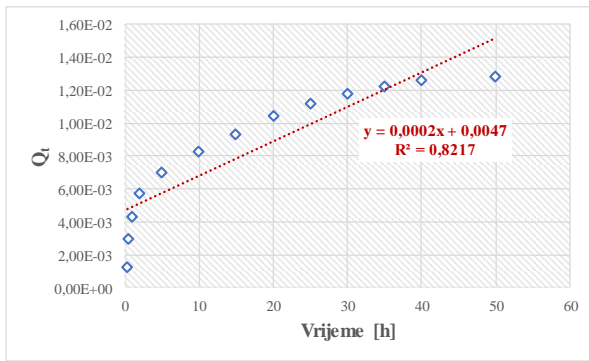
Slika 6-18 Stupanj oslobađanja inhibitora korozije HOBt-a iz MS čestica i kumulativna koncentracija oslobođenog HOBt-a u ovisnosti o vremenu

Rezultati UV-VIS spektroskopije opisani različitim kinetičkim funkcijama sugeriraju reprezentativnost kinetičkog modela prvog reda te Higuchi, Korsemeyer Peppas i Hixson Crowell modela. Najveći koeficijent određivanja (u vrijednosti od 0,9791) ostvaren je primjenom Hixson Crowell modela. Sukladno tome funkcijska ovisnost opisana predmetnim modelom predlaže se za daljnji teoretski opis kinetike oslobađanja HOBt inhibitora iz MS čestica. Rezultati regresijske analize primijenjenih modela kinetike oslobađanja HOBt-a prikazani su tablicom 6-4.

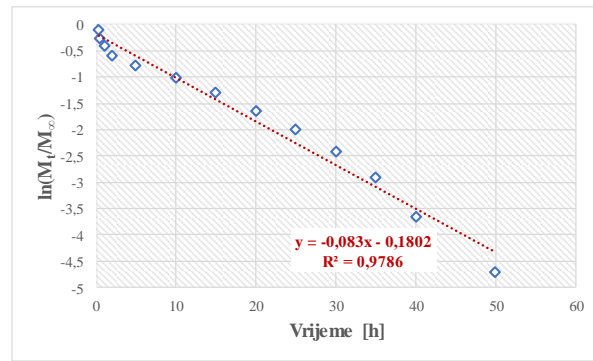
Tablica 6-4 Rezultati regresijske analize primijenjenih modela kinetike oslobađanja HOBt-a iz MS čestica

Model	Nulti red	Prvi red	Higuchi	Hixson Crowell	Korsemeyer Peppas	Hopfenberg
$k_0$	0,0002	0,083	0,0017	0,0034	0,3714	0,0905
$R^2$	0,8217	0,9786	0,9499	0,9791	0,9281	0,3383

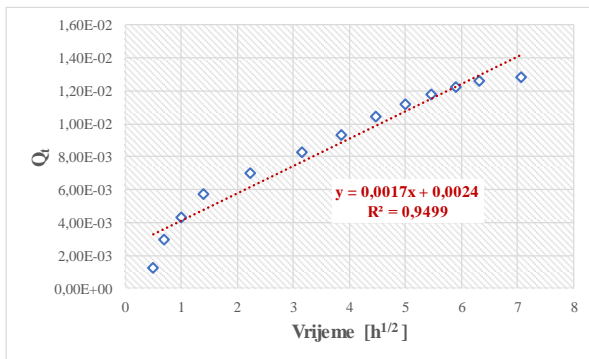
Slikom 6-19 grafički su prikazane linearne funkcije koje opisuju primijenjene kinetičke modele. Rezidualno rasipanje značajnije je nego što je bio slučaj kod oxina, međutim funkcijska ovisnost među definiranim varijablama je reprezentativna.



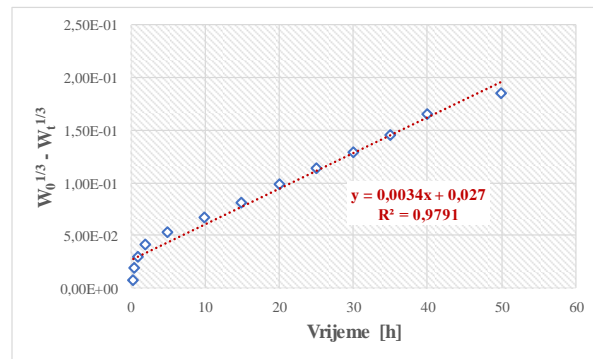
Model nultog reda



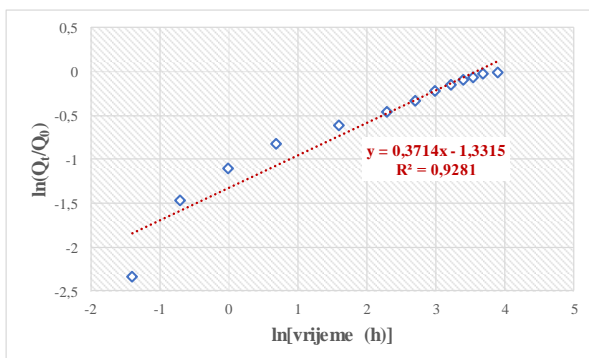
Model prvog reda



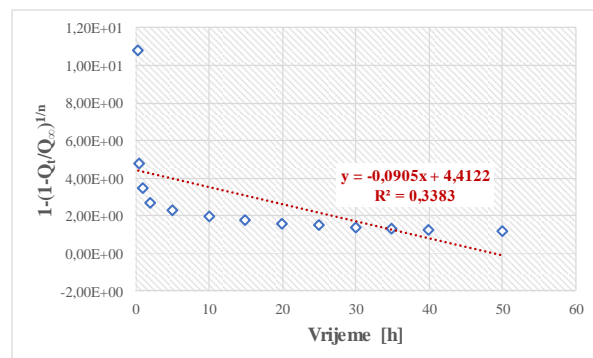
Higuchi



Hixson Crowell



Korsmeyer Peppas



Hopfenberg

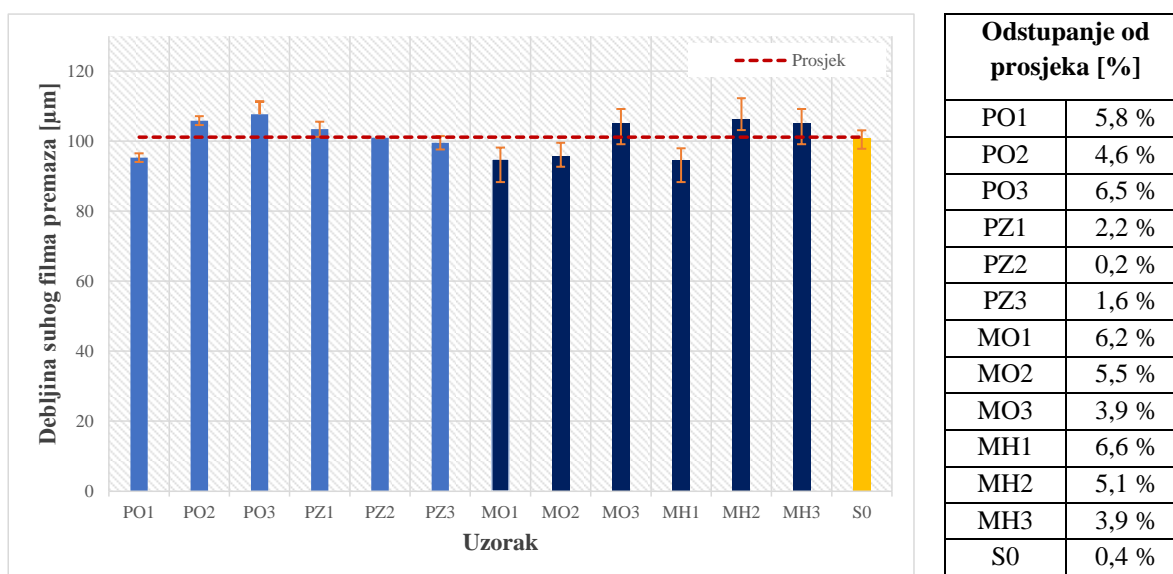
Slika 6-19 Rezultati empirijskih modela kinetike oslobađanja inhibitora HOBt-a iz MS čestica

### 6.3 Fizikalna svojstva kompozitnih premaza

Kompozitni premazi nanoseni su na metalni supstrat (niskougljični čelik) u jednom sloju. Ciljana debljina suhog filma premaza bila je okvirnih 100  $\mu\text{m}$ . Predmetnu vrijednost ističe industrijski proizvođač kao optimalnu u vidu odgovarajuće mehaničke, kemijske i vremenske postojanosti za specifičan dvokomponentni sustav. Čahure, odnosno čestice koje sadrže inhibitore korozije uspješno su raspršene unutar matrice premaza. Relativno niske koncentracije čahura / čestica primijenjene su kako bi se očuvao integritet matrice premaza, a istovremeno demonstrirala uvećana učinkovitost zaštite od korozije. Sukladno očekivanju, demonstrirana je potpuna kompatibilnost polimernih čahura s polimernom matricom temeljnog premaza. Naime,

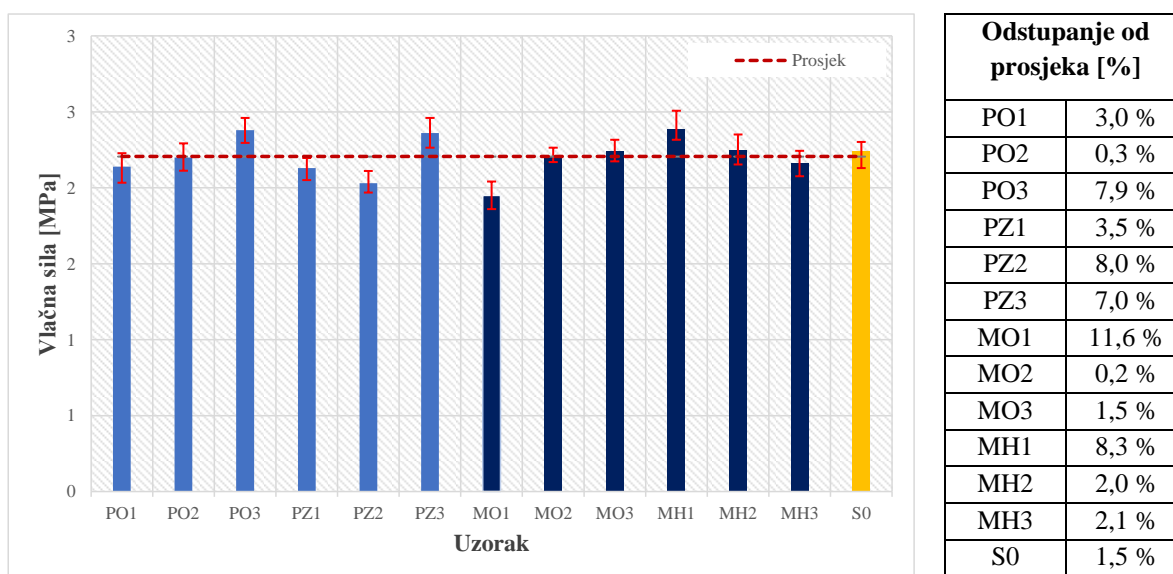
prilikom pripreme kompozita nije uočeno taloženje čahura, niti je uočena aglomeracijska tendencija istih u toku procesa umješavanja u premaz. Postignuti je homogeni film premaza bez vidljivih oštećenja ili nakupina čahura. S druge strane, niža adhezivna sila između oksidnih čestica i polimerne matrice rezultirala je potrebom za primjenom vremenski dugotrajnijeg procesa homogenizacije. Bez obzira na prethodno utvrđenu monodisperznost MS čestica, prilikom umješavanja u premaz uočena je blaga tendencija aglomeraciji. To je u konačnici na pojedinim uzorcima rezultiralo pojavom nakupina čestica koje u određenoj razini izlaze iz gabarita filma nakon sušenja premaza. Predmetni uzorci su izdvojeni te nisu razmatrani u vidu daljnjih eksperimentalnih aktivnosti. Zaključuje se da je u vidu pripreme kompozitnih premaza koji sadrže oksidne čestice, primjena disperznog rotorskog instrumenta ograničavajuća. Predmetnim instrumentom ne postiže se potpuno raspršenje monodisperznih čestica u matrici premaza. Za daljnja eksperimentalna istraživanja u tom pogledu predlaže se ispitivanje mogućnosti primjene ultrazvučne tehnike.

Prosjeck izmjerene debljine suhog filma premaza svih grupa uzoraka iznosio je 101,13  $\mu\text{m}$ . Predmetna vrijednost gotovo je identična ciljanoj, što znači da su primijenjeni optimalni uvjeti nanošenja premaza na metalni supstrat. Odstupanja prosječnih vrijednosti pojedine grupe uzoraka od zajedničkog prosjeka svih grupa su minimalne. U najgorem slučaju iznose tek 6,6 % (grupa MH1, koji sadrži 0,5 wt. % MS čestica s HOBt inhibitorom). Sukladno rezultatima mjerenja (grafički i tablično prikazanih slikom 6-20) može se zaključiti da je utjecaj debljine premaza u daljnjim ispitivanjima učinkovitosti zaštite minimalan. Drugim riječima, zaključuje se da je faktor debljine premaza minimalan u pogledu učinkovitosti pojedine grupe uzoraka.



Slika 6-20 Debljina suhog filma grupe kompozitnih premaza i grupe premaza koji ne sadrže čahure

Vlačna sila, potrebna za odvajanje suhog premaza od metalnog supstrata u prosjeku za sve grupe uzoraka iznosi 2,21 MPa. Vrijednosti predmetne sile izmjerene su 30 dana nakon nanošenja premaza na čelik te prije izloženosti istih agresivnom okolišu. Osnovni zaključak koji proizlazi iz rezultata (prikazanih grafički i tablično slikom 6-21), svodi se na činjenicu da su izmjerene vrijednosti za uzorke s kompozitnim premazima i za uzorke koji ne sadrže čahure / čestice u potpunosti usporedive. Odstupanja prosjeka vrijednosti pojedinih grupa uzoraka od zajedničkog prosjeka svih grupa uzoraka su relativno mala (u najgorem slučaju 11,6 % kod MO1 grupe uzoraka, koja sadrži 0,5 wt. % MS čestica s oxin inhibitorom). Sukladno tome, može se zaključiti da ugradnja čahura / čestica u matricu premaza ne narušava adhezivna svojstva između kompozitnog premaza i metalnog supstrata. Nadalje, rezultati upućuju na indiciju vrlo dobre stabilnosti, kako grupe premaza koji ne sadrže čahure / čestice, tako i grupe kompozitnih premaza. Jednoznačna korelacija između koncentracije ugrađenih čahura / čestica i svojstva prionjivosti nije utvrđena.



Slika 6-21 Prionjivost grupe kompozitnih premaza i grupe premaza koji ne sadrže čahure prije izloženosti agresivnom okolišu

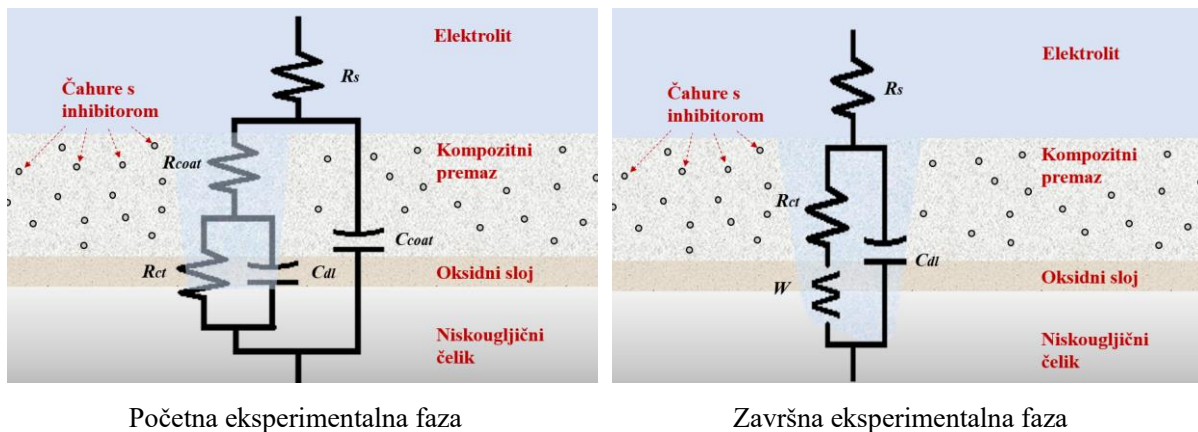
Vizualnim opažanjem, 30 dana nakon sušenja kompozitnih premaza nije utvrđeno mjehuranje, hrđanje, raspucavanje niti ljuštenje, ni u jednom slučaju primijenjenih kompozitnih premaza (grafički prikazano u poglavlju 6.5). Predmetna činjenica upućuje na zaključak da u vremenskom razdoblju prije izloženosti grupe kompozitnih premaza agresivnom okruženju nije došlo do značajnijeg oslobađanja inhibitora korozije iz čahura / čestica, koji bi mogao ostvariti eventualnu negativnu interakciju s matricom premaza. Osim toga, preliminarno se zaključuje da su premazi uslijed ugrađivanja čahura / čestica zadržali inicijalna pasivna barijerna svojstva (predmetna pretpostavka detaljno je kvantificirana u poglavlju 6.4).

## 6.4 Otpornost kompozitnih premaza na koroziju

Za evaluaciju otpornosti na koroziju, odnosno za ocjenu učinkovitosti zaštite metalnog supstrata kompozitnim premazima, korištena je elektrokemijska impedancijska spektroskopija. Impedancijski spektar snimljen je svakih 24 sata za svaki pojedini uzorak koji je prethodno bio izložen agresivnom korozivnom okruženju. Kako bi se kvantificirala otpornost kompozitnih premaza na koroziju te u potpunosti definirao mehanizam korozivne progresije, impedancijski spektar je kontinuirano bilježen kroz vremensko razdoblje od 360 sati, specifično za uzorke koji su bili uronjeni u 3,5 % otopinu NaCl, odnosno kroz razdoblje od 96 sati, specifično za uzorke koji su bili izloženi slanoj i vlažnoj komori. Ovisnost kompleksne impedancije o primijenjenoj frekvenciji pruža jasne informacije o otporu i kapacitetu pojedinih dijelova zaštitnog premaza. Narušavanje svojstva barijere dovodi do pogoršanja učinkovitosti premaza, što se posljedično očituje u povećanju kvantitativne vrijednosti kapaciteta i smanjenju vrijednosti otpora premaza. U konačnici, navedeno dovodi i do smanjenja impedancijske vrijednosti.

S obzirom na to da je elektrokemijska reakcija, koja se odvija na međufaznoj granici elektrode i elektrolita analogna električnom strujnom krugu, koji se sastoji od kombinacije kondenzatora i otpornika, usklađivanjem izmjerenih vrijednosti s elementima ekvivalentnog kruga moguće je interpretirati mehanizam korozivnog procesa. U nastavku je dan shematski prikaz sastavnih dijelova ispitnih uzoraka i odgovarajućih elemenata ekvivalentnih krugova (slika 6-22). Za usklađivanje izmjerenih vrijednosti tijekom početne faze ispitivanja korišten je ekvivalentni krug koji se sastoji od sljedećih elemenata: otpora elektrolita ( $R_s$ ), otpora kompozitnog premaza ( $R_{coat}$ ), kapaciteta kompozitnog premaza ( $C_{coat}$ ), otpora prijenosu naboja na međufaznoj granici niskougličnog čelika i elektrolita ( $R_{ct}$ ) i kapaciteta električnog dvosloja na granici faza elektrolita i čelika ( $C_{dl}$ ). U završnoj eksperimentalnoj fazi, za usklađivanje izmjerenih vrijednosti korišten je Randlesov ekvivalentni krug, koji se sastoji od sljedećih elemenata: otpora elektrolita ( $R_s$ ), kapaciteta električnog dvosloja ( $C_{dl}$ ), otpora prijenosu naboja ( $R_{ct}$ ) i elementa Warburgove difuzije ( $W$ ). Warburgov element ukazuje na proces difuzije korozivnih produkata na granicama između čelika, elektrolita i kompozitnog premaza.

Izmjerene vrijednosti impedancijskog spektra normalizirane su u odnosu na specifičnu površinu radne elektrode u vrijednosti od 1 cm<sup>2</sup>.



Slika 6-22 Shematski prikaz sastavnih dijelova ispitnih uzoraka i odgovarajućih elemenata ekvivalentnih krugova

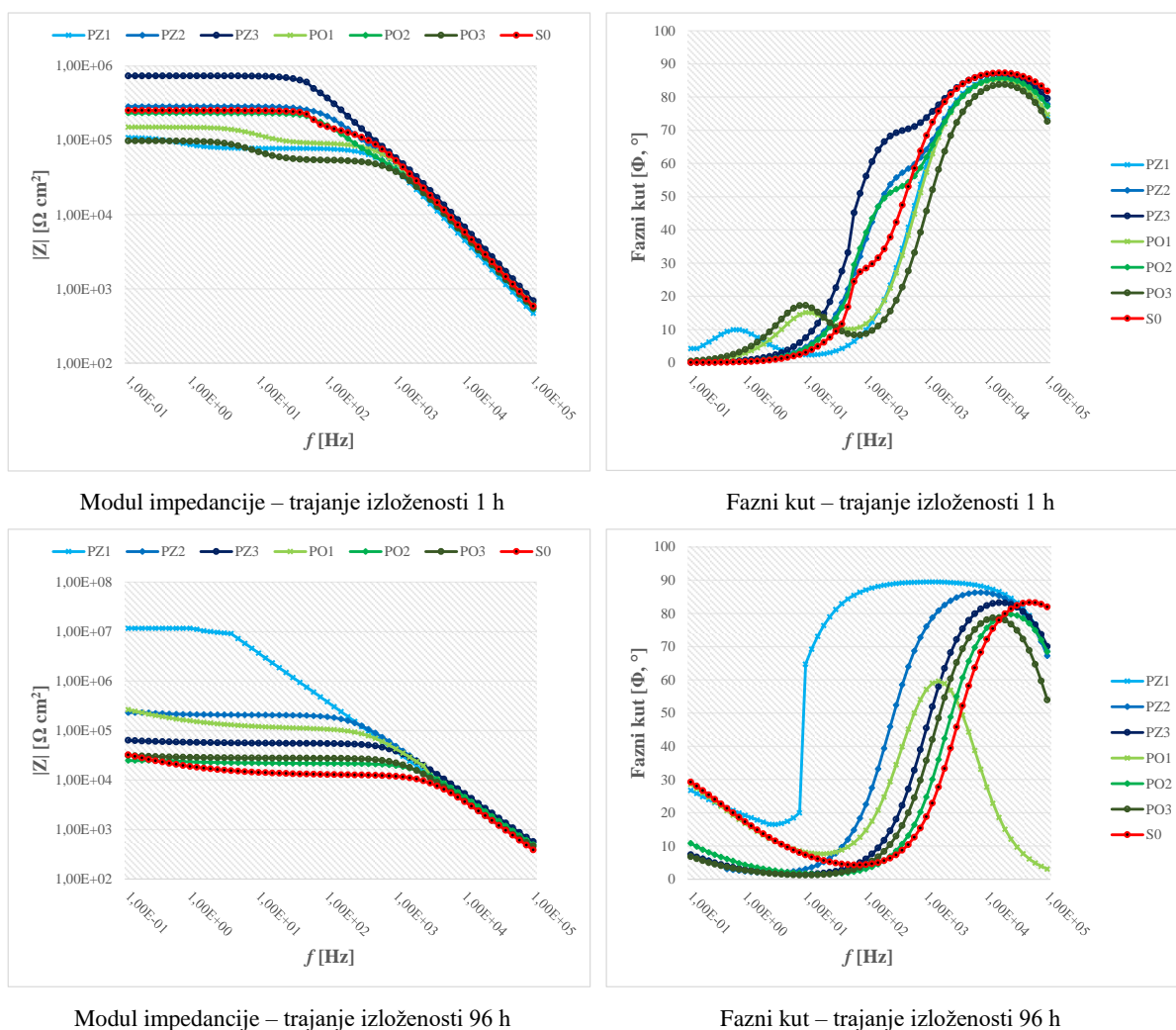
### 6.4.1 Izloženost uzoraka slanoj komori

Temeljem EIS rezultata provedena je sveobuhvatna evaluacija učinkovitosti zaštite izloženih premaza. Uzorci su međusobno uspoređeni uvažavajući ključne varijable kao što su vrsta čahure, koncentracija ugrađenih čahura te vrsta inhibitora korozije. Detaljno su određena pasivna, barijerna svojstva kroz cijelo razdoblje izloženosti, a ujedno su definirana i aktivna svojstva kompozitnih premaza. Za svaki pojedini uzorak predložen je Bode prikaz modula impedancije i faznog kuta te Nyquistov prikaz impedancijskih vrijednosti. Određene su numeričke vrijednosti otpora i kapaciteta premaza, otpora prijenosu naboja i kapaciteta električnog dvosloja. Posebno su objašnjeni i primijenjeni pokazatelji vrijednosti faznog kuta pri frekvenciji od 10 kHz te vrijednosti prijelomnih frekvencija. Dodatno, pojašnjena je znakovitost pokazatelja izmjerene modula impedancije pri niskim frekvencijama, a izračunati su i pokazatelji upojnosti vode te učinkovitosti djelovanja inhibitora korozije.

#### 6.4.1.1 Premazi s PUa čahurama

Impedancijski spektar (Bode dijagram) niskougljičnog čelika s kompozitnim premazima koji se međusobno razlikuju po koncentraciji čahura i vrsti učahurenog inhibitora, nakon izloženosti slanoj komori u trajanju od 60 minuta prikazan je slikom 6-23. Spektar faznog kuta otkriva dvije vremenske konstante kod svih uzoraka. Vremenska konstanta u visokom frekvencijskom području ( $10^4$  Hz) pripisuje se kapacitetu premaza ( $C_{coat}$ ), dok se ona u nižem frekvencijskom području (1 Hz –  $10^2$  Hz) pripisuje kapacitetu oksidnog sloja na granici faza elektrolita i čelika ( $C_{dl}$ ) [2]. Predmetni elementi pokazuju odziv otpornika, a manifestiraju se kroz dva platoa u grafičkom prikazu apsolutne impedancije ( $R_{coat}$  u višem, odnosno  $R_{ct}$  u nižem frekvencijskom području). Relacija elemenata otpora i pojave pora i pukotina u premazu u pravilu je obrnuto proporcionalna. Stoga, odgovarajuća svojstva barijere izravno se očituju kroz visoki otpor pora

premaza, odnosno kvantitativno kroz visoke vrijednosti apsolutne impedancije. U početnoj fazi eksperimentalnog ispitivanja, uzorci s kompozitnim premazom, čije čahure sadržavaju inhibitor cink oleat u srednjoj i višoj koncentraciji pokazuju bolja svojstva barijere (višu vrijednost apsolutne impedancije) u odnosu na uzorke čije čahure sadržavaju inhibitor oxin.



Slika 6-23 Bode prikaz modula impedancije i faznog kuta u funkciji frekvencije – izloženost uzoraka slanoj komori u trajanju od 1 h i 96 h

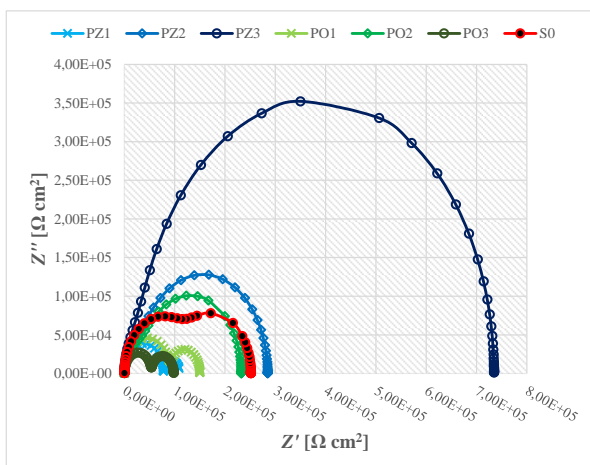
Kvantitativna vrijednost apsolutne impedancije pri niskoj frekvenciji (0,1 Hz) uzorka PZ3, gotovo je dvostruko veća u odnosu na uzorak S0, odnosno na uzorak koji ne sadržava čahure (735 k $\Omega \text{ cm}^2$  u odnosu na 251 k $\Omega \text{ cm}^2$ ). S druge strane, vrijednost apsolutne impedancije pri istoj frekvenciji uzorka PZ1 i PO1, otprilike je dvostruko niža u odnosu na uzorak S0. S obzirom na to da se radi o početnoj fazi izloženosti uzoraka agresivnoj korozivnoj atmosferi, modelirane vrijednosti (usklađene sukladno ekvivalentnom krugu) mogu se djelomično pripisati pasivnim, mehaničkim svojstvima nanesenih kompozitnih premaza. Kod uzorka čiji težinski udio čahura u suhom premazu iznosi 1 wt. % (PZ2 i PO2) nema značajnih odstupanja

od modula impedancije zabilježenog za S0 uzorak (varijacije u vrijednosti do otprilike 10 %). Utjecaj čahura, kao što je prethodno navedeno, jasno je uočljiv kod uzoraka PZ1 i PO1 (kod kojih težinski udio u suhom premazu iznosi 0,5 wt. %), a i kod uzorka PO3 (težinski udio u suhom premazu iznosi 1,6 wt. %), gdje se niže vrijednosti impedancije mogu pripisati novonastalim porama i pukotinama izazvanim ugradnjom čahura u zaštitni sustav. Ugradnja čahura kod uzorka PZ3 (težinski udio od 1,6 wt. %) rezultirala je blokiranjem mikro pora i kanala u premazu te je u konačnici pozitivno djelovala na pasivna svojstva barijere u inicijalnoj fazi.

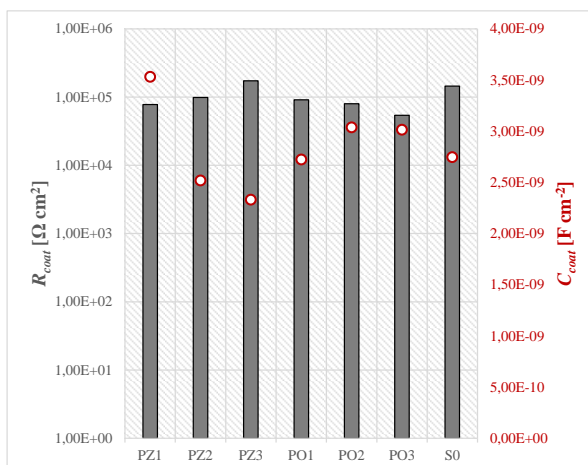
U završnoj fazi eksperimenta svi uzorci koji sadrže učahureni cink oleat te PO1 uzorak bilježe znatno bolja svojstva u odnosu na S0. Modul impedancije za navedene uzorke višestruko je veće vrijednosti od onog zabilježenog kod S0 uzorka, što ukazuje na snažno aktivno inhibicijsko djelovanje (PZ1 i PO1 bilježe i uvećanje u odnosu na početnu fazu izloženosti).

Nyquistov prikaz dobivenih uzoraka izloženih slanoj komori predložen je slikom 6-24. Smanjenje impedancijskih vrijednosti kroz vrijeme izloženosti očituje se smanjenjem radijusa karakterističnih krugova. Predmetna pojava direktna je posljedica difuzije agresivnih elektrolita u pore premaza, odnosno pojave kanala kroz koje ioni elektrolita dolaze u kontakt s površinom metala, što u konačnici dovodi do pojave oštećenja na granici faza premaza i čelika. Naposljetku, to dovodi do procesa razaranja pasivnog oksidnog sloja, odnosno otapanja metala, koji se zatim očituje u promjeni impedancijskog odziva. Prethodno opisana slika prikazuje i kretanje izračunatih vrijednosti otpora i kapaciteta premaza, odnosno otpora prijenosu naboja i kapaciteta električnog dvosloja. Vidljivo je da je u početnoj fazi vrijednost otpora  $R_{coat}$  podjednaka za sve izložene uzroke. U završnoj fazi izloženosti vrijednost otpora daleko je najveća kod PZ1 uzorka. Vrijednost otpora kod S0 uzorka manja je u odnosu na sve ostale uzorke. U načelu, visoke vrijednosti otpora  $R_{ct}$ , odnosno niske vrijednosti kapaciteta  $C_{dl}$  uobičajeni su pokazatelj graničnog upijanja elektrolita, odnosno očuvanog pasivnog integriteta premaza. Iz prikazanih slika jasno je vidljivo da svi uzorci koji sadrže čahure s cink oleatom zadržavaju kapacitivno ponašanje kroz vrijeme izloženosti. S druge strane, uzorci koji sadrže čahure s oxin inhibitorom bilježe veći relativan porast kapaciteta u odnosu na ostale kompozitne premaze. To je pokazatelj lošije zaštitne učinkovitosti u odnosu na PZ uzorke. Bez obzira na to, svi PO uzorci bilježe bolja zaštitna svojstva u odnosu na S0 uzorak. Detaljne numeričke vrijednosti elektrokemijskih parametara dobivenih iz EIS analize uzoraka prikazani su tablicom 6-5.

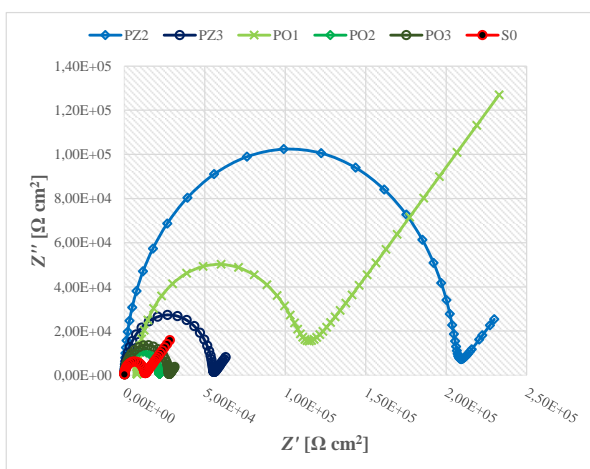




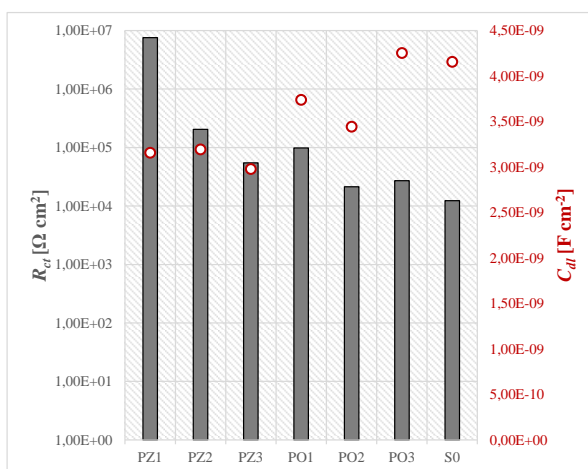
EIS vrijednosti – trajanje izloženosti 1 h



Otpor  $R_{coat}$  i kapacitet  $C_{coat}$  premaza – izloženost 1 h



EIS vrijednosti – trajanje izloženosti 96 h



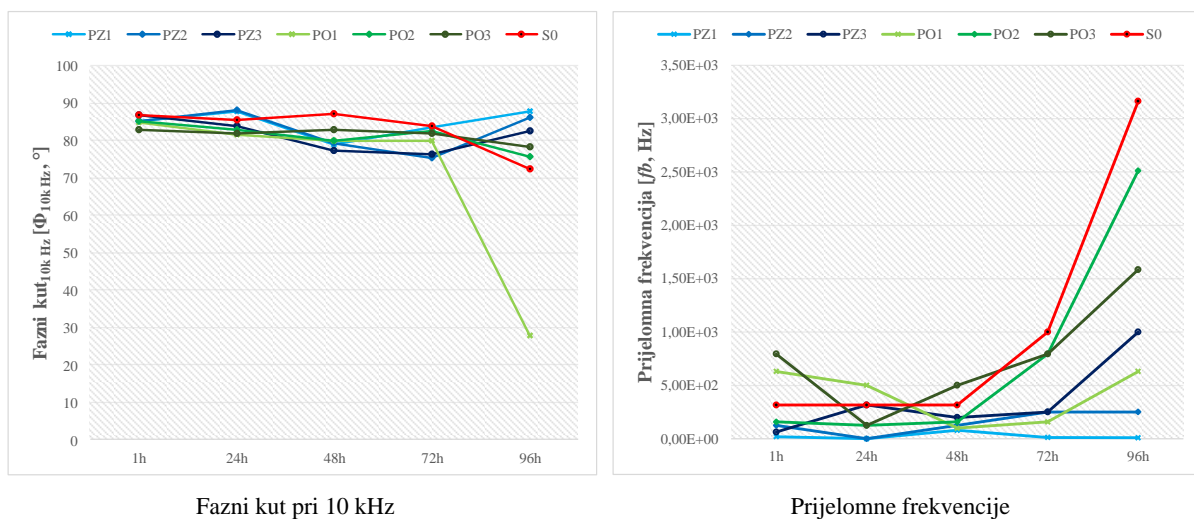
Otpor  $R_{ct}$  i kapacitet  $C_{dl}$  – izloženost 96 h

Slika 6-24 Nyquist prikaz EIS eksperimentalnih vrijednosti; numeričke vrijednosti otpora i kapaciteta premaza, otpora prijenosu naboja i kapaciteta električnog dvosloja, nakon izloženosti uzoraka slanoj komori u trajanju od 1 h i 96 h

Tablica 6-5 Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize uzoraka s PUa čahurama izloženih slanoj komori

Uzorak	Vrijeme [sati]	$R_{coat}$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]	$C_{coat}$ [ $\text{F cm}^{-2}$ ]	$R_{ct}$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]	$C_{dl}$ [ $\text{F cm}^{-2}$ ]	$W$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]
PO1	1	$9,14 \times 10^4$	$2,73 \times 10^{-9}$	$5,85 \times 10^4$	$3,38 \times 10^{-7}$	-
PO2	1	$8,00 \times 10^4$	$3,04 \times 10^{-9}$	$1,52 \times 10^5$	$8,25 \times 10^{-9}$	-
PO3	1	$5,41 \times 10^4$	$3,02 \times 10^{-9}$	$4,37 \times 10^4$	$5,61 \times 10^{-7}$	-
PZ1	1	$7,77 \times 10^4$	$3,53 \times 10^{-9}$	$3,24 \times 10^4$	$8,20 \times 10^{-6}$	-
PZ2	1	$9,86 \times 10^4$	$2,52 \times 10^{-9}$	$1,86 \times 10^5$	$5,01 \times 10^{-9}$	-
PZ3	1	$1,73 \times 10^5$	$2,33 \times 10^{-9}$	$5,61 \times 10^5$	$2,21 \times 10^{-9}$	-
S0	1	$1,45 \times 10^5$	$2,75 \times 10^{-9}$	$1,07 \times 10^5$	$3,33 \times 10^{-8}$	-
PO1	96	-	-	$9,82 \times 10^4$	$3,74 \times 10^{-9}$	$6,27 \times 10^{-6}$
PO2	96	-	-	$2,14 \times 10^4$	$3,44 \times 10^{-9}$	$1,59 \times 10^{-4}$
PO3	96	-	-	$2,72 \times 10^4$	$4,26 \times 10^{-9}$	$2,13 \times 10^{-4}$
PZ1	96	-	-	$7,58 \times 10^6$	$3,16 \times 10^{-9}$	$2,45 \times 10^{-7}$
PZ2	96	-	-	$2,04 \times 10^5$	$3,20 \times 10^{-9}$	$3,54 \times 10^{-5}$
PZ3	96	-	-	$5,46 \times 10^4$	$2,98 \times 10^{-9}$	$9,74 \times 10^{-5}$
S0	96	-	-	$1,24 \times 10^4$	$4,16 \times 10^{-9}$	$5,02 \times 10^{-5}$

Dosadašnja znanstvena literatura ukazuje na činjenicu da je poznavanjem kvantitativne vrijednosti **faznog kuta pri frekvenciji od 10 kHz** moguće utvrditi određena saznanja o učinkovitosti zaštite koju pružaju premazi [217]. Naime, pri visokom otporu prijenosu naboja i/ili vrijednostima električnog dvosloja koje ukazuju na kapacitivno ponašanje, elektrokemijska priroda fazne granice metal-elektrolit je kondenzatorska. U tom slučaju struja će prolaskom kroz kondenzator u pravilu polučiti visoki fazni kut u neposrednoj blizini vrijednosti od  $90^\circ$ . Slikom 6-25 prikazani su trendovi kretanja faznog kuta u vremenu izloženosti uzoraka slanoj komori. Kod uzoraka PZ1 i PZ2 došlo je do povećanja vrijednosti faznog kuta u vremenu, što ukazuje na kontinuirano kapacitivno ponašanje premaza (drugim riječima, premazi kontinuirano posjeduju svojstva izolatora). Značajan pad vrijednosti faznog kuta zabilježen je kod S0 uzorka (s  $87^\circ$  u početnoj fazi izloženosti na  $72^\circ$  u završnoj fazi). Predmetna pojava pripisuje se prije svega pogoršanju svojstva barijere premaza, odnosno početku propadanja metala uslijed korozivnog djelovanja. Najveći pad vrijednosti zabilježen je kod uzorka PO1. Iako je kod navedenog uzorka u promatranom vremenu došlo do povećanja modula impedancije, uzorak u završnoj fazi eksperimenta poprima karakteristike otpornika, što znači da prelazi u fazu naglog pogoršanja pasivnih svojstava.

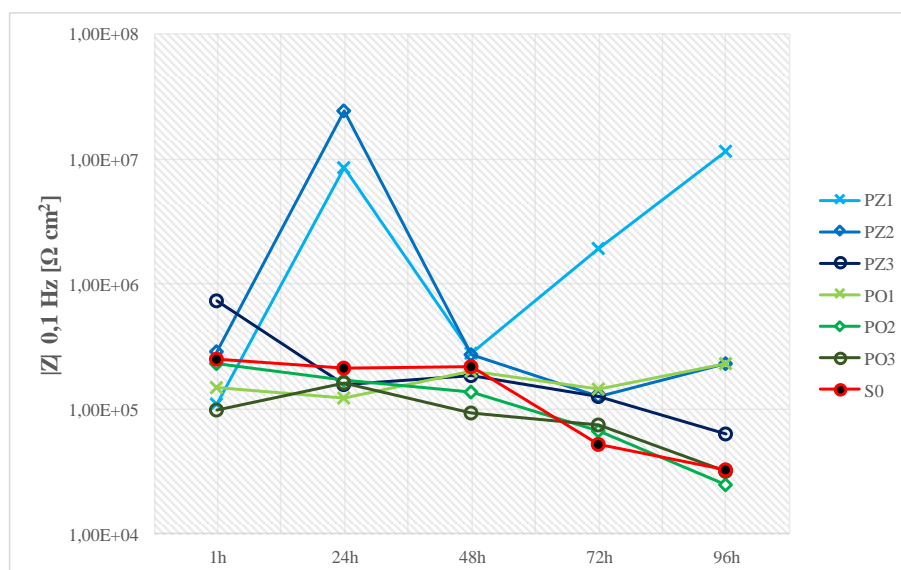


Slika 6-25 Vrijednosti faznog kuta pri frekvenciji od 10 kHz i prijelomnih frekvencija u ovisnosti o vremenu izloženosti uzoraka slanoj komori

Karakteristična veličina **prijelomne frekvencije** predstavlja dodatan pokazatelj učinkovitosti zaštite koji je moguće izračunati temeljem dobivenih EIS podataka. Vrijednost navedenog parametra definira se kao točka u kojoj je po prvi puta zabilježena transmisija iz kapacitivnog u otporno ponašanje (u tijeku pomicanja frekvencijskih iznosa od viših prema nižima). U Bode prikazu vrijednost prijelomne frekvencije odgovara frekvencijskoj točki u kojoj vrijednost faznog kuta iznosi  $45^\circ$  [218]. Uvećanje vrijednosti prijelomne frekvencije u kombinaciji s

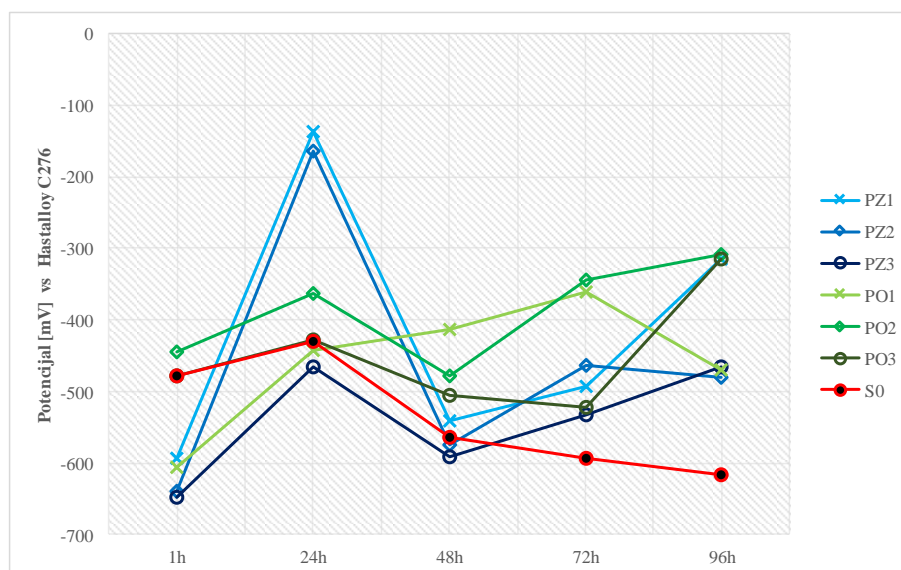
zmanjenjem vrijednosti impedancijskog modula jasno ukazuju na činjenicu pojave i rasta oštećenja u premazu, odnosu do smanjenja učinkovitosti zaštite. Vrijednosti prijelomne frekvencije prikazane slikom 6-25 jasno ukazuju na činjenicu da uzorci PZ1 i PZ2 zadržavaju kapacitivno ponašanje kroz cijelo razdoblje izloženosti. S druge strane, uzorak S0 nakon 72 sata ulazi fazu intenzivnog otpornog ponašanja. Vrijednosti prijelomne frekvencije za navedeni uzorak u završnoj fazi eksperimenta najviše su odnosu na vrijednosti zabilježene za bilo koji drugi uzorak. Predmetni pokazatelj u korelaciji je s relativnim povećanjem aktivnog elektrokemijskog područja, odnosno s povećanjem površine odvojenog sloja na granicama faze niskougljičnog čelika u premazu.

Znakovit pokazatelj koji se dovodi u vezu s učinkovitošću zaštite, odnosno temeljem kojeg je moguće napraviti evaluaciju barijernih svojstava premaza jest izmjereni modul impedancije pri niskim frekvencijama. Slikom 6-26 prikazani su vremenski trendovi izmjerenog modula impedancije pri frekvenciji od 100 mHz za sve izložene uzroke. Jasno se iščitava dominantnost uzoraka PZ1 i PZ2. Nakon izloženosti u trajanju od 24 sata očigledan je značajan porast u vidu modula impedancije, koji se prvenstveno pripisuje snažnom aktivnom odzivu u smislu oslobađanja cink oleata iz čahura te njegovog inhibitorskog djelovanja (ugrađena karakteristika samoobnovljivosti). Gotovo svi uzorci koji sadrže kompozitne premaze bilježe više vrijednosti u odnosu na S0, kod kojeg je očigledan kontinuirani negativan trend. PO1 uzorak bilježi povoljnija svojstva u odnosu na PO2 i PO3. Navedeni rezultati pokazatelj su da se dodatkom čahura u nižim koncentracijama dolazi do boljeg očuvanja integriteta matrice premaza.



**Slika 6-26** Izmjereni modul impedancije pri frekvenciji od 100 mHz u ovisnosti o vremenu izloženosti uzoraka slanoj komori

Zabilježene vrijednosti **potencijala otvorenog strujnog kruga** tijekom vremena izloženosti uzoraka slanoj komori prikazana je slikom 6-27. Profili krivulja otkrivaju dominantnost kompozitnih premaza u vidu zaštitne učinkovitosti u odnosu na premaz koji ne sadrži čahure. Naime, kao što je vidljivo, S0 krivulja bilježi silazni trend tijekom razdoblja izloženosti, zadržavajući se konstantno u aktivnom području elektrokemijskih redukcijско-oksidacijskih reakcija. Izrazito veliki skok vrijednosti potencijala kod PZ1 i PZ2 uzoraka nakon 24 sata ukazuje na proces samoobnove, odnosno na aktivno djelovanje oslobođenog inhibitora korozije. Očito je da se radi o provođenju metalne površine niskougličnog čelika u pasivno područje (sukladno Pourbaixovom dijagramu [219]), promjenom korozijskog potencijala u smjeru pozitivnih vrijednosti. Veće vrijednosti korozijskog potencijala kod svih uzoraka s kompozitnim premazima u odnosu na S0 upućuju na činjenicu djelotvorne aktivne zaštite kočenjem anodnih reakcija te smanjenjem mogućnosti apsorpcije agresivnih iona klorida iz okoliša. Naročito veliki skok u završnoj fazi izloženosti kod uzoraka koji sadrže učahureni inhibitor oxin pripisuje se stvaranju vrlo stabilnih kompleksa između deprotoniranih molekula oxina ( $8Q^-$ ) i kationa željeza ( $Fe^{2+}$  i osobito  $Fe^{3+}$ ).



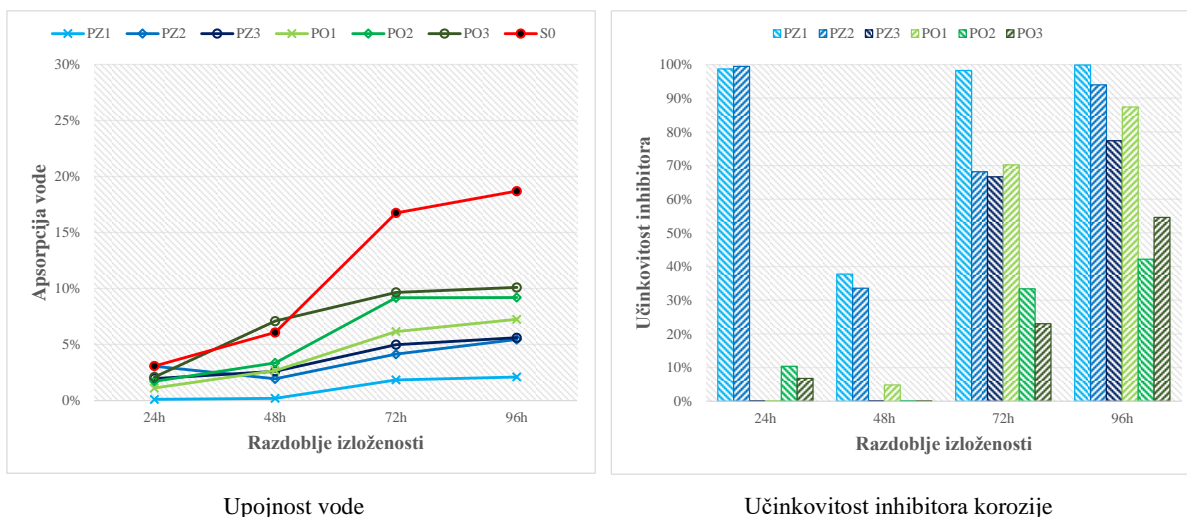
Slika 6-27 Vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga u ovisnosti o vremenu izloženosti uzoraka slanoj komori

Jedan od ključnih parametara za evaluaciju barijerne učinkovitosti je **upojnost vode**. Apsorpcija, odnosno upijanje vode smatra se jednim od pokazatelja početne faze degradacije premaza. Kvantifikacijom navedenog parametra moguće je odrediti učinkovitost pasivnih zaštitnih svojstava te predvidjeti ponašanje premaza u realnim uvjetima. Količinu upijene vode u izloženim organskim premazima moguće je procijeniti temeljem dobivenih EIS rezultata.

Naime, dielektrična konstanta tipičnog polimernog materijala kreće se u iznosima od 3 do 8, što je znatno manje od dielektrične konstante vode koja iznosi 78,5 pri 25 °C [220]. Stoga, tijekom procesa upijanja vode u premaz efektivna dielektrična konstanta raste proporcionalno s porastom kapaciteta premaza. Navedenu činjenicu moguće je prikazati matematičkim relacijama koju su opisali *Brasher i Kingsbury* [221] na sljedeći način:

$$\text{Vodoupojnost [\%]} = \frac{\log\left(\frac{C_t}{C_0}\right)}{\log \varepsilon_w} \times 100 \quad (37)$$

pri čemu je  $C_t$  kapacitet premaza u vremenu  $t$ ,  $C_0$  kapacitet premaza u vremenu  $t = 0$ , a  $\varepsilon_w$  dielektrična konstanta vode. Dakle, kako bi se odredio volumni udio upijene vode u premaz potrebno je poznavati vrijednost kapaciteta premaza u datom trenutku. Određivanje predmetne vrijednosti iz dobivenih EIS podataka je dvoznačno jer se premazi u realnosti ne ponašaju poput idealnih kondenzatora. Stoga, kako bi se EIS podaci zorno opisali potrebno je uvesti tzv. „učinkoviti kondenzator“ koji se temelji na matematičkim izračunima pri konstantnoj frekvenciji ili na parametru konstantnog faznog elementa (CPE). Krivulje upojnosti vode uzoraka koji su bili izloženi slanoj komori prikazane su slikom 6-28. Generalno gledajući, krivulje upijanja vode u organskim premazima možemo načelno razdvojiti u dvije faze. U inicijalnoj fazi dolazi do ispunjenja mikro šupljina premaza vodom. Volumni udio vode u premazu se linearno povećava u odnosu na kvadratni korijen vremena. Predmetnu fazu moguće je matematički opisati *Prvim Fickovim zakonom*, odnosno zakonom difuzije čestica. Druga faza može se nazvati fazom zasićenja, odnosno fazom u kojoj polarne molekule vode ostvaruju interakciju s polarnim elementima ili ionima premaza. Kod dulje izloženosti, u završnoj fazi mogu nastupiti pojave poput polimerne hidrolize, promjene vodljivosti ili ljuštenja premaza, pri čemu dolazi do intenzivnog upijanja vode. Kao što je vidljivo iz rezultata, upojnost vode nakon izloženosti u trajanju od 24 sata najviša je kod uzorka S0. Navedena pojava može se pripisati činjenici poboljšanju mehaničkih svojstava kompozitnih premaza, odnosno povećanju učinkovitosti pasivne barijere prema vanjskim medijima izazvane ugradnjom mikročahura. Predmetnu pojavu nedavno su potvrdili i *Hosseini i Aboutalebi* u svom istraživanju [222]. Nakon izloženosti u trajanju od 96 sati upojnost vode je otprilike duplo veća kod S0 uzorka u odnosu na uzorke koji sadrže čahure s oxin inhibitorom, odnosno višestruko veća u odnosu na uzorke koji sadrže čahure s cink oleatom.



Slika 6-28 Upojnost vode i učinkovitost inhibitora korozije uzoraka koji sadrže PUa čahure izloženih slanoj komori

Temeljem EIS rezultata moguće je kvantificirati **učinkovitost djelovanja inhibitora korozije**. Navedeni pokazatelj omogućuje nedvosmisleni identifikaciju uspješnosti aktivnog odziva kod kompozitnih premaza. Uslijed djelovanja inhibitora korozije dolazi do povećanja otpora prijenosu naboja na granici faza niskougljičnog čelika i elektrolita. Učinkovitost inhibitora utvrđena je sljedećom matematičkom relacijom:

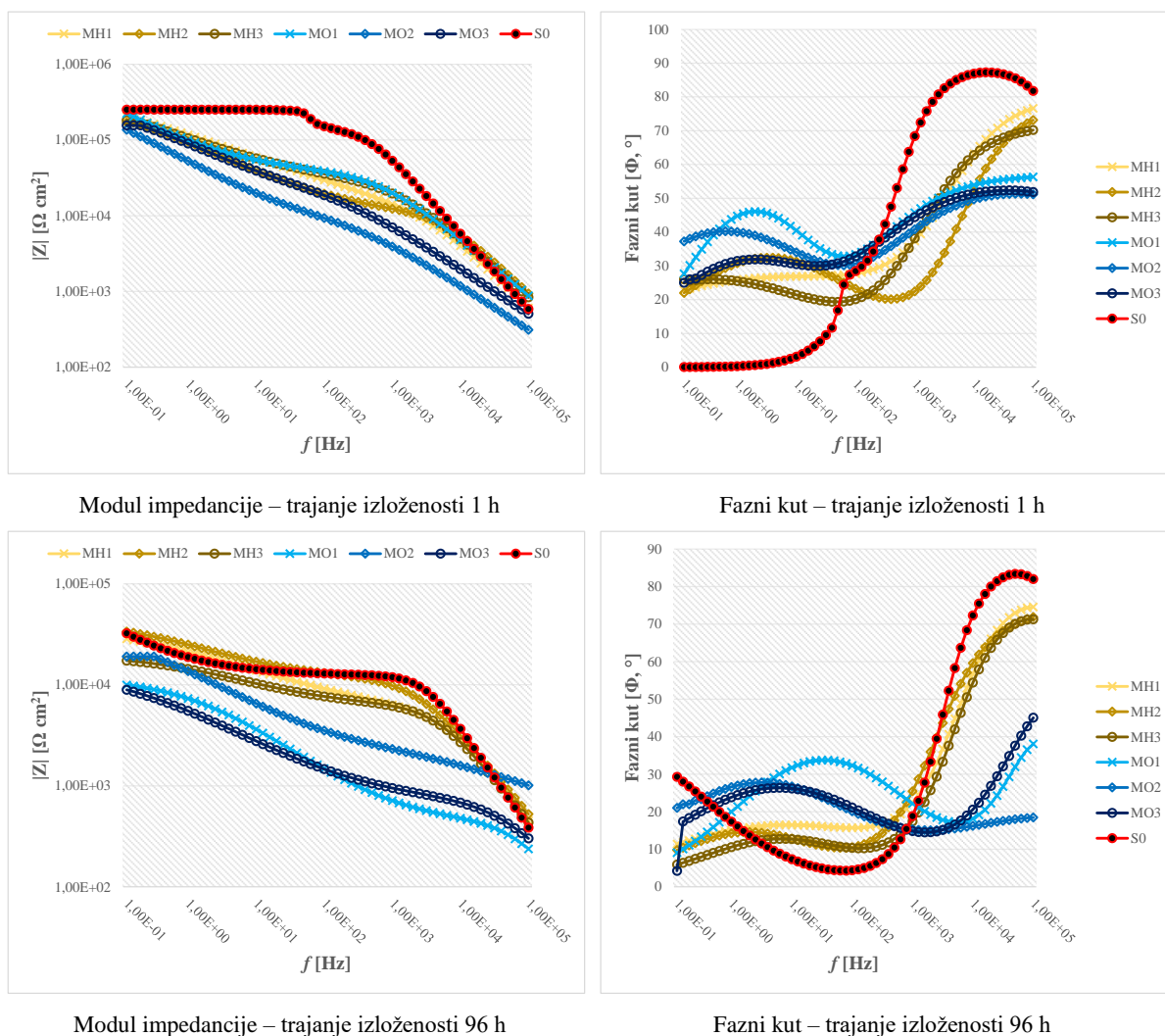
$$\eta [\%] = \frac{R_{ct,0}^{-1} - R_{ct,inh}^{-1}}{R_{ct,0}^{-1}} \times 100 \quad (38)$$

pri čemu je  $R_{ct,0}$  otpor prijenosu naboja sustava koji ne sadrži inhibitor korozije, a  $R_{ct,inh}$  otpor prijenosu naboja sustava koji sadrži inhibitor korozije.

Na slici 6-28 prikazani su rezultati učinkovitosti inhibitora kod premaza izloženih slanoj komori, a koji sadrže PUa čahure. Očigledna je podudarnost s prethodno izmjerenim modulom impedancije. Izuzetno aktivno djelovanje ostvareno je kod uzoraka PZ1 i PZ2 već nakon izloženosti u trajanju od 24 sata (učinkovitost od gotovo 100 %). Pad učinkovitosti inhibitora nakon 48 sati pa ponovni rast u razdoblju nakon toga pripisuje se dinamici oslobađanja inhibitora iz čahura. Oscilacije titranja vrijednosti učinkovitosti kod oxin inhibitora u iznosima manjim od 10 % u prvih 48 sati izloženosti pripisuju se pojavi pasivacije i depasivacije koja je karakteristična za površinu čelika u korozivnom slanom okruženju. U završnoj fazi izloženosti, očigledno je aktivno djelovanje inhibitora korozije kod svih kompozitnih premaza, pri čemu najbolja svojstva ostvaruju redom PZ1, PZ2, PO1 i PZ3 uzorci.

### 6.4.1.2 Premazi s MS česticama

EIS spektar zabilježen kod uzoraka s kompozitnim premazima koji sadrže MS čestice, odnosno učahurene inhibitore korozije HOBt i oxin može se okarakterizirati s tri vremenske konstante. Visokofrekventni odziv ( $10^5$  Hz), vidljiv na krivuljama prikazanima na slici 6-29, može se pripisati otporu premaza. Druga vremenska konstanta, uobičajeno vidljiva u području srednjih frekvencija povezuje se s prirodnim slojem oksida niskougličnog čelika. Međutim, nakon izloženosti vrlo agresivnom okruženju u trajanju od 96 sati, došlo je do razaranja predmetnog sloja te do pojave korozijskih reakcija. Shodno tome, isti nije ni zabilježen u odzivnom EIS spektru. Posljedično, EIS spektrom zabilježen je proces korozije, koji se opisuje elementima  $CPE_{dl}$  i  $R_{ct}$  u frekvencijskom području od 1 do 10 Hz. Navedena pojava u ovom slučaju može se okarakterizirati kao druga vremenska konstanta. Treća vremenska konstanta pojavljuje se pri najnižim frekvencijama te se ista povezuje s prijenosom mase korozivnih tvari između površine niskougličnog čelika i elektrolita.



Slika 6-29 Bode prikaz modula impedancije i faznog kuta u funkciji frekvencije – izloženost uzoraka koji sadrže MS čestice slanoj komori u trajanju od 1 h i 96 h

Modul impedancije kod svih kompozitnih premaza koji sadrže MS čestice u početnoj je fazi podjednake vrijednosti. Istovremeno, vrijednost zabilježena pri niskoj frekvenciji za S0 uzorak u prosjeku je oko 20 % veća u odnosu na sve ostale uzorke. Predmetna pojava vjerojatno je određenom mjerom uvjetovana dodatnim difuzijskim putevima koji su se stvorili oko potencijalnih aglomeriranih dijelova MS čestica unutar premaza. Kao što je prethodno navedeno u teorijskom pregledu disertacije, razina adhezije oksidnih čestica i matrice polimernog premaza na nižoj je razini u odnosu na međusobno privlačenje polimernih čahura i organskih polimernih premaza. To je vjerojatno i osnovni razlog brže degradacije MO uzoraka, kod kojih je u početnoj fazi izostala odgovarajuća aktivna reakcija uvjetovana djelovanjem inhibitora korozije oxina.

Nyquist prikaz EIS spektra u završnoj fazi izloženosti uzoraka (vidljiv na slici 6-30) odražava i potvrđuje prethodno navedena opažanja. Nepotpuni polukrug odgovara procesu korozije, dok linije pri nižim frekvencijama označavaju proces difuzijskog prijenosa mase korozivskih tvari u tijeku korozivskog procesa. Kako bi se unaprijedilo usklađivanje izmjerenih vrijednosti s odabranim ekvivalentnim krugom, element kruga koji predstavlja kapacitet sustava izražen je u obliku konstantnog faznog elementa (CPE). Time se postigla veća točnost u vidu određivanja vrijednosti električnih parametara cijelog sistema. Naime, CPE element se često koristi kako bi se interpretirao impedancijski spektar distribuiranog sustava koji nije moguće izraziti konačnim brojem idealnih električnih elemenata. Umjesto toga, izmjerene EIS vrijednosti prikazuju se u vidu admitancije sustava koji se može matematički izraziti [223]. Impedancija CPE elementa opisuje se sljedećim matematičkim relacijama:

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (39)$$

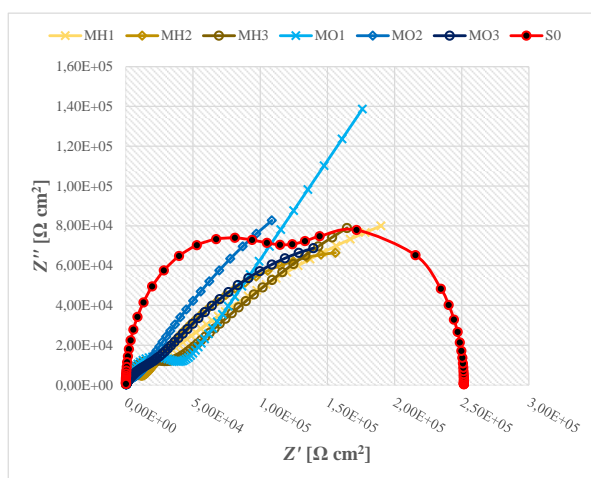
pri čemu  $Q$  označava veličinu CPE elementa,  $j$  korijen od -1 (imaginarna jedinica),  $\omega$  kutnu frekvenciju, a  $n$  fazni pomak. Vrijednosti kapaciteta prikazanih slikom i tablicom u nastavku izračunati su na sljedeći način:

$$C = Q(\omega_{max})^{n-1} \quad (40)$$

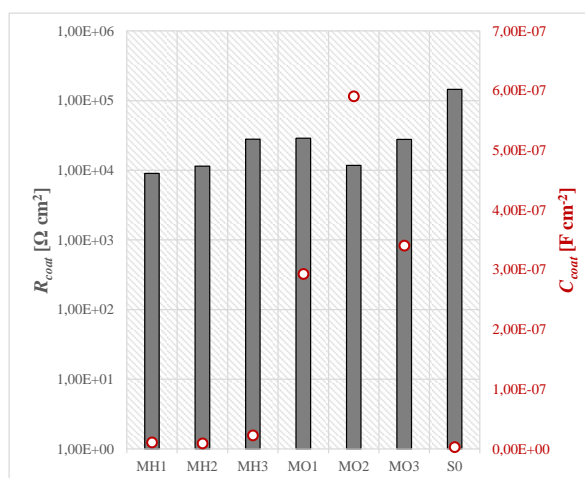
pri čemu  $\omega_{max}$  označava kutnu frekvenciju u kojoj  $Z''$  dostiže maksimum dotične vremenske konstante. Fazni pomak  $n$  može se koristiti kao mjerilo za heterogenost sustava. Naime, vrijednost predmetnog parametra daje informacije o stupnju površinske nehomogenosti. Ovisno o vrijednosti  $n$ , CPE u predmetnom slučaju može predstavljati otpor ( $n = 0$ ,  $Q = R$ ), kapacitet ( $n = 1$ ,  $Q = C$ ) ili Warburgovu impedanciju ( $n = 0,5$ ,  $Q = W$ ). Drugim riječima, ako se vrijednost  $n$  kreće u blizini 1, CPE nalikuje na kondenzator. Vrijednost faznog kuta u tom istom slučaju ne iznosi  $90^\circ$ , već je niža i konstantna pri svim frekvencijama [94].



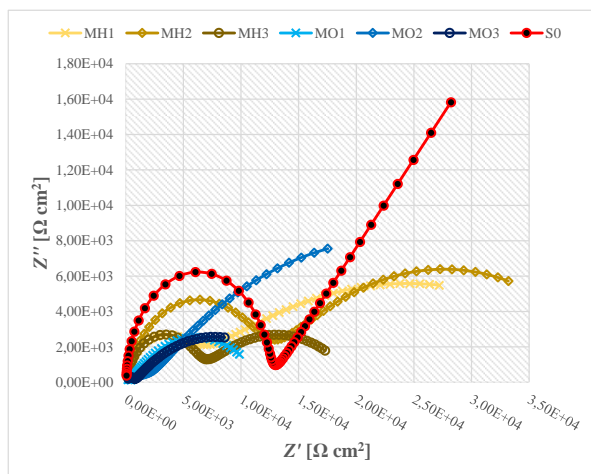
Veće vrijednosti otpora  $R_{ct}$  u završnoj fazi izloženosti kod svih MH uzoraka te kod uzorka MO2 u odnosu na S0 uzorak, pokazatelj su aktivnog djelovanja inhibitora. Elektrokemijski odziv kod svih MH uzoraka je usporediv. Očigledno je da je veća koncentracija MS čestica rezultirala nižim  $R_{ct}$  vrijednostima, što dodatno potvrđuje činjenicu povećanja potencijalnog faktora aglomerata paralelno s povećanjem koncentracije ugrađenih čestica. Vrijednosti kapaciteta kod svih izloženih uzoraka ukazuju na intenzivan transport korozivnih tvari, odnosno destrukciju metala. To znači da u završnoj fazi premazi ne posjeduju svojstva kapacitivnog ponašanja, niti pružaju odgovarajuću zaštitu od korozije. Detaljne numeričke vrijednosti zabilježenih elektrokemijskih parametara prikazane su tablicom 6-6.



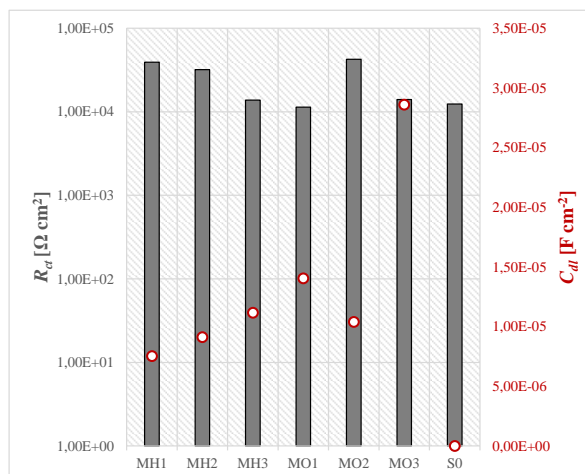
EIS vrijednosti – trajanje izloženosti 1 h



Otpor  $R_{coat}$  i kapacitet  $C_{coat}$  premaza – izloženost 1 h



EIS vrijednosti – trajanje izloženosti 96 h



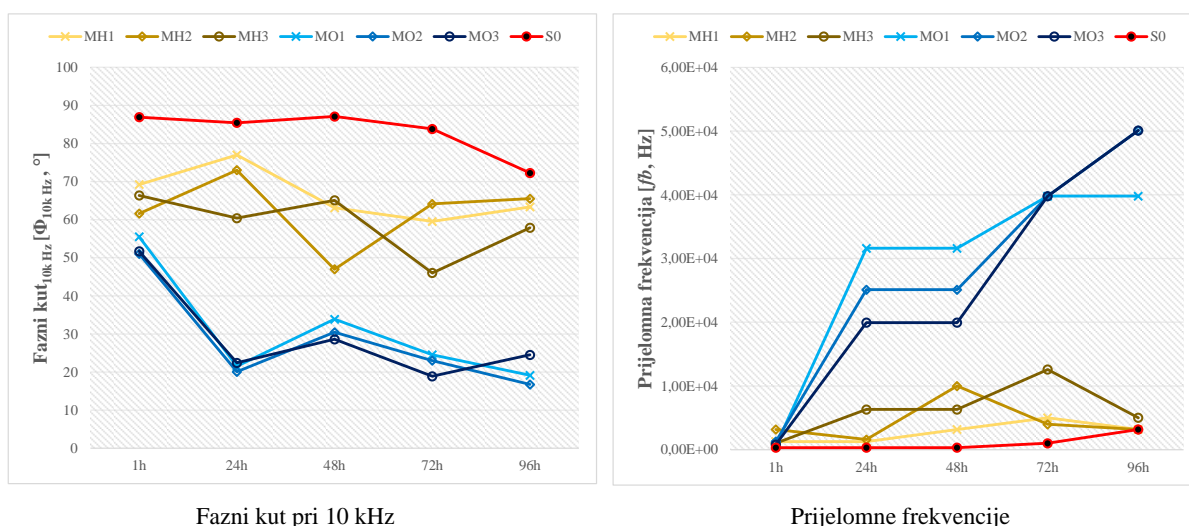
Otpor  $R_{ct}$  i kapacitet  $C_{dl}$  – izloženost 96 h

Slika 6-30 Nyquist prikaz EIS eksperimentalnih vrijednosti; numeričke vrijednosti otpora i kapaciteta premaza, otpora prijenosu naboja i kapaciteta električnog dvosloja, nakon izloženosti uzoraka koji sadrže MS čestice slanoj komori u trajanju od 1 h i 96 h

Tablica 6-6 Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize uzoraka s MS česticama izloženih slanoj komori

Uzorak	Vrijeme [sati]	$Q_1$ [F cm <sup>-2</sup> ]	$n_1$	$R_{coat}$ [Ω cm <sup>2</sup> ]	$Q_2$ [F cm <sup>-2</sup> ]	$n_2$	$R_{ct}$ [Ω cm <sup>2</sup> ]	$W$ [Ω cm <sup>2</sup> ]
MH1	1	$1,19 \times 10^{-8}$	0,88	$9,01 \times 10^3$	$4,16 \times 10^{-6}$	0,36	$7,23 \times 10^5$	-
MH2	1	$1,04 \times 10^{-8}$	0,86	$1,15 \times 10^4$	$3,67 \times 10^{-6}$	0,51	$3,18 \times 10^5$	-
MH3	1	$2,81 \times 10^{-8}$	0,79	$2,80 \times 10^4$	$5,22 \times 10^{-6}$	0,41	$7,55 \times 10^5$	-
MO1	1	$4,62 \times 10^{-7}$	0,63	$2,88 \times 10^4$	$1,40 \times 10^{-6}$	0,70	$5,64 \times 10^5$	-
MO2	1	$9,71 \times 10^{-7}$	0,61	$1,17 \times 10^4$	$6,39 \times 10^{-6}$	0,55	$5,44 \times 10^5$	-
MO3	1	$5,54 \times 10^{-7}$	0,61	$2,77 \times 10^4$	$3,87 \times 10^{-6}$	0,52	$3,17 \times 10^5$	-
S0	1	$2,78 \times 10^{-9}$	0,99	$1,45 \times 10^5$	$5,13 \times 10^{-8}$	0,65	$1,07 \times 10^5$	-
MH1	96	$1,43 \times 10^{-8}$	0,91	$4,87 \times 10^3$	$2,14 \times 10^{-5}$	0,35	$3,93 \times 10^4$	-
MH2	96	$3,07 \times 10^{-8}$	0,83	$1,18 \times 10^4$	$1,89 \times 10^{-5}$	0,48	$3,19 \times 10^4$	-
MH3	96	$1,85 \times 10^{-8}$	0,88	$6,24 \times 10^3$	$2,37 \times 10^{-5}$	0,47	$1,38 \times 10^4$	-
MO1	96	$2,15 \times 10^{-8}$	0,92	$3,59 \times 10^2$	$2,64 \times 10^{-5}$	0,53	$1,14 \times 10^4$	-
MO2	96	$6,71 \times 10^{-6}$	0,37	$2,60 \times 10^3$	$2,16 \times 10^{-5}$	0,48	$4,24 \times 10^4$	-
MO3	96	$9,52 \times 10^{-8}$	0,77	$7,11 \times 10^2$	$6,40 \times 10^{-5}$	0,45	$1,40 \times 10^4$	-
S0	96	-	-	-	$8,26 \times 10^{-9}$	0,51	$1,24 \times 10^4$	$5,02 \times 10^{-5}$

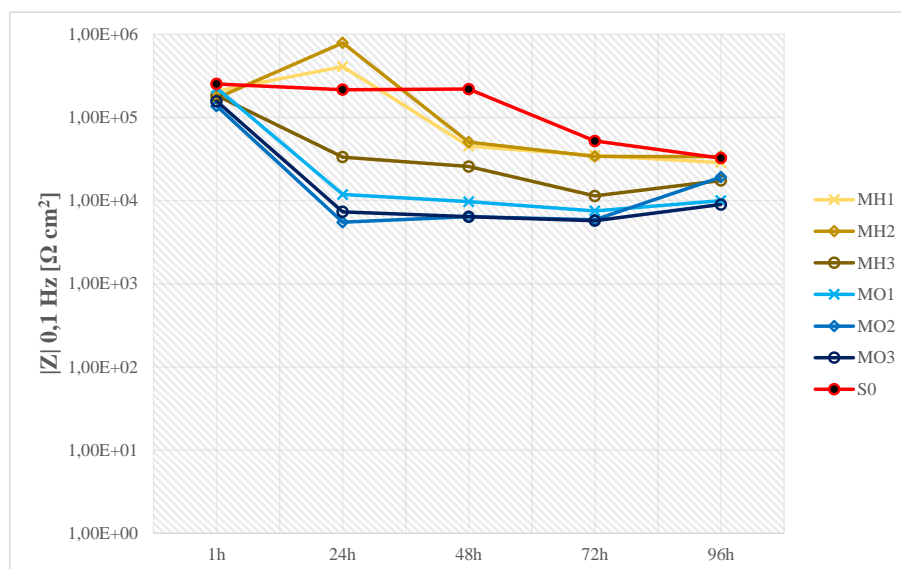
Izraziti pad faznog kuta pri frekvenciji od 10 kHz zabilježen je kod svih MO uzoraka. Porast predmetne vrijednosti nakon izloženosti u trajanju od 24 sata zabilježen je kod uzoraka MH1 i MH2. Navedena činjenica u kombinaciji s opaženim padom vrijednosti prijelomne frekvencije u istom vremenskom razdoblju ukazuje na kapacitivno ponašanje premaza, odnosno aktivni odziv u vidu oslobađanja i djelovanja HOBt inhibitora korozije. Kod MO uzoraka u inicijalnom razdoblju izloženosti zabilježen je i relativno intenzivan porast vrijednosti prijelomne frekvencije, što znači da u tom razdoblju ne postoji aktivni odziv, ili isti nije dovoljno učinkovit. Opisani trendovi grafički su prikazani slikom 6-31.



Slika 6-31 Vrijednosti faznog kuta pri frekvenciji od 10 kHz i prijelomnih frekvencija uzoraka koji sadrže MS čestice – izloženost slanoj komori

Prethodno navedena spoznaja može se objasniti činjenicom da je oxin relativno slabo topljiv u kontaktu s pH neutralnim vodenim okolišem [50] pa do intenzivnijeg aktivnog djelovanja dolazi tek u potonjoj fazi kada dolazi do promjene lokalne pH vrijednosti na površini metalnog supstrata uslijed odvijanja korozivnog procesa.

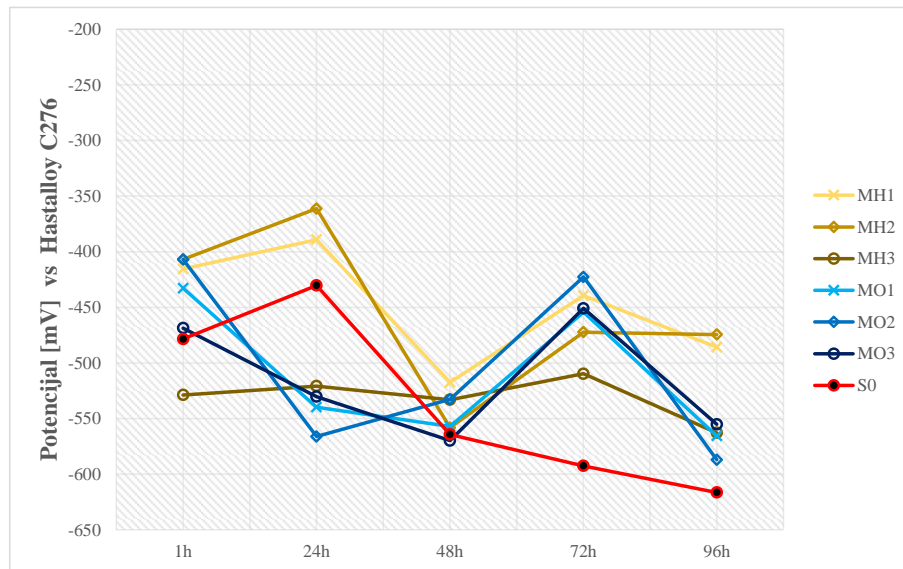
Trend izmjerenog modula impedancije kroz cijelo razdoblje izloženosti prikazan je slikom 6-32. Očigledno je da izmjerene vrijednosti kod kompozitnih premaza nadmašuju vrijednosti za S0 uzorak tek u dva slučaja. Radi se o vrijednostima svojstvenima uzorcima MH1 i MH2 i to u razdoblju izloženosti od 24 sata. Ovim putem ponovno se potvrđuje činjenica autonomnog aktivnog odziva (karakteristike samoobnovljivosti) te poboljšanja učinkovitosti zaštite u promatranom razdoblju. Isto tako, ponovno se potvrđuje i mogućnost stvorenih dodatnih puteva za elektrolit izazvanih potencijalnim aglomeratima MS čestica unutar premaza. Naime, kao što je vidljivo vrijednost modula impedancije u razdoblju izloženosti od 48 sati ponovno pada, vjerojatno uslijed pojave dodatnih kontakata elektrolita i metala te nedovoljne lokalne prisutnosti HOBt inhibitora u datom trenutku. Aktivni odziv kod MO uzoraka vidljiv je tek u jednom slučaju (MO2 u završnoj fazi izloženosti). Predmetni premazi ne pružaju učinkovitu zaštitu.



**Slika 6-32** Izmjereni modul impedancije pri frekvenciji od 100 mHz uzoraka koji sadrže MS čestice – izloženost slanoj komori

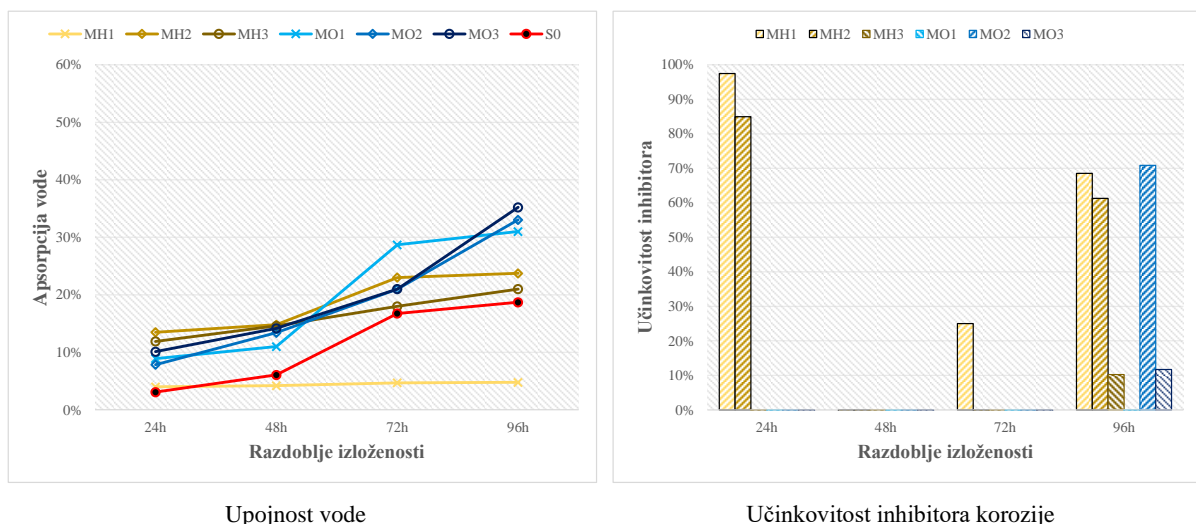
Trendovi kretanja potencijala otvorenog strujnog kruga (prikazano slikom 6-33) ukazuju na kočenje anodnih reakcija u dva vremenska navrata. U razdoblju izloženosti od 24 sata vidljiva je promjena korozivnog potencijala u smjeru pozitivnih vrijednosti kod MH1 i MH2 uzoraka. Slična promjena vidljiva je i kod svih MO uzoraka u vremenskom razdoblju izloženosti od

72 sata. To potvrđuje prethodno navedenu spoznaju da aktivna reakcija u slučaju MS čestica koje sadrže oxin, u vidu okolišnih uvjeta koje simulira slana komora, nastupa s određenim vremenskim odmakom. U završnoj fazi eksperimenta vrijednosti zabilježene za sve kompozitne premaze veće su u odnosu na vrijednost zabilježenu za S0 uzorak. To znači da je u predmetnoj fazi u tijeku aktivna reakcija inhibicije kod svih kompozitnih uzoraka.



Slika 6-33 Vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga uzoraka koji sadrže MS čestice – izloženost slanoj komori

Intenzitet prethodne spoznaje računski je kvantificiran (rezultati prikazani slikom 6-34) te je određena učinkovitost aktivnog djelovanja.



Upojnost vode

Učinkovitost inhibitora korozije

Slika 6-34 Upojnost vode i učinkovitost inhibitora korozije uzoraka koji sadrže MS čestice izloženih slanoj komori

Kao što je vidljivo, učinkovitost u završnoj fazi ni u kojem slučaju ne prelazi 70 %, što nije dovoljno za pružanje odgovarajuće zaštite od korozivnih reakcija. Učinkovitost aktivne zaštite na odgovarajućoj je razini tek u slučaju MH1 i MH2 uzoraka, i to nakon izloženosti u trajanju od 24 sata.

Prethodna slika prikazuje i razine upojnosti vode u izložene premaze. Razine upijene vode kod kompozitnih premaza značajne su već nakon eksperimentalnog razdoblja u trajanju od 24 sata, nakon čega se bilježi daljnji linearan porast. Izuzetak je uzorak MH1 koji pokazuje najbolja zaštitna svojstva u kompariranoj grupi uzoraka.

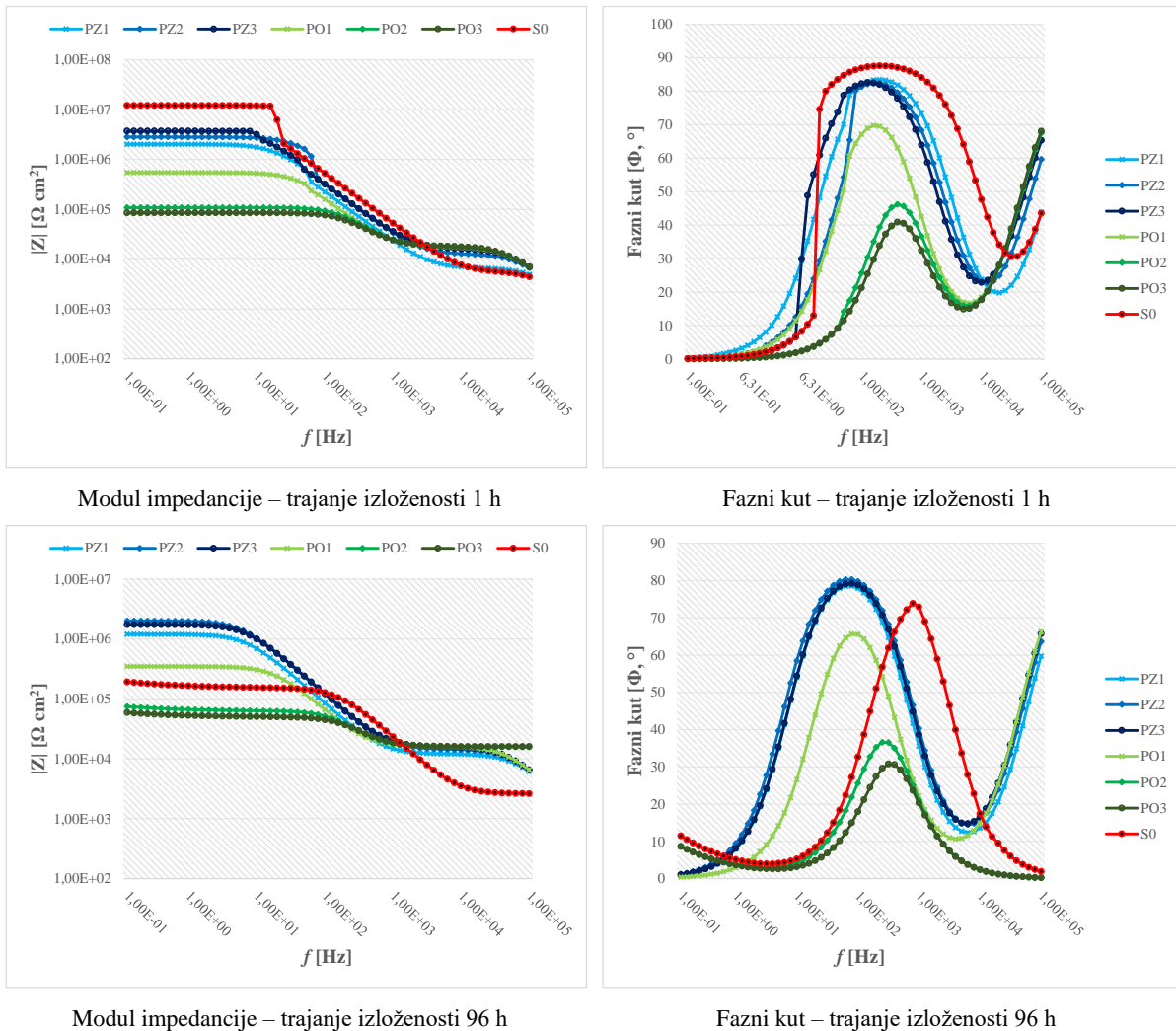
#### **6.4.2 Izloženost uzoraka vlažnoj komori**

Eksperimentalne aktivnosti kao jedan od varijabilnih elemenata uključuju i različitost primijenjenih faktora koji tvore cjelinu agresivnog okoliša. Uočeno je da izloženi premazi poprimaju različita svojstva s obzirom na uvjete u kojima su izloženi. Iako neki od novo razvijenih kompozitnih premaza nisu primjenjivi u uvjetima koje simulira slana komora, isti mogu pružati učinkovitu zaštitu u uvjetima koje simulira npr. vlažna komora. Stoga, rezultate elektrokemijskog odziva valja prikazivati i interpretirati zasebno za svaku vrstu agresivnog okoliša. U nastavku je dan detaljan pregled dobivenih EIS eksperimentalnih vrijednosti za uzorke koji su bili izloženi vlažnoj komori.

##### **6.4.2.1 Premazi s PUa čahurama**

Odzivni EIS spektar se u načelu može razgraničiti na tri frekvencijska područja (više, srednje i niže frekvencije) koja se mogu dovesti u vezu s različitim dijelovima izloženih uzoraka. Elektrokemijski odziv (plato) pri visokim frekvencijama u završnoj fazi eksperimenta, vidljiv na slici 6-35, dovodi se u vezu s otporom premaza. Isto tako, na navedenoj slici primjećuju se odzivi u području srednjih frekvencija, koji se uobičajeno dovode u vezu s oksidnim slojem između premaza i metalne površine te pojavom korozije. Proces korozije s vremenom uzrokuje propadanje sloja oksida te potiskuje odziv u predmetnom frekvencijskom području. Stoga, u završnoj fazi eksperimenta, u EIS spektru se ističu odzivi pri najnižim frekvencijama, koji se dovode u vezu s procesima korozije ( $R_{ct}$  i  $C_{dl}$ ) te difuzijom korozivnih tvari ( $R_w$  i  $C_w$ ). Prikazane vrijednosti impedancije objedinjuju sve navedene dijelove primijenjenog sustava te odražavaju cjelokupnu učinkovitost zaštite. Niže vrijednosti modula impedancije preko cjelokupnog frekvencijskog raspona zabilježene za uzorak S0, u odnosu na vrijednosti zabilježene za sve PZ uzorke i PO1 uzorak, ukazuju na lošija zaštitna svojstva. Deseterostruko veće vrijednosti modula impedancije pri niskim frekvencijama kod PZ uzoraka dovode se u vezu s djelotvornim

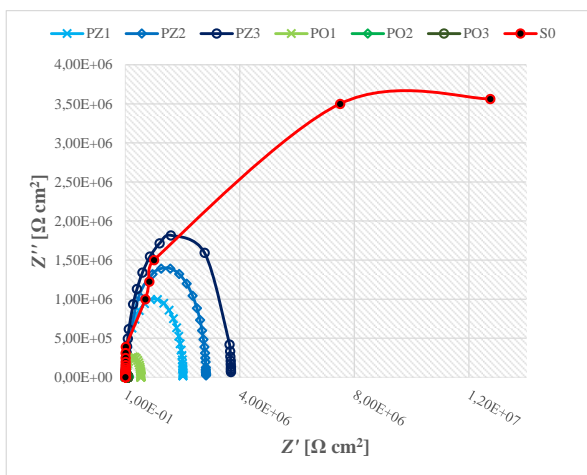
novu ugrađenim svojstvom samoobnovljivosti. Aktivno djelovanje oslobođenog inhibitora korozije suzbija destruktivno djelovanje procesa korozije. Kod uzoraka koji sadrže više koncentracije čahura s oxinom (PO2 i PO3), u završnoj fazi eksperimenta zabilježene su niže impedancijske vrijednosti u usporedbi s S0 vrijednostima. Navedena pojava vjerojatno je uzrokovana negativnim učinkom visokih koncentracija čahura ili oslobođenog inhibitora na integritet matrice premaza.



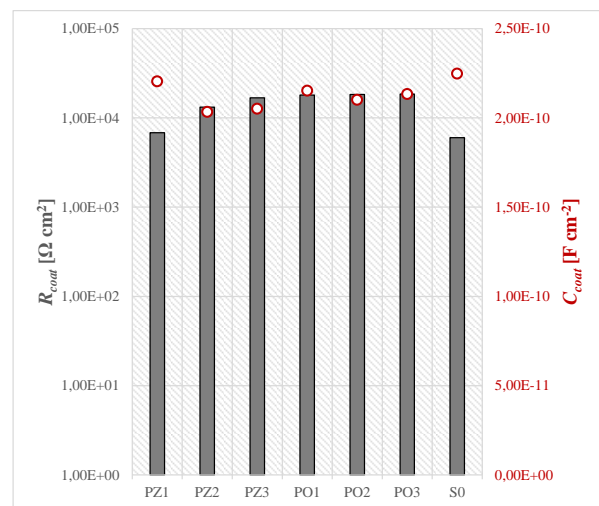
Slika 6-35 Bode prikaz modula impedancije i faznog kuta u funkciji frekvencije – izloženost uzoraka koji sadrže PUA čahure vlažnoj komori

Nyquist prikaz elektrokemijskog odziva za S0 uzorak u završnoj fazi izloženosti otkriva relativno slabu učinkovitost barijerne zaštite. Linearno ravna linija pri nižim frekvencijama dovodi se u direktnu vezu s procesom difuzijskog prijenosa mase korozivskih tvari, odnosno označava fazu intenzivne korozije. S druge strane, potpuni polukrug uočljiv kod svih PZ uzoraka te uzorka PO1 ukazuje na relativno zadovoljavajuću učinkovitost zaštite. Numerički rezultati prikazani tablicom 6-7 te grafički pregled vidljiv na slici 6-36 dodatno potvrđuju

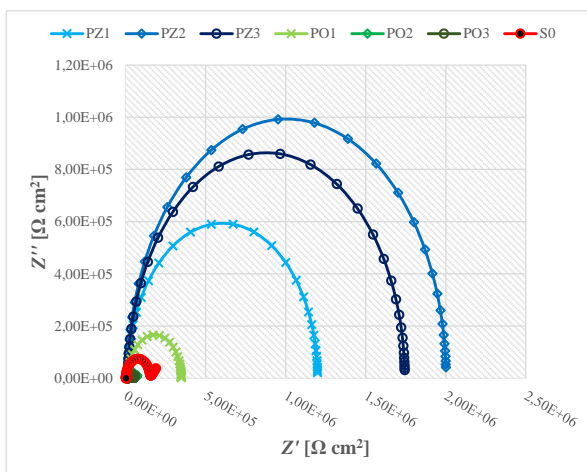
dominanta zaštitna svojstva PZ uzoraka. Porast vrijednosti koje označavaju otpor kod predmetnih uzoraka nedvosmisleno ukazuju na aktivno djelovanje oslobođenih inhibitora korozije. Prodiranje elektrolita u PO i S0 premaze tijekom razdoblja izloženosti izazvalo je pad odzivne vrijednosti otpora. S vremenom, predmetni premazi bilježe tendenciju značajnijeg afiniteta prema ionima te posljedično postaju provodljiviji (dolazi do akumulacije konduktivnih tvari unutar premaza). U numeričkom pogledu navedena pojava manifestira se u padu  $R$  vrijednosti. Istovremeno, s druge strane dolazi do postepenog uvećanja  $C$  vrijednosti, što znači da raste reakcijska brzina prijenosa naboja, odnosno ubrzava se proces korozije na granici faza metala koji se štiti i elektrolita. Stoga, relativno niske  $C_{dl}$  vrijednosti u završnoj eksperimentalnoj fazi, zabilježene kod uzoraka PZ2 i PZ3 indiciraju visoki korozijski otpor, tj. dodatno potvrđuju aktivno djelovanje.



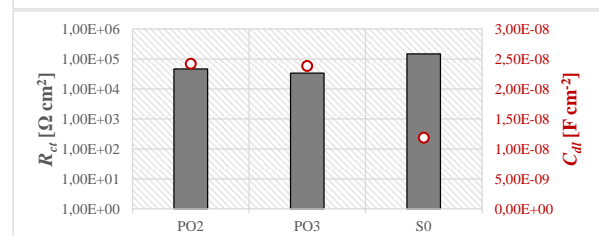
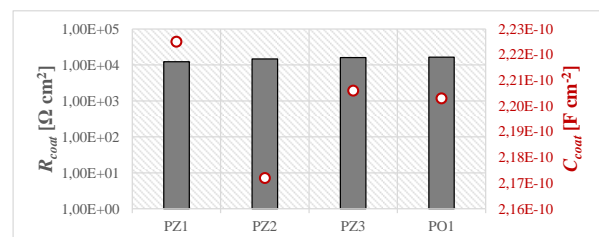
EIS vrijednosti – trajanje izloženosti 1 h



Otpor  $R_{coat}$  i kapacitet  $C_{coat}$  premaza – izloženost 1 h



EIS vrijednosti – trajanje izloženosti 96 h



Otpori  $R_{coat}$  i  $R_{ct}$  kapaciteti  $C_{coat}$  i  $C_{dl}$  – izloženost 96 h

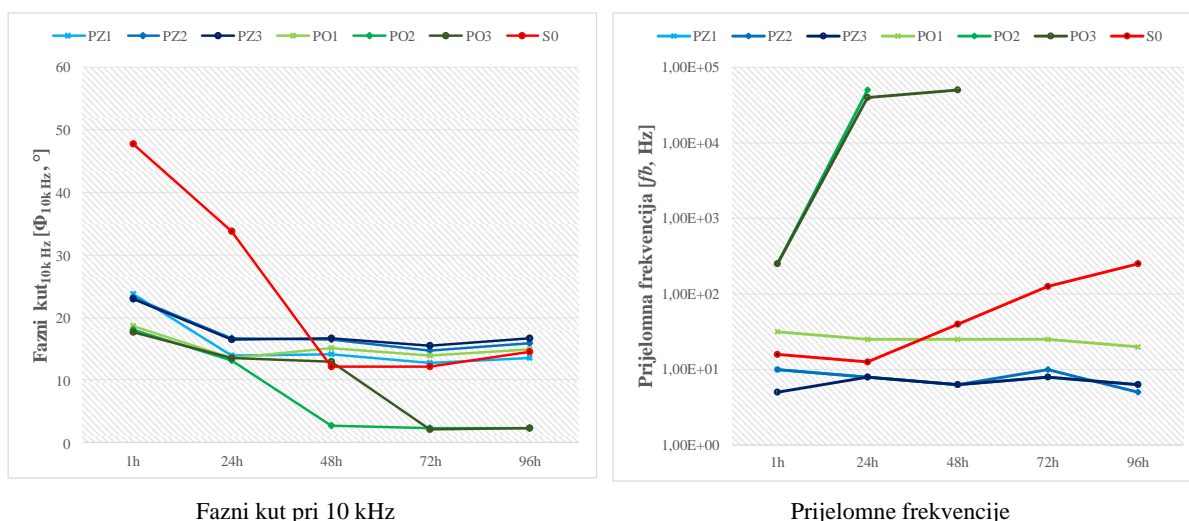
Slika 6-36 Nyquist prikaz EIS eksperimentalnih vrijednosti; numeričke vrijednosti otpora i kapaciteta premaza, otpora prijenosu naboja i kapaciteta električnog dvosloja, nakon izloženosti uzoraka koji sadrže PUa čahure vlažnoj komori

Tablica 6-7 Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize uzoraka s PUa čahurama izloženih vlažnoj komori

Uzorak	Vrijeme [sati]	$R_{coat}$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]	$C_{coat}$ [ $\text{F cm}^{-2}$ ]	$R_{ct}$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]	$C_{dl}$ [ $\text{F cm}^{-2}$ ]	$W$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]
PO1	1	$1,80 \times 10^4$	$2,15 \times 10^{-10}$	$5,25 \times 10^5$	$9,80 \times 10^{-9}$	-
PO2	1	$1,83 \times 10^4$	$2,10 \times 10^{-10}$	$8,98 \times 10^4$	$1,06 \times 10^{-8}$	-
PO3	1	$1,85 \times 10^4$	$2,13 \times 10^{-10}$	$6,66 \times 10^4$	$1,22 \times 10^{-8}$	-
PZ1	1	$6,81 \times 10^3$	$2,21 \times 10^{-10}$	$2,01 \times 10^6$	$6,89 \times 10^{-9}$	-
PZ2	1	$1,32 \times 10^4$	$2,03 \times 10^{-10}$	$2,80 \times 10^6$	$4,87 \times 10^{-9}$	-
PZ3	1	$1,68 \times 10^4$	$2,05 \times 10^{-10}$	$3,67 \times 10^6$	$4,80 \times 10^{-9}$	-
S0	1	$6,02 \times 10^3$	$2,25 \times 10^{-10}$	$1,21 \times 10^7$	$2,82 \times 10^{-9}$	-
PO1	96	$1,64 \times 10^4$	$2,20 \times 10^{-10}$	$3,32 \times 10^5$	$2,53 \times 10^{-8}$	-
PO2	96	-	-	$4,68 \times 10^4$	$2,42 \times 10^{-8}$	$7,06 \times 10^{-5}$
PO3	96	-	-	$3,37 \times 10^4$	$2,39 \times 10^{-8}$	$9,00 \times 10^{-5}$
PZ1	96	$1,22 \times 10^4$	$2,23 \times 10^{-10}$	$1,19 \times 10^6$	$1,88 \times 10^{-8}$	-
PZ2	96	$1,47 \times 10^4$	$2,17 \times 10^{-10}$	$1,99 \times 10^6$	$1,32 \times 10^{-8}$	-
PZ3	96	$1,59 \times 10^4$	$2,21 \times 10^{-10}$	$1,73 \times 10^6$	$1,30 \times 10^{-8}$	-
S0	96	-	-	$1,49 \times 10^5$	$1,19 \times 10^{-8}$	$2,08 \times 10^{-5}$

Maksimalne vrijednosti faznog kuta u tijeku eksperimenta zabilježene za PZ uzorke gotovo su konstantne kroz cijelo razdoblje izloženosti (vidljivo na slici 6-35).

Pad navedenih vrijednosti uočljiv je kod svih ostalih uzoraka. Kvantitativno izraženo, pad faznog kuta pri frekvenciji od 10 kHz (slika 6-37 lijevo) najviše je izražen kod S0 uzorka (s  $48^\circ$  na  $14^\circ$ ). Najbolja svojstva u tom pogledu zabilježena su kod uzoraka PZ2 i PZ3 (kumulativni pad od  $6^\circ$ , odnosno  $7^\circ$ ). Kao što je vidljivo na slici 6-37 najmanje vrijednosti zabilježene su kod uzoraka PO2 i PO3, što ukazuje na neodgovarajuću antikorozivnu reakciju.



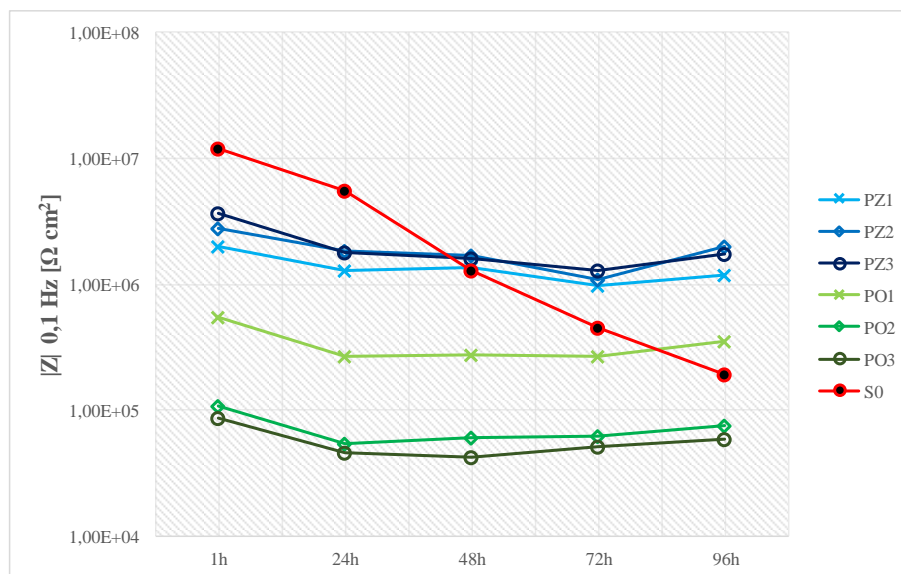
Slika 6-37 Vrijednosti faznog kuta pri frekvenciji od 10 kHz i prijelomnih frekvencija u ovisnosti o vremenu izloženosti uzoraka koji sadrže PUa čahure vlažnoj komori

Sukladno očekivanju, kod prethodno navedenih uzoraka, transmisija iz kapacitivnog u otporno ponašanje zabilježena je u relativno ranoj eksperimentalnoj fazi (već nakon izloženosti u



trajanju od 24 sata). Kod PZ uzoraka zabilježeno je kontinuirano kapacitivno ponašanje, pri čemu je očigledan i pad vrijednosti prijelomnih frekvencija kroz razdoblje izloženosti. Vrijednosti  $f_b$  neprekidno rastu (poprimajući gotovo linearan oblik) kod uzorka S0.

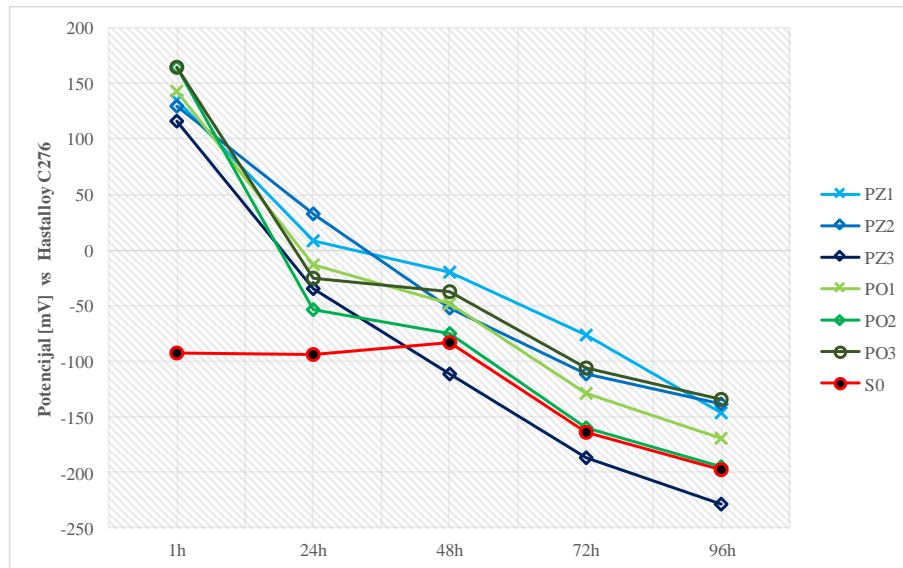
Izmjerena apsolutna vrijednost (modul) impedancije, odnosno faktor razmjernosti između potencijala pobude i rezultirajuće struje dobiven pri frekvenciji od 100 mHz prikazan je za sve izložene uzorke na slici 6-38. Predmetne vrijednosti održavaju razinu korozijske otpornosti. Kao što je vidljivo, u početnoj eksperimentalnoj fazi najveći modul izmjeren je u slučaju S0 uzorka. Takva pojava može se vjerojatno djelomično pripisati određenim poremećajima u pogledu integriteta premaza izazvanima ugradnjom čahura. Bez obzira na to, daljnje vrijednosti izmjerene kod svih kompozitnih premaza relativno su stabilne kroz vrijeme. S druge strane, kod S0 uzorka zabilježen je linearan pad u kojem je konačna vrijednost znatno niža u odnosu na vrijednosti PZ uzoraka. PZ uzorci nesumnjivo posjeduju svojstvo samoobnovljivosti te aktivno reagiraju u smislu sprječavanja degradacije materijala koji se štiti. U konačnici kod navedenih uzoraka vrijednost modula impedancije veća je u odnosu od one zabilježene kod S0 za cijeli red veličine.



**Slika 6-38** Izmjereni modul impedancije pri frekvenciji od 100 mHz u ovisnosti o vremenu izloženosti uzoraka koji sadrže PUa čahure vlažnoj komori

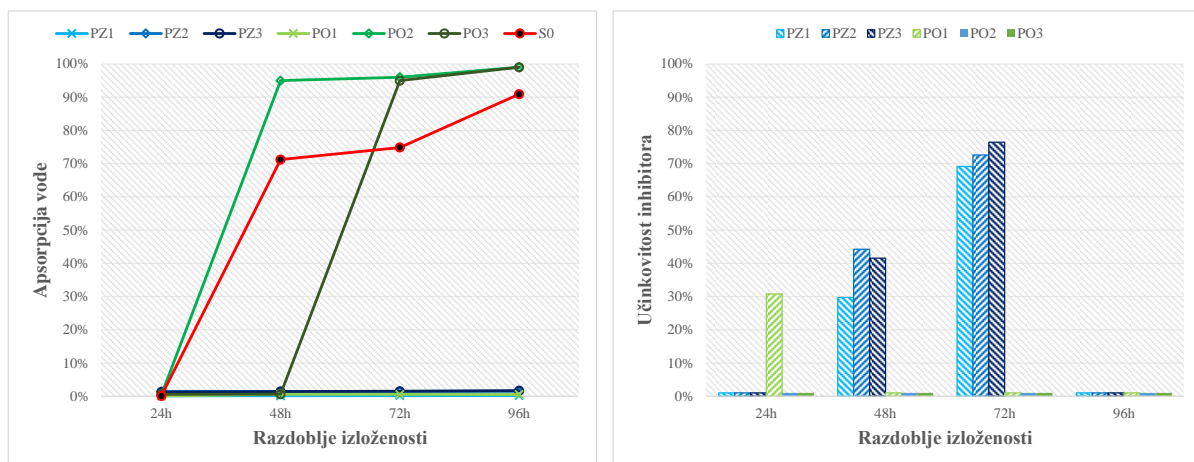
Trendovi pada potencijala otvorenog strujnog kruga su linearni i međusobno usporedivi za sve izložene uzorke (prikazano slikom 6-39). Izmjerene vrijednosti ukazuju na činjenicu odvijanja procesa korozije kod svih uzoraka već nakon izloženosti u trajanju od 24 sata. U završnoj fazi eksperimenta najviši potencijal je zabilježen kod uzoraka PZ1, PZ2 i PO2. Izvjesno je da kod navedenih uzoraka nastupa određena razina inhibicije, međutim aktivna reakcija nije dovoljno

učinkovita da bi u potpunosti spriječila nastavak korozivne progresije, tj. da bi sprovela potencijal u područje anodne pasivacije.



Slika 6-39 Vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga u ovisnosti o vremenu izloženosti uzoraka koji sadrže PUa čahure vlažnoj komori

Krivulje koje opisuju razinu upojnosti vode (prikazane slikom 6-40) već na prvi pogled otkrivaju da su uzorci S0, PO2 i PO3 nakon izloženosti u trajanju od 48 sati nadišli fazu zasićenja te ušli u fazu intenzivnog upijanja vode. Posljedično, u nadolazećem razdoblju izloženosti kod navedenih uzoraka očekuje se pojava bubrenja, odnosno ljuštenja premaza. Svi ostali kompozitni premazi, kroz cijelo razdoblje nalaze se u fazi inicijalne difuzije čestica, odnosno na početku faze u kojoj postoji određena razina međudjelovanja između polarnih elemenata premaza i molekula elektrolita.



Upojnost vode

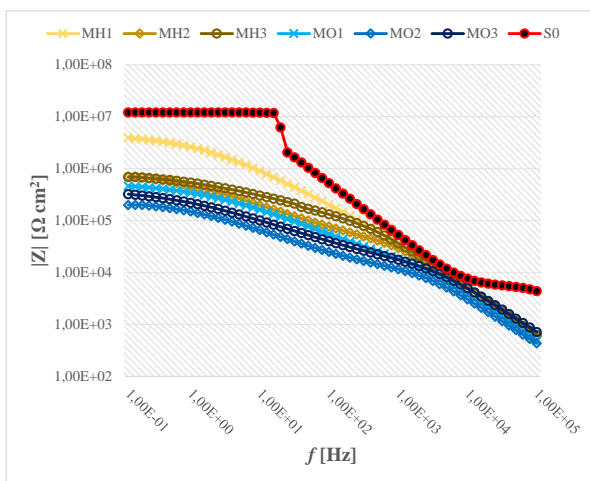
Učinkovitost inhibitora korozije

Slika 6-40 Upojnost vode i učinkovitost inhibitora korozije uzoraka koji sadrže PUa čahure izloženih vlažnoj komori

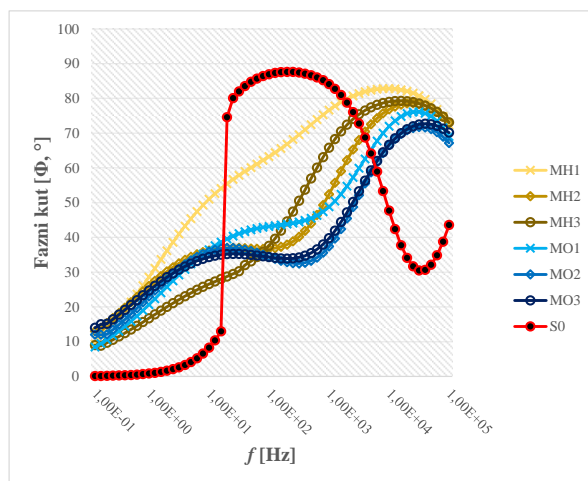
Grafički prikaz aktivnog odziva i učinkovitosti djelovanja inhibitora korozije (također prikazan slikom 6-40) jasno ukazuje da specifični elementi razvijenih zaštitnih sustava u uvjetima koje simulira vlažna komora nisu primjenjivi za pružanje dugotrajne učinkovite zaštite. Naime, kao što je vidljivo, određena razina aktivnog djelovanja prisutna je u vremenskom trajanju izloženosti do 72 sata. Inhibicijske reakcije u završnoj testnoj fazi slabe. Može se sa sigurnošću pretpostaviti da bi u hipotetskom slučaju nastavka eksperimenta relativno brzo došlo do intenzivne degradacije svih premaza, odnosno metala koji se štiti.

#### **6.4.2.2 Premazi s MS česticama**

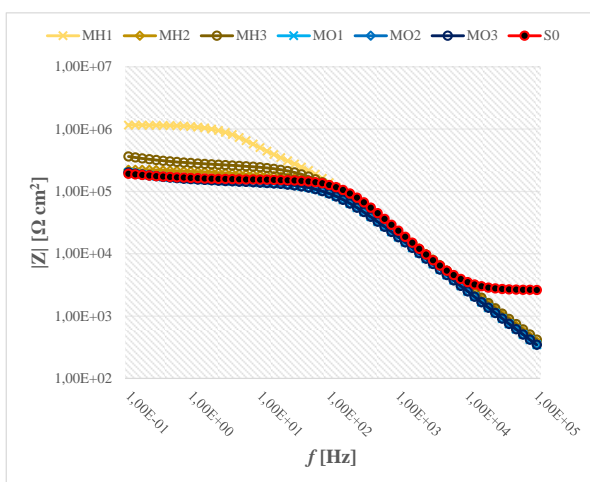
Prethodno je zaključeno da primjena kompozitnih premaza koji sadrže MS čestice u uvjetima koje simulira slana komora ne dovodi do odgovarajućih rezultata u pogledu povećanja učinkovitosti zaštite od korozije (ne postoji relevantno unaprjeđenje u odnosu na S0 uzorak). S druge strane, elektrokemijski odziv kod kompozitnih uzoraka izloženih uvjetima vlažne komore otkriva određena značajna unaprjeđenja. Kao što je vidljivo na slici 6-41, EIS rezultati ukazuju na uspješnu aktivaciju odzivnog svojstva samoobnove kod kompozitnih premaza. U početnoj fazi izloženosti vrijednosti modula impedancije usklađenog s ekvivalentnim krugom otkrivaju najbolja pasivna svojstva kod S0 uzorka. Pretpostavlja se da je takvo stanje izazvano ograničenom fleksibilnošću matrice kompozitnih premaza te je stoga kod ugradnje čestica vjerojatno došlo do tvorevine nesavršenih mikrolokacija, odnosno do pojave otvorenih difuzijskih kanala za agresivni elektrolit. Po izlaganju uzoraka vlažnoj komori u trajanju od 96 sati, odzivne krivulje modula impedancije i faznog kuta indiciraju vremenske konstante u visoko frekvencijskom području (povezane s pasivnim otporom premaza), u srednje frekvencijskom području (povezane s procesima korozije) te u niže frekvencijskom području (povezane s destrukcijom metala). Izuzetak predstavlja elektrokemijski odziv MH1 uzorka, koji se i u završnoj fazi eksperimenta može okarakterizirati dvjema vremenskim konstantama; onom u višem frekvencijskom području (koja se povezuje s barijernim svojstvima premaza) te onom u srednje frekvencijskom području (koja ukazuje na odvijanje reakcija na granici površine metala i vertikalno nisko pozicioniranih pora u premazu). Kvantitativna vrijednost modula impedancije pri niskim frekvencijama kod S0 uzorka tijekom izloženosti pala je za više od 98 % (s  $12,1 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$  na  $0,2 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ ). Pad predmetne vrijednosti kod kompozitnih premaza u istom vremenskom razdoblju u apsolutnim je iznosima značajno manji. U konačnici, apsolutna vrijednost impedancije pri najnižoj mjerenoj frekvenciji za MH1 uzorak peterostruko je veća u odnosu na vrijednost koja je zabilježena kod uzorka S0.



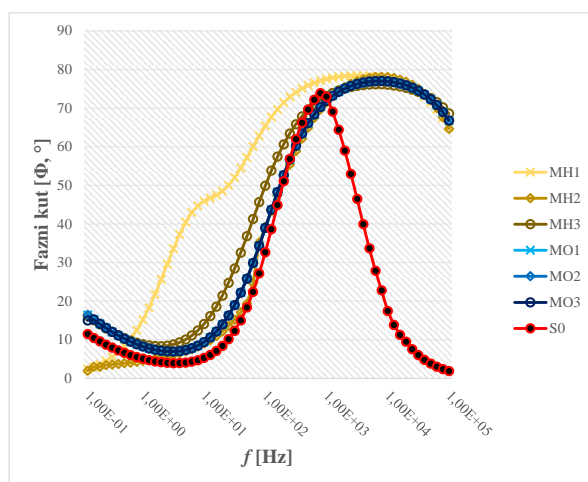
Modul impedancije – trajanje izloženosti 1 h



Fazni kut – trajanje izloženosti 1 h



Modul impedancije – trajanje izloženosti 96 h

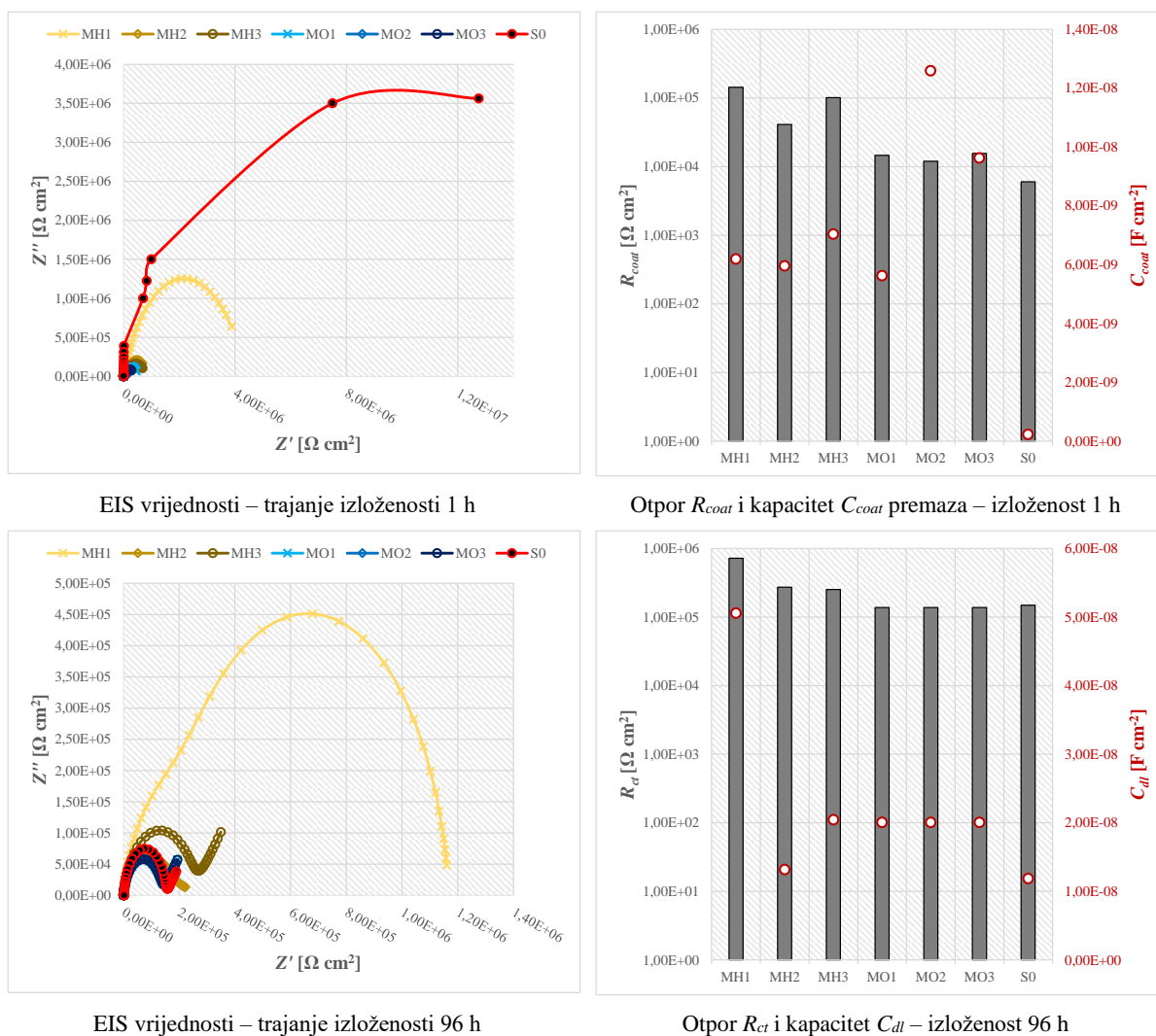


Fazni kut – trajanje izloženosti 96 h

**Slika 6-41 Bode prikaz modula impedancije i faznog kuta u funkciji frekvencije – izloženost uzoraka koji sadrže MS čestice vlažnoj komori u trajanju od 1 h i 96 h**

Parametri ekvivalentnog kruga za sve premaze prikazani su numerički u tablici 6-8, odnosno grafički slikom 6-42. Vrijednosti otpora prijenosu naboja u završnoj fazi izloženosti generalno su visoke kod MH uzoraka, pri čemu je najviša vrijednost u iznosu  $7,2 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$  zabilježena kod MH1 uzorka. Razlog tome pripisuje se učinkovitom oslobađanju HOBt inhibitora iz MS čestica unutar epoksidne matrice premaza te aktivnom djelovanju u smislu inhibicije korozivnih reakcija na površini niskougljičnog čelika. Kvantitativne vrijednosti zabilježene za MO uzorke ukazuju na neodgovarajuću aktivnu reakciju, uz istovremeni difuzijski proboj korozivnih iona na granici metala i premaza. Varijacije u pogledu otpora premaza ukazuju na uvećanje koncentracije kloridnih iona unutar premaza kroz razdoblje izloženosti, što posljedično i dovodi do postepene degradacije samih premaza. Naime, neprekidnim procesom korozije premazi postepeno postaju vodljiviji za ione te dolazi do pada otpora koji se reflektira u smislu neodgovarajućih pasivnih svojstava.

Interpretacija EIS numeričkih vrijednosti očituje se u pojavi karakterističnih oblika u sklopu Nyquist prikaza. MH1 uzorak zadržava puni oblik polukruga i u završnoj fazi izloženosti. S druge strane, kod ostalih uzoraka, u završnoj fazi, očigledna je sastavnica impedancije elektrokemijskoga sustava prouzročena difuzijom (odziv u obliku linearne linije pri niskim frekvencijama).



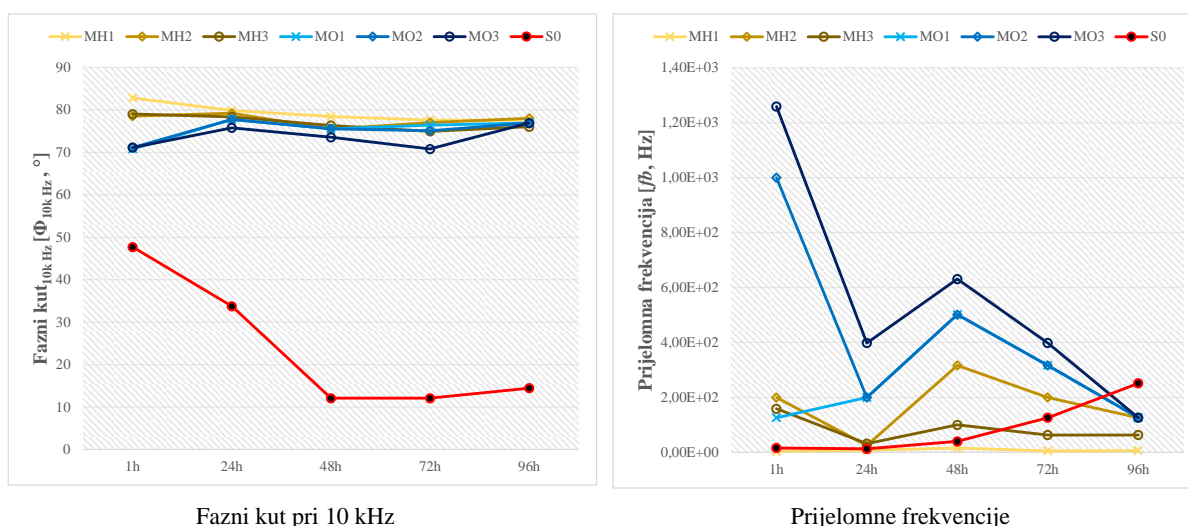
Slika 6-42 Nyquist prikaz EIS eksperimentalnih vrijednosti; numeričke vrijednosti otpora i kapaciteta premaza otpora prijenosu naboja i kapaciteta električnog dvosloja nakon izloženosti uzoraka koji sadrže MS čestice vlažnoj komori u trajanju od 1 h i 96 h

Vrijednosti faznog kuta pri frekvenciji od 10 kHz zadržavaju kontinuitet kroz cijelo razdoblje izloženosti kod svih kompozitnih premaza (vidljivo na slici 6-43). Očigledan pad predmetne vrijednosti vidljiv je samo u slučaju uzorka koji ne sadrži MS čestice (pad s 48° na 14° u razdoblju od 96 sati). Shodno tome, kod S0 uzorka moguće je ustanoviti izvjestan prelazak iz kapacitivnog u otporno ponašanje. Navedene vrijednosti nedvosmisleno ukazuju na intenzivnu degradaciju premaza i / ili metalnog supstrata.

Tablica 6-8 Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize uzoraka s MS česticama izloženih vlažnoj komori

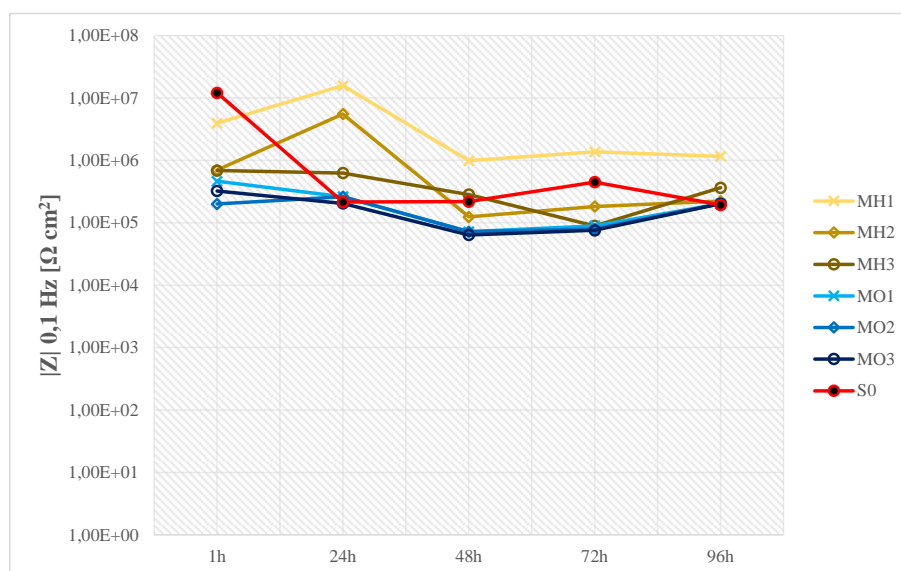
Uzorak	Vrijeme [sati]	$Q_1$ [F cm <sup>-2</sup> ]	$n_1$	$R_{coat}$ [Ω cm <sup>2</sup> ]	$Q_2$ [F cm <sup>-2</sup> ]	$n_2$	$R_{ct}$ [Ω cm <sup>2</sup> ]	$W$ [Ω cm <sup>2</sup> ]
MH1	1	$6,49 \times 10^{-9}$	0,95	$1,43 \times 10^5$	$6,53 \times 10^{-8}$	0,61	$4,33 \times 10^6$	-
MH2	1	$6,36 \times 10^{-9}$	0,94	$4,12 \times 10^4$	$5,03 \times 10^{-7}$	0,55	$8,73 \times 10^5$	-
MH3	1	$7,65 \times 10^{-9}$	0,92	$1,02 \times 10^5$	$4,75 \times 10^{-7}$	0,49	$7,28 \times 10^5$	-
MO1	1	$5,86 \times 10^{-9}$	0,96	$1,46 \times 10^4$	$4,95 \times 10^{-7}$	0,56	$5,17 \times 10^5$	-
MO2	1	$1,39 \times 10^{-8}$	0,91	$1,20 \times 10^4$	$1,29 \times 10^{-6}$	0,58	$2,34 \times 10^5$	-
MO3	1	$1,07 \times 10^{-8}$	0,90	$1,56 \times 10^4$	$1,18 \times 10^{-6}$	0,52	$3,91 \times 10^5$	-
S0	1	$2,39 \times 10^{-10}$	0,94	$6,02 \times 10^3$	$6,02 \times 10^{-9}$	1,00	$1,21 \times 10^7$	-
MH1	96	$2,53 \times 10^{-8}$	0,88	$4,48 \times 10^5$	$5,24 \times 10^{-8}$	0,97	$7,20 \times 10^5$	-
MH2	96	$9,00 \times 10^{-7}$	0,19	$1,17 \times 10^2$	$1,45 \times 10^{-8}$	0,91	$2,27 \times 10^5$	-
MH3	96	-	-	-	$2,36 \times 10^{-8}$	0,87	$2,52 \times 10^5$	$7,97 \times 10^{-6}$
MO1	96	-	-	-	$2,27 \times 10^{-8}$	0,88	$1,37 \times 10^5$	$1,40 \times 10^{-5}$
MO2	96	-	-	-	$2,28 \times 10^{-8}$	0,89	$1,38 \times 10^5$	$1,42 \times 10^{-5}$
MO3	96	-	-	-	$2,26 \times 10^{-8}$	0,89	$1,36 \times 10^5$	$1,37 \times 10^{-5}$
S0	96	-	-	-	$1,75 \times 10^{-8}$	0,68	$1,49 \times 10^5$	$2,08 \times 10^{-5}$

Sukladno očekivanju, po završetku izloženosti uvjetima vlažne komore, vrijednosti prijelomnih frekvencija kod kompozitnih premaza niže su u odnosu na vrijednosti zabilježene kod S0 premaza. Kod S0 uzorka zabilježen je uobičajeni trend porasta kroz promatrano vrijeme (vidljivo na slici 6-43). Početne  $f_b$  točke kod svih kompozitnih uzoraka više su u odnosu na uzorak koji ne sadrži aktivnu tvar. Međutim, već nakon 24 sata očigledno je da dolazi do oslobađanja inhibitora i aktivnog kočenja korozivskih reakcija, što je rezultiralo značajnim smanjenjem zabilježenih  $f_b$  vrijednosti. Kapacitivno ponašanje kroz cijelo eksperimentalno razdoblje zabilježeno je kod MH1 uzorka.



Slika 6-43 Vrijednosti faznog kuta pri frekvenciji od 10 kHz i prijelomnih frekvencija uzoraka koji sadrže MS čestice – izloženost vlažnoj komori

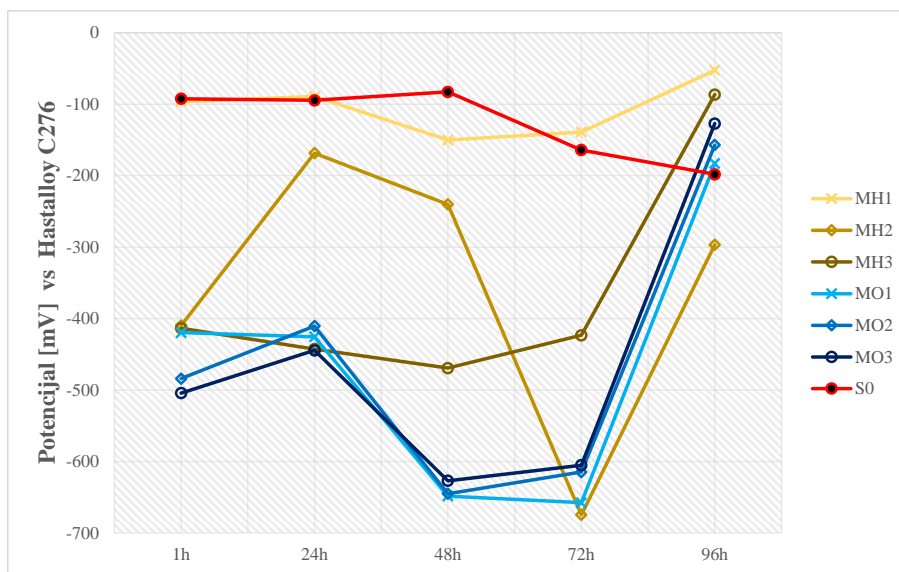
Smjer razvoja izmjerenog modula impedancije pri frekvenciji od 100 mHz nedvosmisleno otkriva specifične reakcije samoobnove kod određenih uzoraka (slika 6-44). Nakon 24 sata došlo je do porasta mjerenog modula kod uzoraka MH1 (četverostruko uvećanje s  $3,9 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$  na  $1,6 \times 10^7 \Omega \text{ cm}^2$ ) te kod uzorka MH2 (osmerostruko uvećanje s  $6,9 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$  na  $5,5 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ ). Navedeni premazi pružaju učinkovitiju zaštitu u odnosu na S0 i u konačnoj fazi eksperimenta (specifično šesterostruko veći modul kod MH1 uzorka). Vrijednosti zabilježene za MO uzorke ne sugeriraju očekivana unaprjeđenja u odnosu na „prazan“ premaz. Iako je vidljiv određeni porast u vidu modula impedancije u završnoj fazi, aktivno djelovanje nije dovoljno izraženo da bi predstavljalo značajniji iskorak u pogledu sveukupne antikorozivne učinkovitosti.



**Slika 6-44** Izmjereni modul impedancije pri frekvenciji od 100 mHz uzoraka koji sadrže MS čestice – izloženost vlažnoj komori

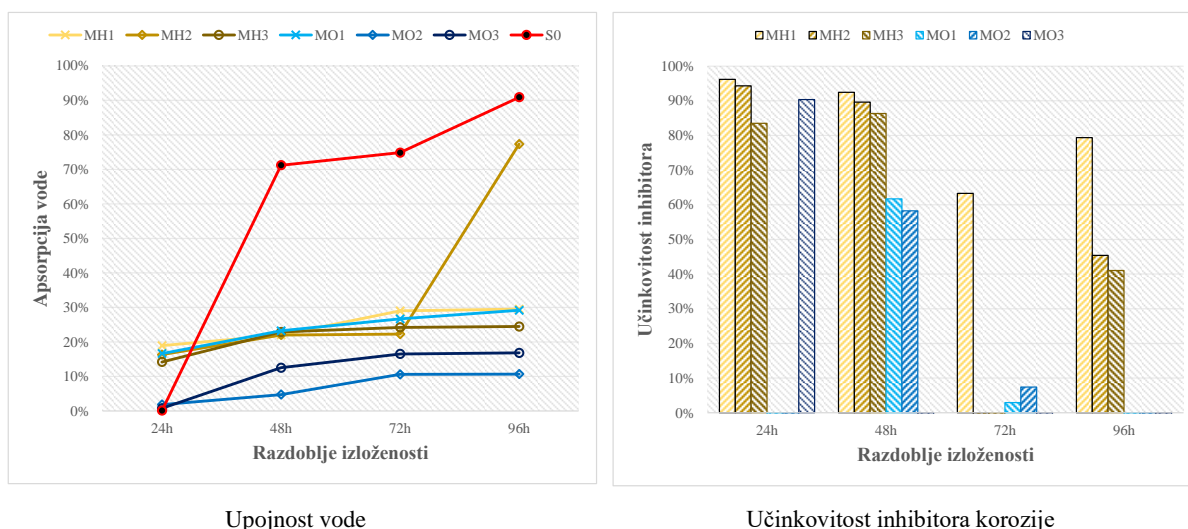
Slike 6-45 i 6-46 otkrivaju trendove kretanja vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga, odnosno razinu učinkovitosti aktivnog djelovanja inhibitora korozije. Nakon izloženosti u trajanju od 24 sata uočava se pomak vrijednosti korozijskog potencijala ka pozitivnijim vrijednostima kod većine kompozitnih premaza. Shodno tome, u navedenom razdoblju kvantitativna vrijednost učinkovitosti inhibitora je zadovoljavajuća kod svih MH uzoraka te kod MO3 uzorka. Pad potencijala u razdoblju izloženosti između 24 i 72 sata ukazuje na nedovoljnu prisutnost inhibitora u području iniciranih korozijskih reakcija. Iako je u konačnici (nakon 96 sati) vrijednost potencijala kod većine kompozitnih uzoraka viša u odnosu na onu zabilježenu za S0 uzorak, aktivno djelovanje nije dovoljno intenzivno da bi došlo do potpune

pasivacije metalne površine. To otkriva i kvantificirana vrijednost učinkovitosti inhibitora, gdje najviša vrijednost, koja se pripisuje MH1 uzorku, iznosi oko 80 %.



Slika 6-45 Vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga uzoraka koji sadrže MS čestice – izloženost vlažnoj komori

U pogledu upojnosti vode prethodno je već konstatirano da S0 uzorak nadilazi fazu zasićenja te ulazi u fazu intenzivnog upijanja vode već nakon 48 sati provedenih u uvjetima vlažne komore. Kompozitni uzorci koji sadrže MS čestice za razliku od uzoraka s PUa čahurama kroz razdoblje izloženosti ostvaruju značajniju interakciju s molekulama elektrolita, međutim jedino uzorak MH2 u konačnici ulazi u fazu očekivanog ljuštenja premaza (trendovi upijanja vode vidljivi na slici 6-46).



Slika 6-46 Upojnost vode i učinkovitost inhibitora korozije uzoraka koji sadrže MS čestice izloženih vlažnoj komori

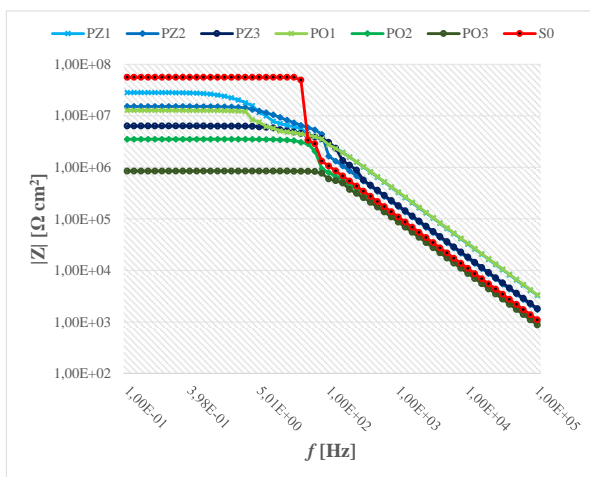


### 6.4.3 Izloženost uzoraka 3,5 % otopini NaCl

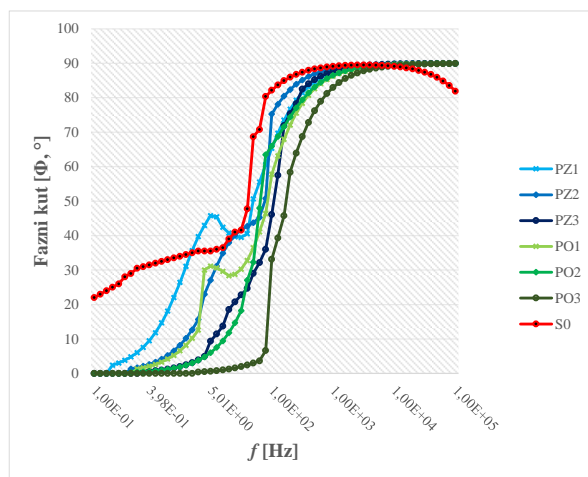
Učinkovitost zaštite kompozitnih premaza u uvjetima ubrzanih korozivskih ispitivanja slane i vlažne komore, u nekim slučajevima znakovito ukazuje na uspješnu aktivaciju dodatnog svojstva samoobnovljivosti. S obzirom na to da takvi uvjeti predstavljaju izrazito agresivno okoliše, izostala je mogućnost detaljnije inkrementalne analize početne eksperimentalne faze u kojoj tek dolazi do oslobađanja inhibitora iz čahura. Kontinuirana izloženost 3,5 % otopini NaCl predstavlja agresivan okoliš, međutim kategorički gledano takav okoliš posjeduje niži stupanj korozivne agresivnosti u odnosu na onaj koje simuliraju slana ili vlažna komora. Shodno tome, odzivne elektrokemijske vrijednosti zabilježene kod uzoraka kontinuirano uronjenih u 3,5 % otopini NaCl daju dodatan uvid u kompleksnost djelovanja razvijenih kompozitnih premaza.

#### 6.4.3.1 Premazi s PUa čahurama

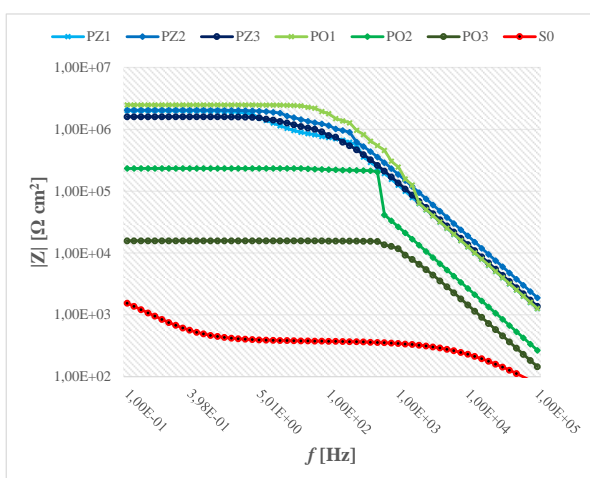
Spektri odzivnih modula impedancije kroz 15 dnevno trajanje izloženosti svih kompozitnih i S0 uzoraka prikazani su grafički slikom 6-47. Apsolutna vrijednost impedancije u rasponu najnižih frekvencija odgovara polarizacijskom otporu te se ista može koristiti kao mjera otpornosti prema koroziji. Nakon izloženosti otopini u trajanju od jednog sata najviša vrijednost impedancije zabilježena je kod S0 uzorka. Komparativno manje vrijednosti zabilježene kod kompozitnih premaza vjerojatno su izazvane ugradnjom čahura, pri čemu je došlo do stvaranja novih nehomogenosti unutar premaza, odnosno do novih difuzijskih puteva za elektrolit. Najmanji pad vrijednosti u tom vidu zabilježen je kod uzoraka koji sadrže i najmanje koncentracije ugrađenih čahura (primjerice PZ1, PZ2 ili PO1). Nakon izloženosti uzoraka u trajanju od 15 dana jasno se uočava impedancijska premoć kompozitnih premaza u odnosu na uzorak koji ne sadrži čahure. Naime, pad vrijednosti modula impedancije kod S0 iznosio je više od 99 % u odnosu na početnu fazu izloženosti. Vrijednosti zabilježene primjerice za PO1 uzorak te za sve PZ uzorke veće su za više od 1000 puta u odnosu na vrijednost koja je zabilježena za S0. Spektar faznih kutova jedino kod S0 uzorka otkriva vremensku konstantu u području najnižih frekvencija. To znači da kod tog uzorka u završnoj fazi dolazi do intenzivnog difuzijskog transfera korozivskih produkata na metalnoj površini. Vremenska konstanta svojstvena kompozitnim premazima u frekvencijskom području od 1 do 10 Hz može se pripisati kapacitetu oksidnog sloja na granici faza između metala i premaza. Fazni kut izmjeren kod svih kompozitnih premaza u iznosu od 90° ukazuje na kapacitivno ponašanje kroz cijelo razdoblje izloženosti. Pretpostavlja se da su navedena svojstva izazvana oslobađanjem i aktivnim djelovanjem učahurenih inhibitora korozije.



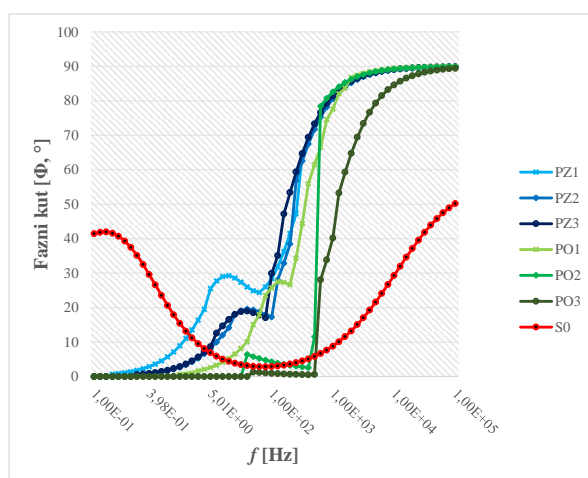
Modul impedancije – trajanje izloženosti 1 h



Fazni kut – trajanje izloženosti 1 h



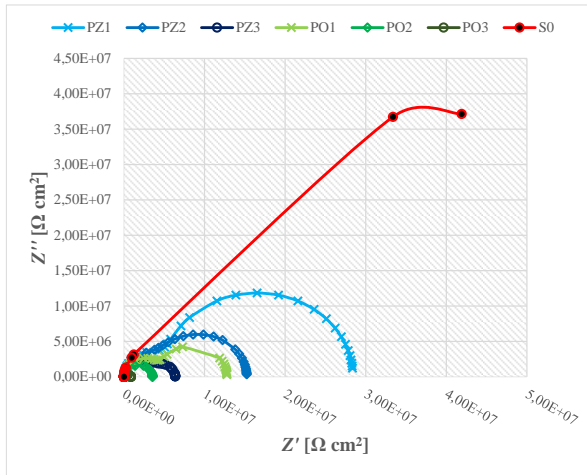
Modul impedancije – trajanje izloženosti 360 h



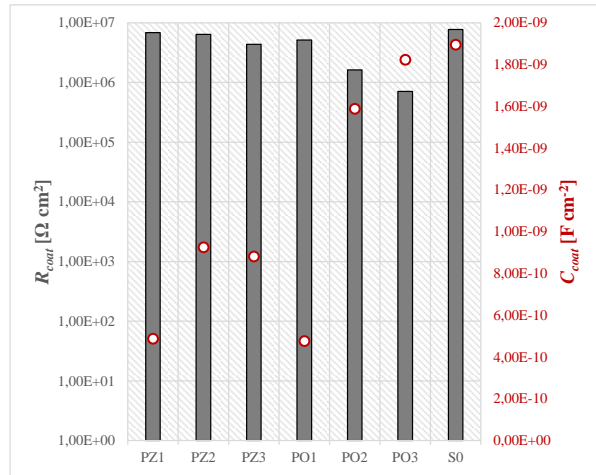
Fazni kut – trajanje izloženosti 360 h

**Slika 6-47 Bode prikaz modula impedancije i faznog kuta u funkciji frekvencije – izloženost uzoraka koji sadrže PUa čahure 3,5 % otopini NaCl u trajanju od 1 h i 360 h**

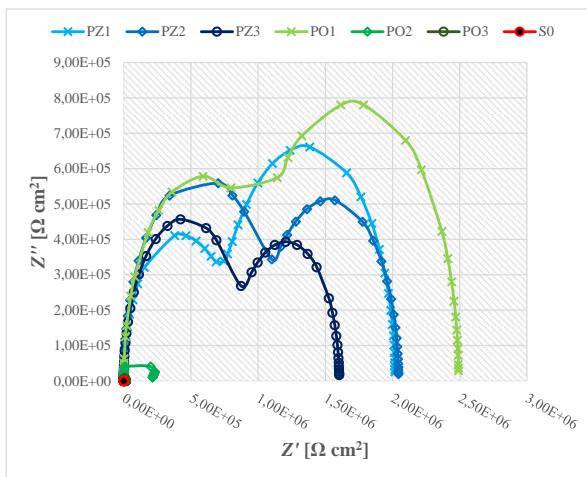
Nyquist prikaz odzivnog spektra za S0 uzorak nakon 15 dana izloženosti može se okarakterizirati polukrugom u području visokih frekvencija, koji se povezuje s procesima prijenosa naboja, odnosno ravnom linijom u području niskih frekvencija, koja se povezuje s Warburgovom difuzijom. Takav elektrokemijski odziv izazvan je prije svega značajnim prodorom elektrolita u premaz. Očigledno, kompozitni premazi zadržavaju oblik dvaju polukruga. Takvo ponašanje, u kojem otpor i kondenzator zadržavaju paralelni raspored, može se okarakterizirati kao idealno u pogledu zaštite premazima. Kao što je vidljivo u tabličnom prikazu 6-9 svi PZ uzorci i PO1 uzorak zadržavaju visoke vrijednosti otpora prijenosu naboja te niske vrijednosti kapaciteta električnog dvosloja. To jasno ukazuje na nisko granično područje prodora elektrolita, odnosno na zadržavanje barijernog integriteta kroz razdoblje izloženosti. Grafički prikaz (slika 6-48) nedvosmisleno otkriva najviše  $C_{dl}$  vrijednosti, uz istovremeno najniže  $R_{ct}$  kod S0 uzorka, što ukazuje na otporno ponašanje.



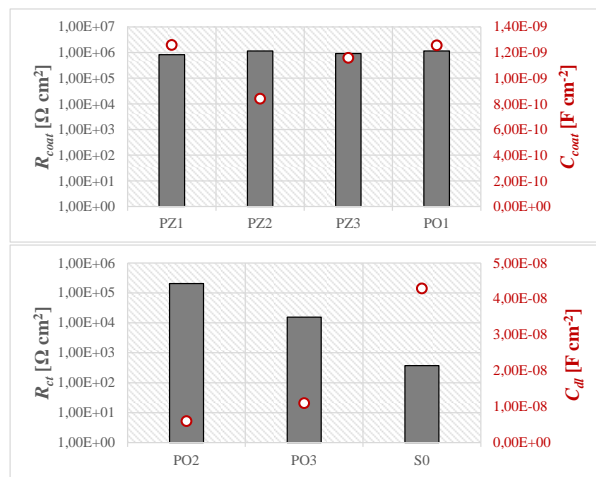
EIS vrijednosti – trajanje izloženosti 1 h



Otpor  $R_{coat}$  i kapacitet  $C_{coat}$  premaza – izloženost 1 h



EIS vrijednosti – trajanje izloženosti 360 h



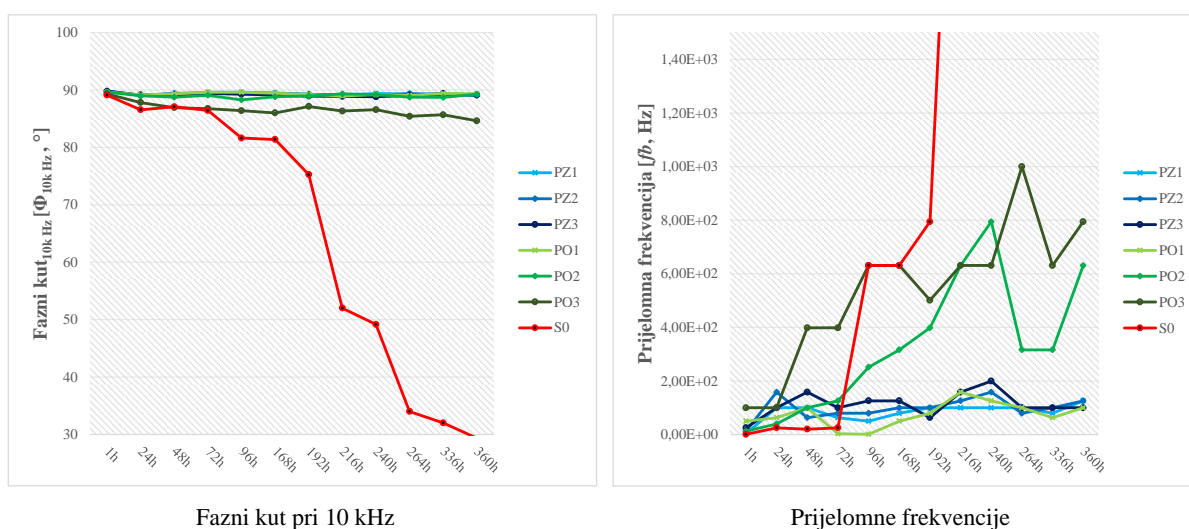
Otpori  $R_{coat}$  i  $R_{ct}$  kapaciteti  $C_{coat}$  i  $C_{dl}$  – izloženost 360 h

Slika 6-48 Nyquist prikaz EIS eksperimentalnih vrijednosti; numeričke vrijednosti otpora i kapaciteta premaza, otpora prijenosu naboja i kapaciteta električnog dvosloja nakon izloženosti uzoraka koji sadrže PUa čahure 3,5 % otopini NaCl

Tablica 6-9 Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize uzoraka s PUa čahurama izloženih 3,5 % otopini NaCl

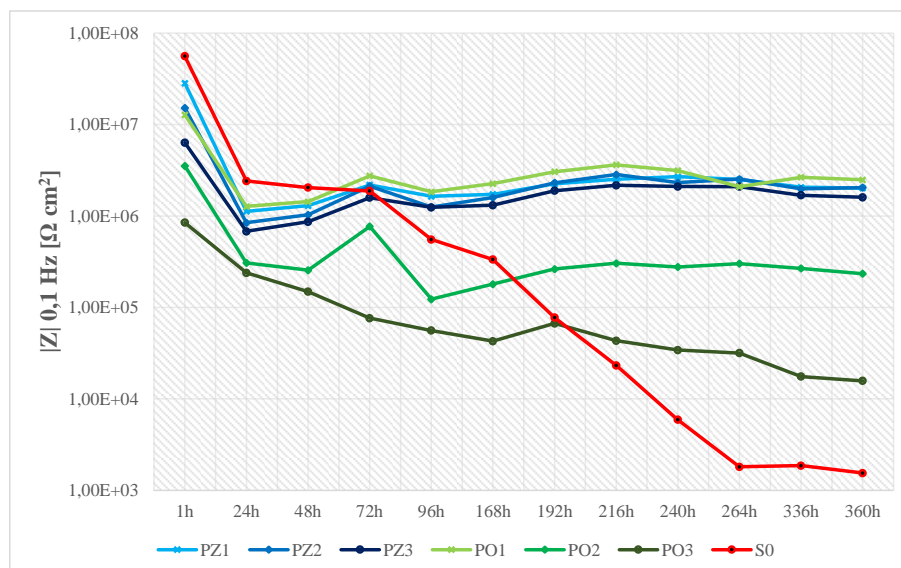
Uzorak	Vrijeme [sati]	$R_{coat}$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]	$C_{coat}$ [ $\text{F cm}^{-2}$ ]	$R_{ct}$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]	$C_{dl}$ [ $\text{F cm}^{-2}$ ]	$W$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]
PO1	1	$5,13 \times 10^6$	$4,76 \times 10^{-10}$	$7,64 \times 10^6$	$6,75 \times 10^{-9}$	-
PO2	1	$1,62 \times 10^6$	$1,59 \times 10^{-9}$	$1,91 \times 10^6$	$2,71 \times 10^{-9}$	-
PO3	1	$7,10 \times 10^5$	$1,82 \times 10^{-9}$	$1,38 \times 10^5$	$4,33 \times 10^{-7}$	-
PZ1	1	$6,84 \times 10^6$	$4,88 \times 10^{-10}$	$2,16 \times 10^7$	$3,26 \times 10^{-9}$	-
PZ2	1	$6,41 \times 10^6$	$9,25 \times 10^{-10}$	$8,83 \times 10^6$	$4,40 \times 10^{-9}$	-
PZ3	1	$4,35 \times 10^6$	$8,81 \times 10^{-10}$	$1,99 \times 10^6$	$1,33 \times 10^{-8}$	-
S0	1	$7,72 \times 10^6$	$1,90 \times 10^{-10}$	$6,89 \times 10^7$	$1,90 \times 10^{-9}$	-
PO1	360	$1,15 \times 10^6$	$1,26 \times 10^{-9}$	$1,34 \times 10^6$	$2,13 \times 10^{-8}$	-
PO2	360	-	-	$2,07 \times 10^5$	$5,96 \times 10^{-9}$	$3,43 \times 10^{-5}$
PO3	360	-	-	$1,54 \times 10^4$	$1,10 \times 10^{-8}$	$2,46 \times 10^{-3}$
PZ1	360	$8,22 \times 10^5$	$1,26 \times 10^{-9}$	$1,20 \times 10^6$	$2,50 \times 10^{-8}$	-
PZ2	360	$1,15 \times 10^6$	$8,40 \times 10^{-10}$	$9,00 \times 10^5$	$3,39 \times 10^{-8}$	-
PZ3	360	$9,15 \times 10^5$	$1,16 \times 10^{-9}$	$6,88 \times 10^5$	$4,89 \times 10^{-8}$	-
S0	360	-	-	$3,75 \times 10^2$	$4,29 \times 10^{-8}$	$2,51 \times 10^{-4}$

Kritična točka koja se povezuje s naglim padom učinkovitosti zaštite S0 premaza nastupa nakon uronjenosti uzorka u trajanju od 96 sati. U vremenskom razdoblju nakon toga došlo je do intenzivnog pada vrijednosti faznog kuta pri frekvenciji od 10 kHz te naglog rasta vrijednosti prijelomne frekvencije (vidljivo na slici 6-49). Osim toga, u predmetnoj točki došlo je do pada vrijednosti korozijskog potencijala za više od 600 mV (slika 6-51), a posljedično i do smanjenja apsolutne vrijednosti impedancije (slika 6-50). Razina upojnosti u promatranom razdoblju naglo raste, što ukazuje na razgradnju polimernih tvari u reakciji s vodom (slika 6-52). Zaključuje se da premaz koji ne sadrži čahure u zadanim uvjetima pruža relativno dobru učinkovitost u kratkom razdoblju u trajanju od tek pet dana, nakon čega dolazi do potpunog gubitka pasivnih svojstava. S druge strane, uzorci PZ i PO1 pružaju vrlo kvalitetnu zaštitu kroz cijelo eksperimentalno razdoblje. Kao što je vidljivo na slici u nastavku, kod navedenih uzoraka gotovo da i ne dolazi do smanjenja faznog kuta, odnosno do rasta prijelomnih frekvencija.



**Slika 6-49** Vrijednosti faznog kuta pri frekvenciji od 10 kHz i prijelomnih frekvencija u ovisnosti o vremenu izloženosti uzorka koji sadrže PUa čahure 3,5 % otopini NaCl

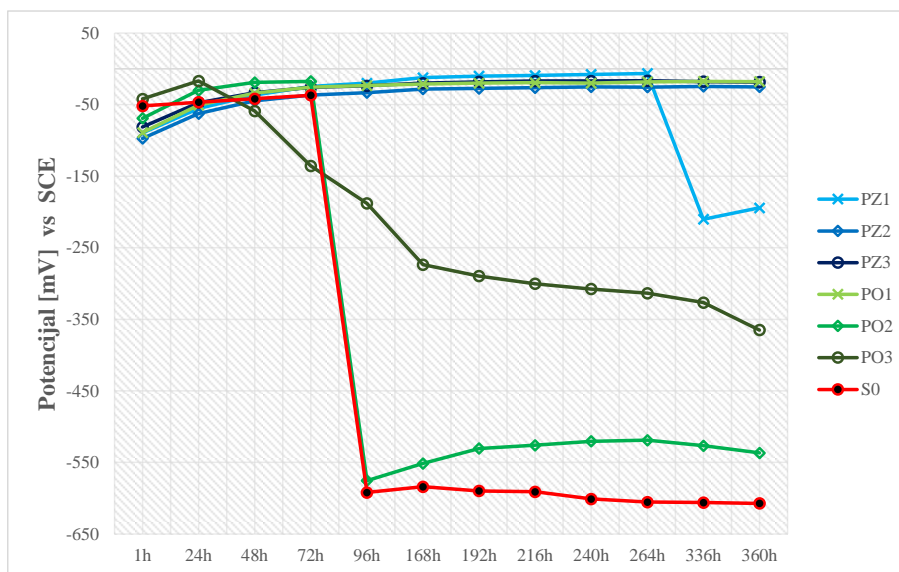
Izmjerene vrijednosti modula impedancije jasno ukazuju da u početnoj fazi izloženosti postoje određene nehomogenosti u kompozitnim premazima. Pretpostavlja se da je ugradnja čahura pridonijela rastu heterogenosti unutar matrice, što je rezultiralo nižim vrijednostima modula u početnoj fazi eksperimenta. Očigledna je i propagacija elektrolita u smislu difuzijskog proboja kroz prisutne pore u premazima, što se očituje padom apsolutne impedancije nakon 24 sata. U razdoblju nakon toga, izvjesna je aktivna zaštita kod svih kompozitnih premaza, pri čemu impedancijske vrijednosti za PZ i PO1 uzorke u pravilu ne padaju. U slučajevima PO2 i PO3 se također može razaznati aktivni odziv u smislu djelovanja inhibitora. Međutim, kod predmetnih premaza razina heterogenosti nadmašuje mogućnosti aktivne zaštite te posljedično dolazi do određene stope kontinuiranog smanjenja učinkovitosti zaštite.



**Slika 6-50** Izmjereni modul impedancije pri frekvenciji od 100 mHz u ovisnosti o vremenu izloženosti uzoraka koji sadrže PUa čahure 3,5 % otopini NaCl

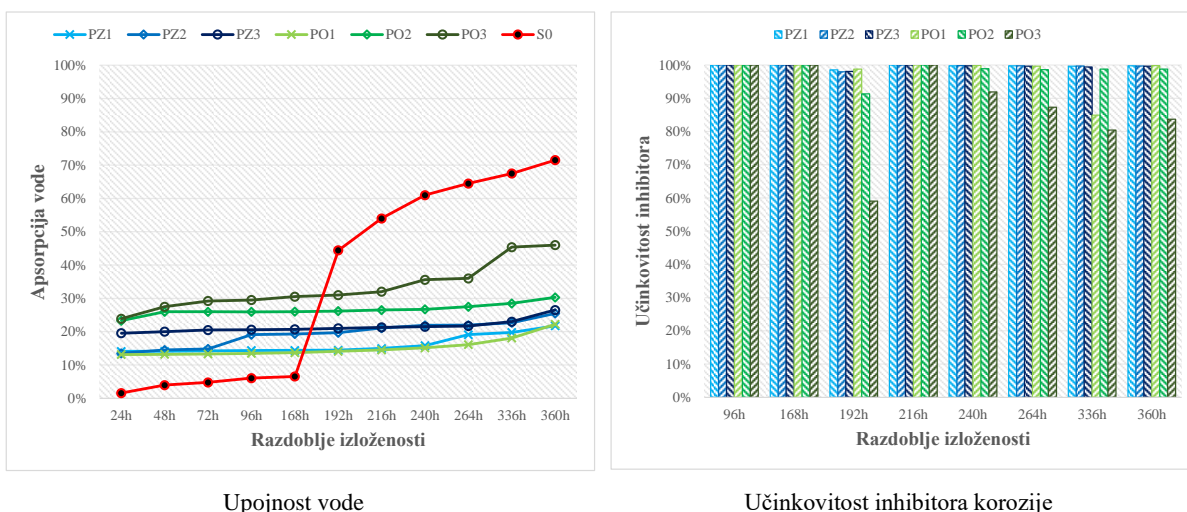
Krivulje zabilježenih vrijednosti korozijskog potencijala su indikativne te jasno ukazuju na prethodno definiranu kritičnu točku. Osim što je nakon 96 sati došlo do naglog pada vrijednosti kod S0 uzorka, nagli pad zabilježen je i kod PO2 uzorka. Kod uzorka PO2 vizualno je utvrđen mjehur relativno malih dimenzija, pri čemu je vjerojatno došlo do intenzivnijeg kontakta elektrolita sa šticećenim metalnim supstratom. Kontinuirani pad vrijednosti vidljiv je i kod PO3 uzorka gdje očigledno dolazi do značajnije penetracije elektrolita, odnosno neodgovarajuće inhibicije u vremenu. S druge strane, kod PZ i PO1 uzoraka utvrđena je kontinuirana aktivna zaštita, pri čemu postoji tendencija usmjeravanja vrijednosti potencijala ka pozitivnijim iznosima.

Navedene izmjerene vrijednosti u potpunosti su u skladu s matematički određenim iznosima razine upojnosti vode u premazima. Najbolja svojstva homogenosti u samom početku pokazuje S0 premaz, koji kao što je prethodno navedeno izlazi iz faze zasićenja već nakon izloženosti u trajanju od 96 sati. Polarni elementi kompozitnih premaza u tijeku uronjenosti ostvaruju određenu razinu međudjelovanja s polarnim molekulama elektrolita, međutim do intenzivne razine upijanja dolazi tek u slučaju PO3 i granično PO2 uzorka, i to u završnoj eksperimentalnoj fazi. Shodno tome, kod predmetnih uzoraka dolazi do značajnijeg porasta vrijednosti kapaciteta premaza u promatranom razdoblju, što se povezuje s pojavom hidrolizne dekompozicije premaza.



Slika 6-51 Vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga u ovisnosti o vremenu izloženosti uzoraka koji sadrže PUa čahure 3,5 % otopini NaCl

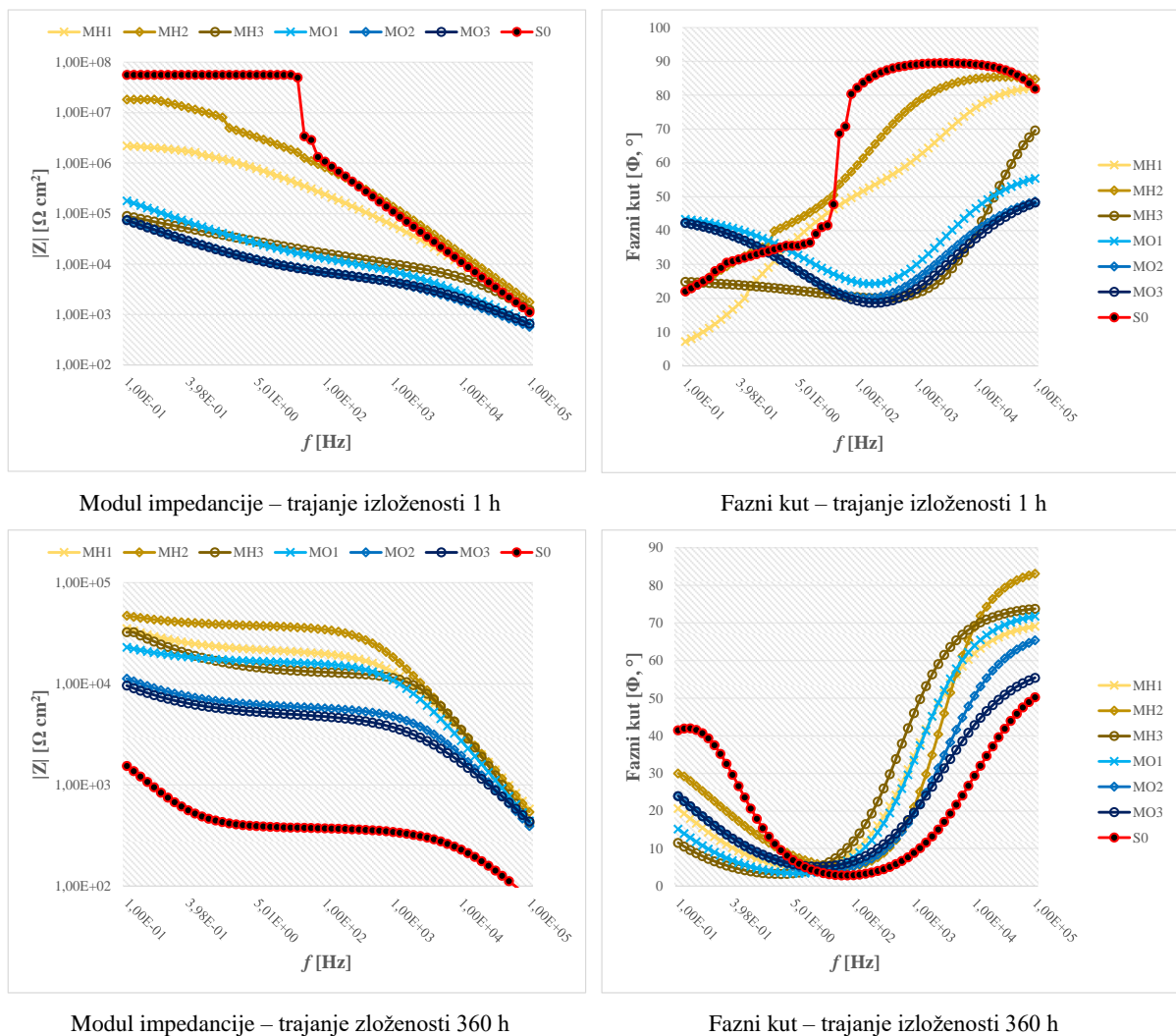
Kvantificirane vrijednosti učinkovitosti inhibitora korozije nedvosmisleno potvrđuju da bolja zaštitna svojstva utvrđena kod kompozitnih premaza valja pripisati aktivnom odzivu u smislu oslobađanja i djelovanja inhibitora korozije. Učinkovitost inhibicijskog djelovanja u razdoblju nakon 96 sati kod PZ i PO1 uzoraka iznosi gotovo u svakom slučaju 100 %. Potvrđena je i prethodno navedena konstatacija, da postoji određena razina aktivnog djelovanja i u slučajevima PO2 i PO3, međutim ista nije dovoljno intenzivna. Kvantitativno gledajući učinkovitost oslobođenog oxina u predmetnim slučajevima varira od 60 do 90 %.



Slika 6-52 Upojnost vode i učinkovitost inhibitora korozije uzoraka koji sadrže PUa čahure izloženih otopini 3,5 % NaCl

### 6.4.3.2 Premazi s MS česticama

Slično kao i kod kompozitnih uzoraka koji sadrže PUa čahure, uzorci koji sadrže MS čestice također u početnoj eksperimentalnoj fazi bilježe niže vrijednosti modula impedancije u području nižih frekvencija. Generalno gledajući, upravo u području nižih frekvencija očitava se najviši otpor kroz čitavi frekvencijski spektar. Pri niskim frekvencijama, struja je najslabija te sukladno Ohmovom zakonu, računski kvantificirana impedancija mora biti najveća. Drugim riječima, pri vrlo niskim frekvencijama AC signal nije dovoljno izražen da bi došlo do perturbacije sustava te kao posljedica otpor (impedancija) ostaje visok. Shodno tome, promatrana vrijednost impedancije pri najnižoj frekvenciji može se smatrati znakovitom mjerom otpora prema koroziji. U završnoj fazi eksperimenta, nakon izloženosti 3,5 % otopini NaCl u trajanju od 15 dana, modul impedancije značajno je viši kod svih kompozitnih premaza u odnosu na S0 premaz. Vrijednost zabilježena kod MH2 uzorka 30 puta je veća u odnosu na S0 vrijednost (vidljivo na slici 6-53).



Slika 6-53 Bode prikaz modula impedancije i faznog kuta u funkciji frekvencije – izloženost uzoraka koji sadrže MS čestice 3,5 % otopini NaCl u trajanju od 1 h i 360 h

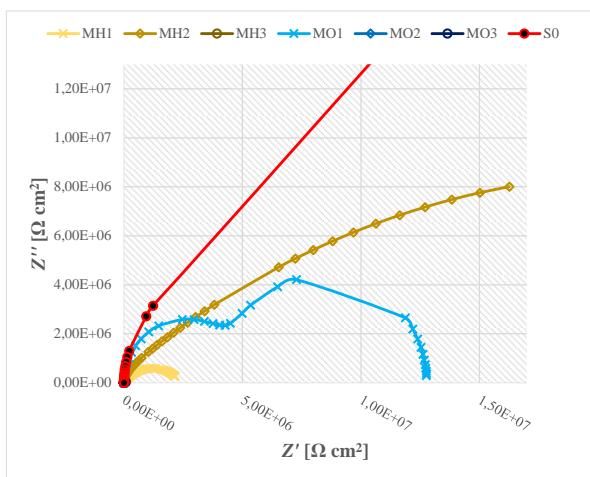
Dijagrami faznih kutova po završetku izloženosti otkrivaju vremensku konstantu u području niskih frekvencija kod svih premaza. To znači da u određenoj razini kod svih uzoraka dolazi do difuzije korozivnih produkata na površini metala. Najviši fazni kut zabilježen je kod MH2 uzorka, čime se potvrđuju i najbolja barijerna svojstva premaza. Spektar faznog kuta zabilježen za S0 uzorak ukazuje na potpuno degradirani premaz. Bode spektralni prikaz jasno sugerira da manje koncentracije ugrađenih MS čestica izazivaju manju razinu heterogenosti, odnosno manje difuzijskih pora u premazima. Osim toga, prikazane krivulje nedvosmisleno ukazuju na bolja inhibicijska svojstva HOBt inhibitora u odnosu na oxin, što može biti povezano sa svojstvom veće topljivosti HOBt inhibitora u odnosu na oxin u vodi.

Nyquist prikaz EIS eksperimentalnih odzivnih vrijednosti potvrđuje da je difuzija elektrolita u završnoj fazi eksperimenta izazvala Warburgovu impedanciju (dijagonalna linija u području nižih frekvencija). Grafički prikaz vrijednosti  $R_{coat}$  u početnoj fazi otkriva činjenicu veće heterogenosti izazvane ugradnjom MS čestica u odnosu na S0 uzorak (slika 6-54). Tek u jednom slučaju (MH2), ugradnjom čestica došlo je povećanja otpora premaza (slično kao što su u svom istraživanju dokazali Dong i suradnici [224]). Naime, kod navedenog uzorka vjerojatno je došlo do homogene disperzije MS čestica kroz matricu premaza, što je rezultiralo blokiranjem pora i pukotina te posljedično poboljšanjem mehaničkih svojstava samog premaza prije izloženosti elektrolitu. Vrijednosti otpora prijenosu naboja (numerički prikazane u tablici 6-10) ukazuju na aktivno inhibicijsko djelovanje. Naime, sve  $R_{ct}$  vrijednosti kompozitnih premaza veće su u odnosu na one zabilježene kod S0 uzorka. Vrijednosti kapaciteta električnog dvosloja kod svih uzoraka ukazuju na otporno ponašanje u završnoj eksperimentalnoj fazi.

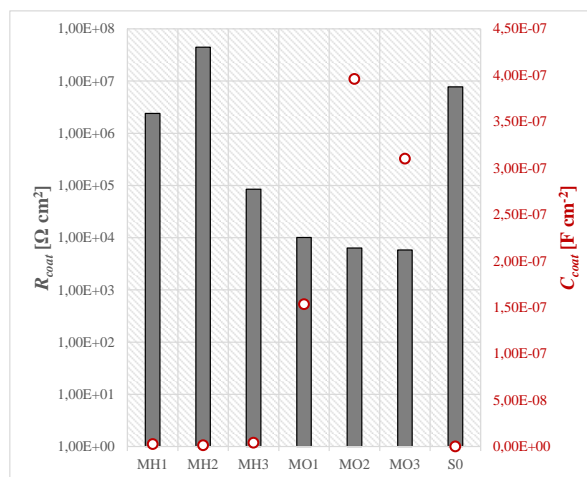
Tablica 6-10 Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize uzoraka s MS česticama izloženih 3,5 % otopini NaCl

Uzorak	Vrijeme [sati]	$Q_1$ [F cm <sup>-2</sup> ]	$n_1$	$R_{coat}$ [Ω cm <sup>2</sup> ]	$Q_2$ [F cm <sup>-2</sup> ]	$n_2$	$R_{ct}$ [Ω cm <sup>2</sup> ]	$W$ [Ω cm <sup>2</sup> ]
MH1	1	$3,06 \times 10^{-9}$	0,93	$2,41 \times 10^6$	$9,88 \times 10^{-8}$	0,55	$4,92 \times 10^4$	-
MH2	1	$1,54 \times 10^{-9}$	0,96	$4,46 \times 10^7$	$4,63 \times 10^{-8}$	0,46	$5,39 \times 10^5$	-
MH3	1	$4,83 \times 10^{-9}$	0,89	$8,46 \times 10^4$	$1,26 \times 10^{-5}$	0,29	$4,61 \times 10^3$	-
MO1	1	-	-	-	$2,36 \times 10^{-7}$	0,65	$1,01 \times 10^4$	$6,33 \times 10^{-6}$
MO2	1	-	-	-	$6,78 \times 10^{-7}$	0,58	$6,35 \times 10^3$	$1,52 \times 10^{-5}$
MO3	1	-	-	-	$5,24 \times 10^{-7}$	0,59	$5,82 \times 10^3$	$1,57 \times 10^{-5}$
S0	1	$1,90 \times 10^{-10}$	1	$7,72 \times 10^6$	$1,90 \times 10^{-9}$	1	$6,89 \times 10^7$	-
MH1	360	-	-	-	$4,80 \times 10^{-8}$	0,78	$2,07 \times 10^4$	$6,41 \times 10^{-5}$
MH2	360	-	-	-	$2,89 \times 10^{-8}$	0,83	$3,69 \times 10^4$	$8,46 \times 10^{-5}$
MH3	360	-	-	-	$7,78 \times 10^{-8}$	0,60	$1,25 \times 10^4$	$4,48 \times 10^{-5}$
MO1	360	-	-	-	$3,08 \times 10^{-6}$	0,81	$1,62 \times 10^4$	$1,33 \times 10^{-4}$
MO2	360	-	-	-	$1,04 \times 10^{-6}$	0,76	$5,73 \times 10^3$	$1,74 \times 10^{-4}$
MO3	360	-	-	-	$1,14 \times 10^{-5}$	0,66	$4,90 \times 10^3$	$2,04 \times 10^{-4}$
S0	360	-	-	-	$5,46 \times 10^{-8}$	0,78	$3,75 \times 10^2$	$2,51 \times 10^{-4}$

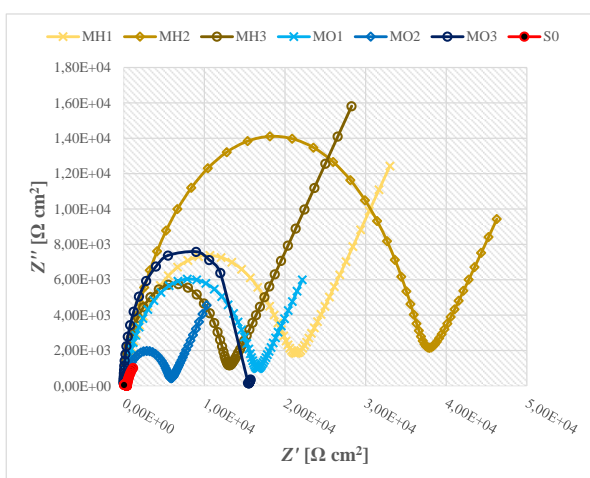




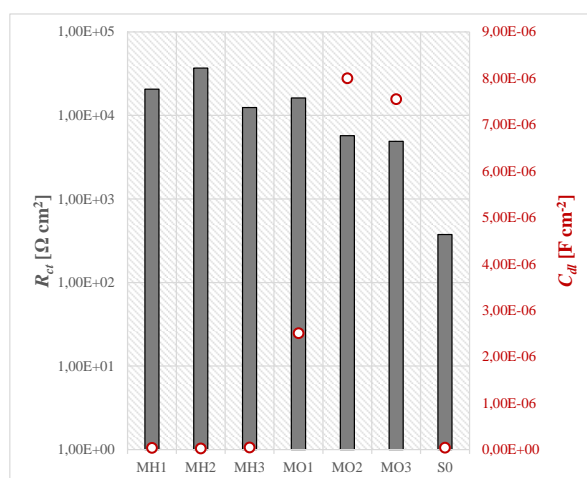
EIS vrijednosti – trajanje izloženosti 1 h



Otpor  $R_{coat}$  i kapacitet  $C_{coat}$  premaza – izloženost 1 h



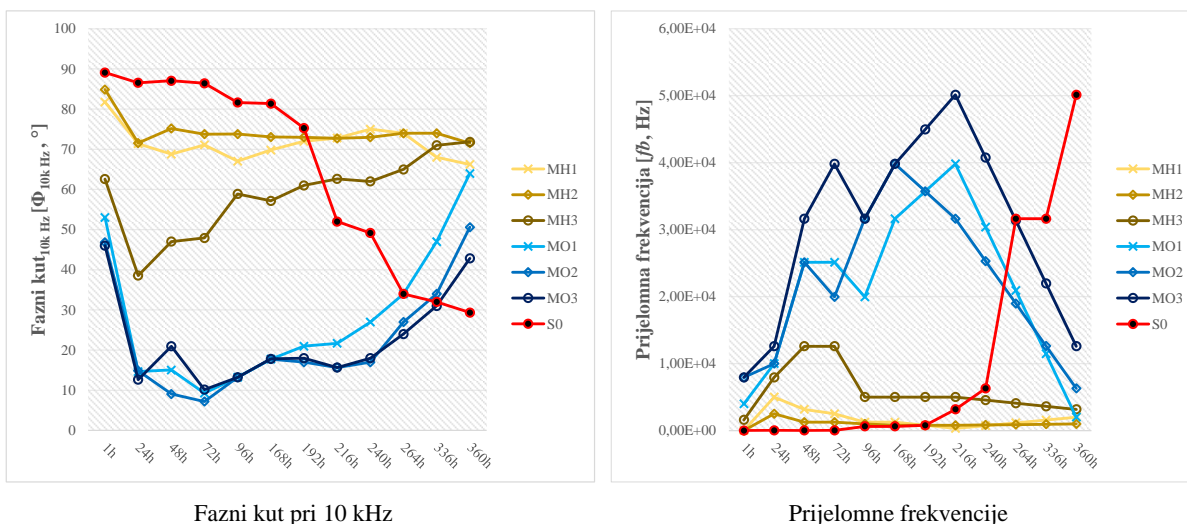
EIS vrijednosti – trajanje izloženosti 360 h



Otpor  $R_{ct}$  i kapacitet  $C_{dl}$  – izloženost 1 h

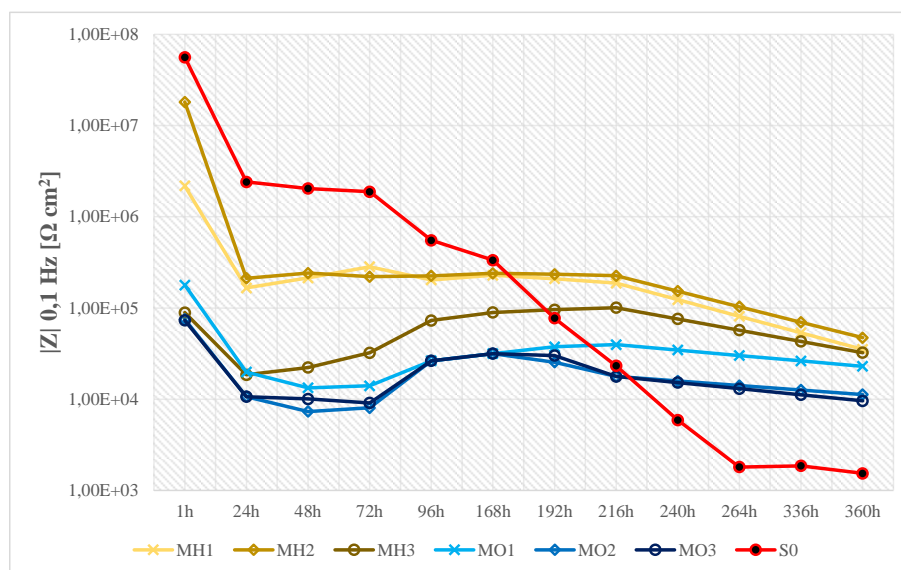
**Slika 6-54 Nyquist prikaz EIS eksperimentalnih vrijednosti; numeričke vrijednosti otpora i kapaciteta premaza, otpora prijenosu naboja i kapaciteta električnog dvosloja nakon izloženosti uzoraka koji sadrže MS čestice 3,5 % otopini NaCl**

Ponašanje S0 uzorka prethodno je okarakterizirano kritičnom točkom nakon koje slijedi faza nagle degradacije i gubitka pasivnih barijernih svojstva. Kompozitni premazi koji sadrže MS čestice bilježe određeni pad u vidu faznog kuta pri 10 kHz i izmjereneog modula impedancije nakon uronjenosti u trajanju od 24 sata. U nadolazećoj fazi krivulje faznog kuta stagniraju ili imaju uzlazni trend. Istovremeno, kako rastu fazni kutovi, padaju vrijednosti prijelomnih frekvencije (vidljivo na slici 6-55). To naročito vrijedi za MO uzorke gdje očigledno inhibicijska svojstva postepeno rastu tek u završnoj fazi eksperimenta. Primjerice, kod MO1 uzorka fazni kut je najprije pao s  $53^\circ$  na  $15^\circ$  nakon 24 sati, da bi na kraju nakon 15 dana porastao na iznos od  $64^\circ$ .



Slika 6-55 Vrijednosti faznog kuta pri frekvenciji od 10 kHz i prijelomnih frekvencija uzoraka koji sadrže MS čestice – izloženost 3,5 % otopini NaCl

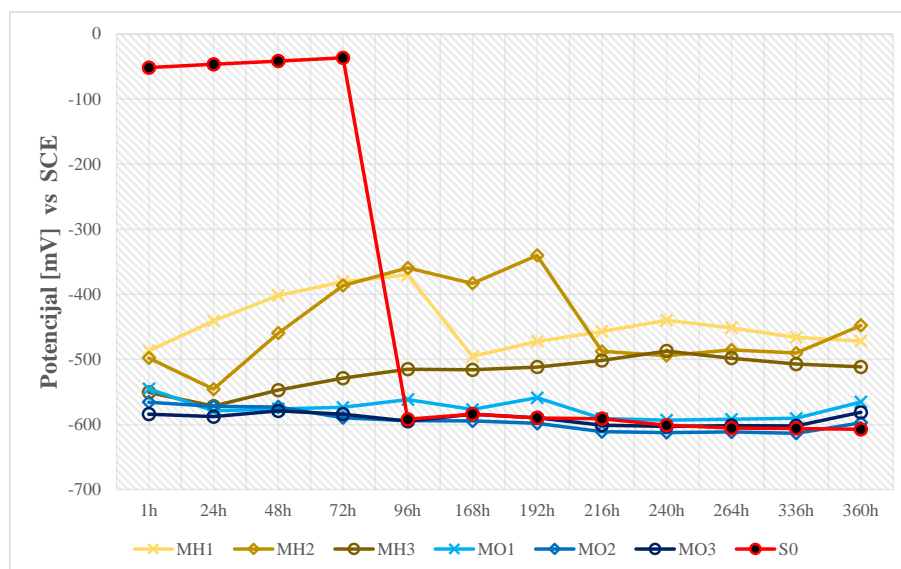
Krivulje modula impedancije mjenog pri frekvenciji od 100 mHz (prikazane slikom 6-56) prvenstveno ukazuju na bolju učinkovitost zaštite kompozitnih premaza u odnosu na S0 premaz. Isto tako, mjereni modul otkriva da bolja zaštitna svojstva generiraju uzorci u kojima je učajuren inhibitor korozije HOBt. Treća činjenica koja je ovim putem nedvosmisleno potvrđena jest da kompozitni premazi koji sadrže najmanje koncentracije MS čestica ostvaruju isto tako i najbolja svojstva u pogledu otpornosti na koroziju.



Slika 6-56 Izmjereni modul impedancije pri frekvenciji od 100 mHz uzoraka koji sadrže MS čestice – izloženost 3,5 % otopini NaCl

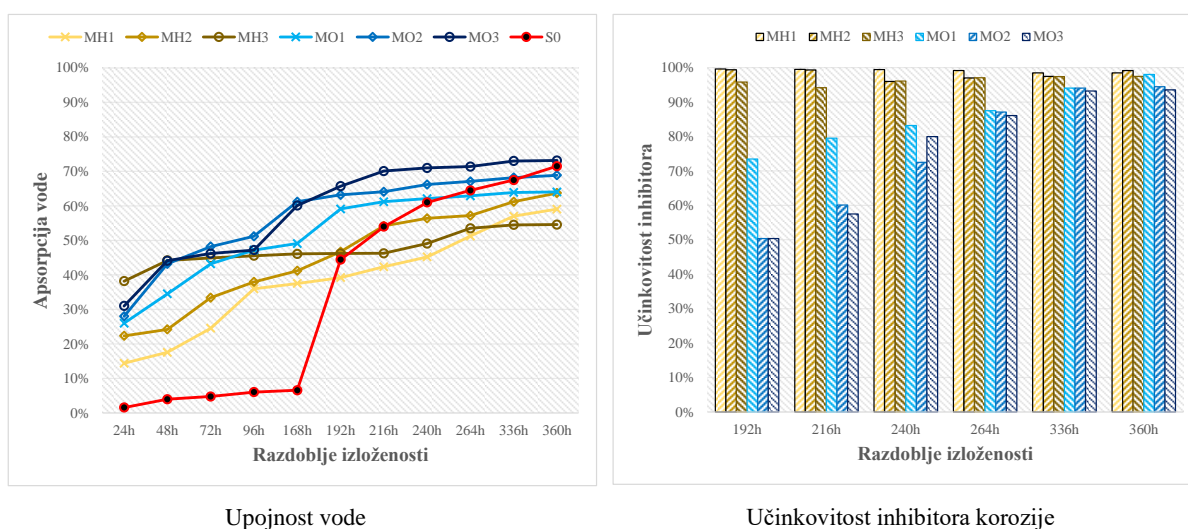
Vrijednosti korozijskog potencijala (slika 6-57) otkrivaju da su kod MO uzoraka prisutni otvoreni difuzijski putovi te da je elektrolit u kontaktu s metalnim supstratom već i u početnoj

fazi uronjenosti. Kod MH uzoraka očigledna je tendencija usmjeravanja potencijala ka pozitivnijim vrijednostima, međutim inhibicijske razine su nedovoljno izražene da bi se postigla sveobuhvatna pasivacija.



Slika 6-57 Vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga uzoraka koji sadrže MS čestice – izloženost 3,5 % otopini NaCl

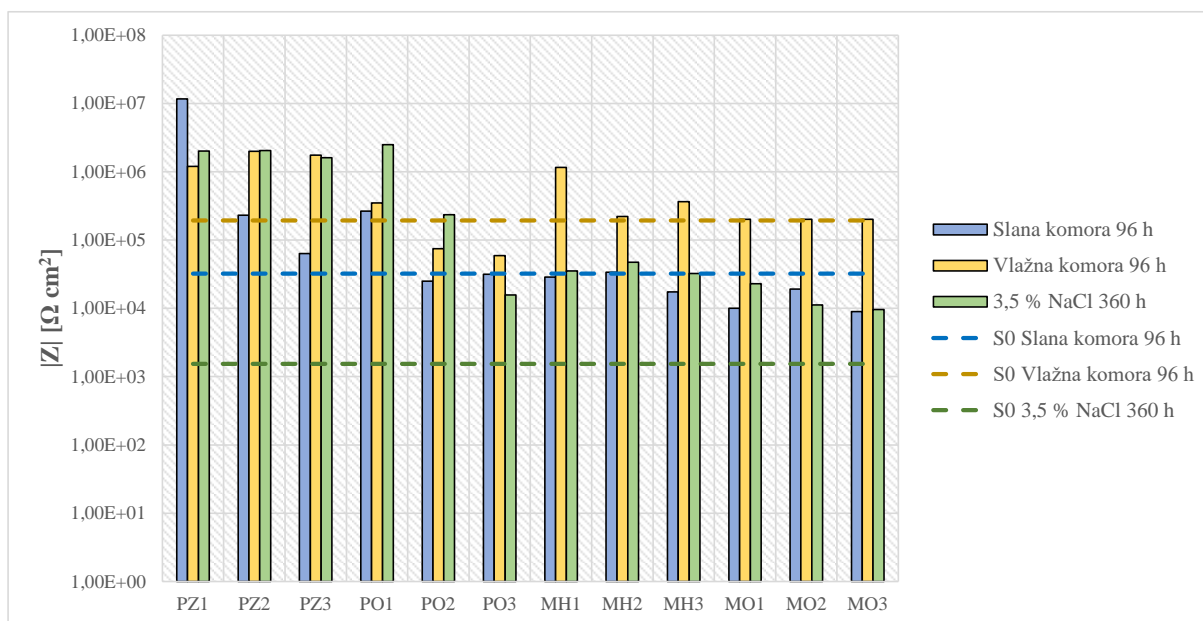
Učinkovitost inhibitora korozije u slučaju MS čestica s HOBt-om je zadovoljavajuća kroz razdoblje uronjenosti (više od 90 % kod svih MH uzoraka). Očigledan je porast aktivne inhibicije oxin inhibitora u završnoj fazi eksperimenta (rast od razina od oko 50 % nakon osam dana, na preko 90 % nakon 15 dana kod svih MO uzoraka). Shodno utvrđenim vrijednostima kapaciteta, konačna razina upojnosti vode najniža je kod MH uzoraka (prikazano slikom 6-58).



Slika 6-58 Upojnost vode i učinkovitost inhibitora korozije uzoraka koji sadrže MS čestice izloženih 3,5 % otopini NaCl

#### 6.4.4 Rekapitulacija izmjerenih vrijednosti modula impedancije

U prethodnim poglavljima detaljno je sistematizirano ponašanje razvijenih kompozitnih premaza u uvjetima različitih agresivnih okoliša. U više navrata istaknuto je da vrijednost modula impedancije u rasponu niskih frekvencija može poslužiti kako okvirna mjera otpornosti specifičnih premaza na koroziju. Sažimanje svih rezultata iz pogleda mjenog modula impedancije prikazano je grafički slikom 6-59. Uvjeti korozivnog okruženja prikazani su različitim bojama. Učinkovitost zaštite moguće je sistematizirati s obzirom na vrstu i koncentraciju čahura / čestica, vrstu učajurenog inhibitora te uvjete izloženosti. Referentne vrijednosti prikazane su isprekidanim horizontalnim linijama te iste predstavljaju vrijednosti zabilježene za premaze u koje nisu ugrađene čahure / čestice. U vidu koncentracije čahura, u svim uvjetima izloženosti najbolja svojstva postižu uzorci s najmanjom koncentracijom. Uvećanje koncentracije u pravilu dovodi do postepenog umanjenja vrijednosti modula. Cink oleat kao inhibitor pokazuje najbolja djelotvorna svojstva u svim uvjetima izloženosti. Oxin je djelotvorniji ili podjednako djelotvoran kao HOBt u uvjetima izloženosti NaCl otopini ili slanoj komori, dok je HOBt djelotvorniji od oxina u uvjetima izloženosti vlažnoj komori. U uvjetima slane komore PUa čahure generiraju bolje rezultate u odnosu na MS čestice. Ugradnjom MS čestica nije postignuto unaprjeđenje zaštitne učinkovitosti. U uvjetima vlažne komore, unaprjeđenje je postignuto u slučaju PUa čahura s cink oleatom te MS čestica s HOBt-om. Kod uronjenosti u NaCl otopinu značajno unaprjeđenje postignuto je kod svih kompozitnih uzoraka, pri čemu su se ugradnjom PUa čahura postigli bolji rezultati u odnosu na ugradnju MS čestica.



Slika 6-59 Izmjereni modul impedancije uzoraka pri frekvenciji od 100 mHz – rekapitulacija rezultata

## 6.5 Prionjivost i degradacija kompozitnih premaza

Kvalitativna procjena učinkovitosti zaštite premaza utvrđena je kontinuiranim vizualnim opažanjima izloženih uzoraka. Količine i veličine grešaka te intenzivnosti jednoličnih promjena izgleda definirane se za svaki specifičan premaz. Izvršene su ocjene stupnja mjehuranja, hrđanja, raspucavanja, ljuštenja te raslojavanja i korozije oko ogrebotine. Potvrđena je usklađenost s prethodno opisanim kvantitativnim rezultatima. Dodatno, izvršena je ocjena prionjivosti kompozitnih premaza na metalni supstrat.

### 6.5.1 Ocjena stupnja mjehuranja

U tablici 6-11 prikazani su rezultati ocjene mjehuranja, koja je provedena sukladno normi HRN EN ISO 4628-2:2016, neposredno nakon završetka izloženosti agresivnim uvjetima. Navedene ocjene odnose se na količinu (gustoću) i dimenzije nastalih mjehura, odnosno na zahvaćeno područje izloženih uzoraka. Pojava mjehura zabilježena je isključivo u kontekstu kompozitnih uzoraka koji sadrže PUa čahure i S0 uzorka i to samo u uvjetima izloženosti vlažnoj komori. Od uzoraka koji su bili uronjeni u 3,5 % otopinu NaCl, samo kod PO2 je zabilježen jedan mjehur manjih dimenzija. Kod navedenog uzorka upojnost vode u završnoj fazi eksperimenta nadilazi fazu zasićenja te dovodi do polimerne hidrolize koja postepeno rezultira pojavom delaminacije (u ovom slučaju u obliku mjehura). U uvjetima slane komore ne dolazi do pojave mjehuranja ni u jednom slučaju. Vizualnim opažanjem utvrđeno je da su uvjeti vlažne komore već nakon 24 sati izloženosti izazivali visoki stupanj mjehuranja kod svih premaza s PUa čahurama. Pretpostavlja se da temperatura i vlažnost koje simulira vlažna komora izaziva visoku razinu protoniranja, odnosno deprotoniranja organskih molekula, što dovodi do intenzivnog bubrenja PUa čahura. Posljedično, dolazi do naglog porasta osmotskog tlaka u matrici premaza, što izaziva pojavu mjehura relativno malih dimenzija duž cijele površine premaza. Mjehuranje kod S0 uzorka izazvano je isključivo zbog visoke razine upijene vode, što dovodi do značajne interakcije između elektrolita i polarnih elemenata ili iona premaza te u konačnici dovodi do određenog stupnja mjehuranja na cijeloj površini premaza.

Tablica 6-11 Ocjena stupnja mjehuranja nakon izloženosti uzoraka agresivnom okruženju

Oznaka grupe uzoraka	PO1	PO2	PO3	PZ1	PZ2	PZ3	MO1	MO2	MO3	MH1	MH2	MH3	S0
<b>Slana komora [96 h]</b>	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)
<b>Vlažna komora [96 h]</b>	3 (S2)	4 (S2)	4 (S2)	2 (S2)	2 (S2)	3 (S2)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	4 (S2)
<b>3,5 % NaCl [360 h]</b>	0 (S0)	0 <sup>*1</sup> (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)
Napomena *1	Utvrđen jedan mjehur malih dimenzija												

## 6.5.2 Ocjena stupnja hrđanja

Stupanj hrđanja ocijenjen je temeljem vizualne procjene veličine površine nastalih korozivskih produkata podloge na površini premaza. Ocjena je izvršena sukladno HRN EN ISO 4628-3:2016 za specifične okolišne uvjete neposredno nakon završetka izloženosti (rezultati prikazani u tablici 6-12). Svi kompozitni uzorci koji sadrže PUA čahure, u svim uvjetima izloženosti pokazali su zadovoljavajuću otpornost u vidu proboja korozivskih produkata na površinu premaza. Kod S0 uzorka, proboj produkata vidljiv je nakon izloženosti slanoj komori te nakon uranjanja u 3,5 % otopinu NaCl (zahvaćenost površine otprilike u iznosu od 0,05 %). U uvjetima vlažne komore nema vidljivih formacija. Uzorci s ugrađenim MS česticama koji sadrže HOBt, u uvjetima slane komore bilježe približno istu razinu stupnja zahvaćenosti kao i S0 uzorak. Potpuna postojanost je zabilježena u uvjetima uronjenosti u NaCl, dok se u vlažnoj komori manifestirala određena zahvaćenost kod uzoraka s višom koncentracijom čestica (MH2 i MH3). Najlošija svojstva u smislu hrđanja pokazali su MO uzorci. Zahvaćenost površine u svim uvjetima izloženosti kreće se u rasponu iznosa od 0,05 do 1 %. Korelacijski gledano, vizualna ocjena poklapa se relativno dobro s rezultatima provedenog impedancijskog mjerenja.

Tablica 6-12 Ocjena stupnja hrđanja nakon izloženosti uzoraka agresivnom okruženju

Oznaka grupe uzoraka	PO1	PO2	PO3	PZ1	PZ2	PZ3	MO1	MO2	MO3	MH1	MH2	MH3	S0
Slana komora [96 h]	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 1	Ri 2	Ri 2	Ri 1	Ri 1	Ri 1	Ri 1
Vlažna komora [96 h]	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 2	Ri 3	Ri 3	Ri 0	Ri 1	Ri 1	Ri 0
3,5 % NaCl [360 h]	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 1	Ri 1	Ri 1	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 1

## 6.5.3 Ocjena stupnja raspucavanja i ljuštenja

Sukladno normi HRN EN ISO 4628-4:2016 provedena je ocjena stupnja raspucavanja u smislu određivanja količine i dimenzije pukotina. Površinske pukotine nisu vidljive (pod deseterostrukim uvećanjem) ni kod jednog uzorka.

Tablica 6-13 Ocjena stupnja raspucavanja nakon izloženosti uzoraka agresivnom okruženju

Oznaka grupe uzoraka	PO1	PO2	PO3	PZ1	PZ2	PZ3	MO1	MO2	MO3	MH1	MH2	MH3	S0
Slana komora [96 h]	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)
Vlažna komora [96 h]	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)
3,5 % NaCl [360 h]	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)

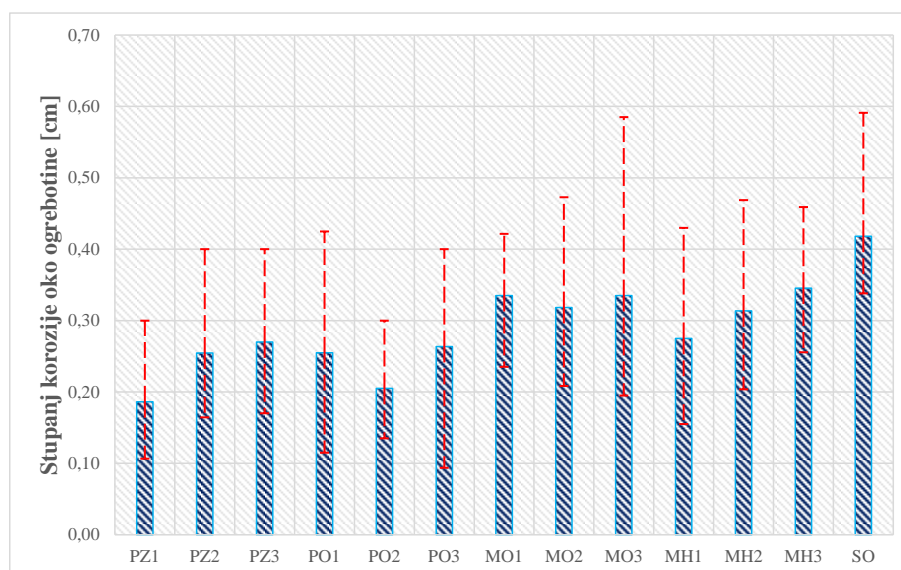
Isto kao što je slučaj i kod ocjene raspucavanja, ni kod jednog uzorka nije zabilježena pojava ljuštenja. Ocjena je provedena sukladno HRN EN ISO 4628-5:2016 (rezultati prikazani u tablici 6-14).

Tablica 6-14 Ocjena stupnja ljuštenja nakon izloženosti uzoraka agresivnom okruženju

Oznaka grupe uzoraka	PO1	PO2	PO3	PZ1	PZ2	PZ3	MO1	MO2	MO3	MH1	MH2	MH3	S0
Slana komora [96 h]	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)
Vlažna komora [96 h]	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)
3,5 % NaCl [360 h]	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)

### 6.5.4 Ocjena stupnja raslojavanja i korozije oko ogrebotine

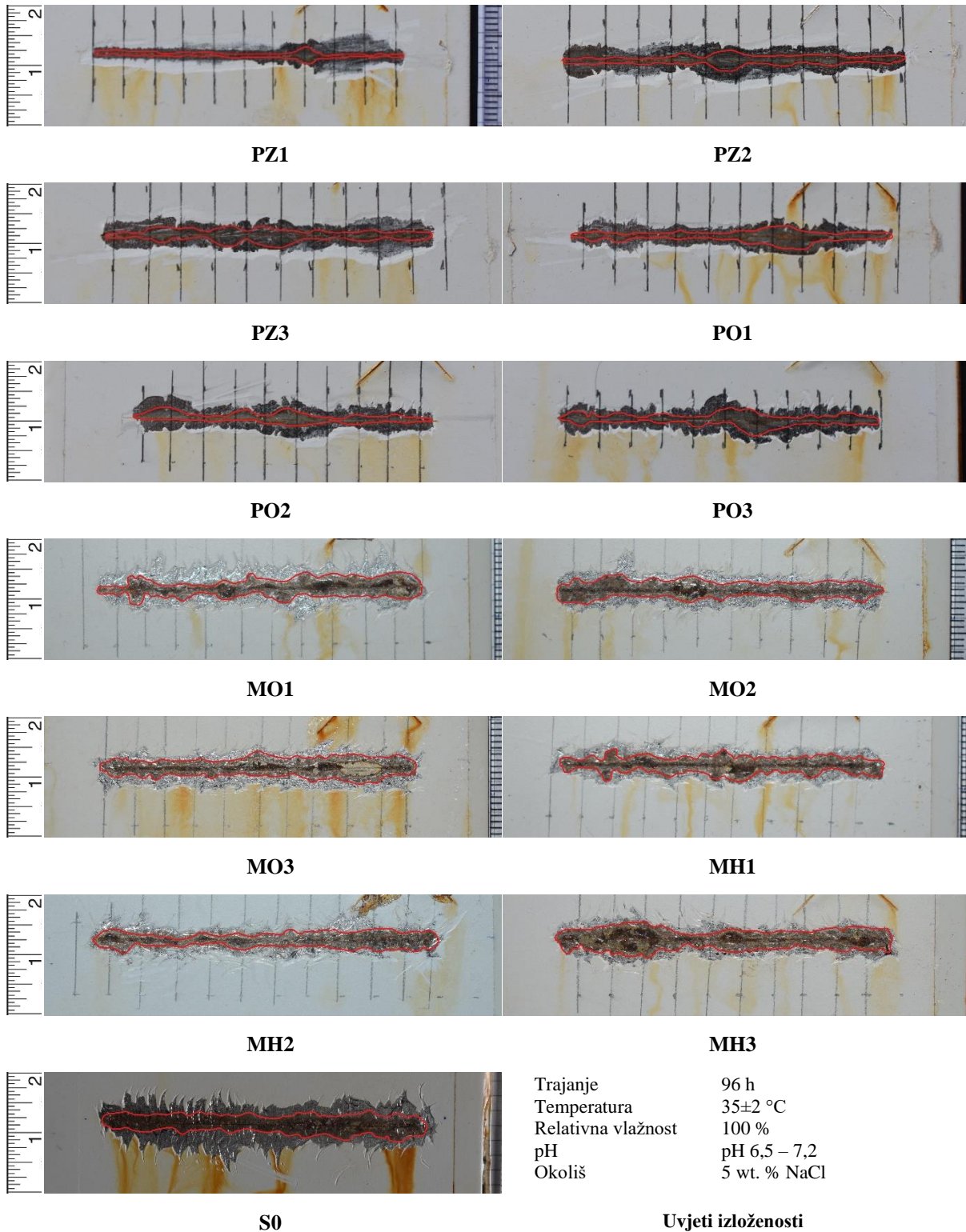
U prethodnom tekstu je napomenuto da je na svim uzorcima koji su bili izloženi slanoj komori napravljen horizontalni urez širine u iznosu od 0,2 mm i duljine u iznosu od otprilike 50 mm. Ocjena stupnja korozije u području predmetnih ureza napravljena je sukladno normi HRN EN ISO 4628-8:2013. Na slici 6-60 grafički su prikazane uprosječne vrijednosti izmjerenih dimenzija područja zahvaćenog korozijom nakon izloženosti uzoraka slanoj komori.



Slika 6-60 Stupanj korozije oko ureza uzoraka izloženih slanoj komori u trajanju od 96 sati

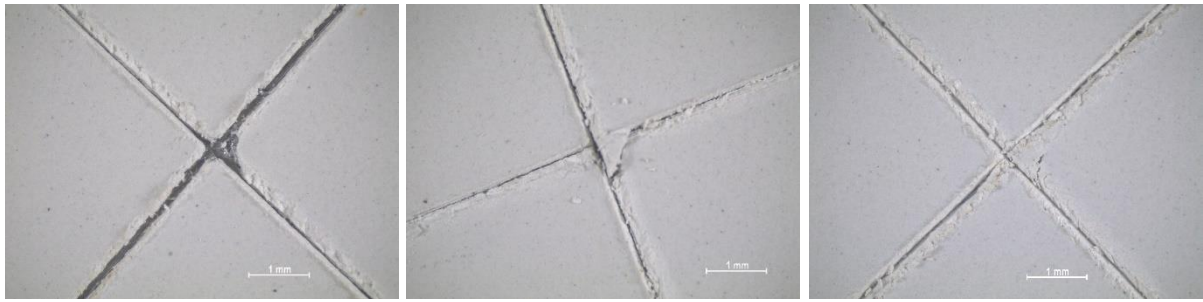
Očigledno je da je područje zahvaćenosti korozijom najveće kod uzorka koji ne sadrži čahure, odnosno čestice. Najbolja svojstva u pogledu proliferacije korozije pokazuju PZ uzorci. Slika 6-62 pokazuje vizualna opažanja križnog ureza nakon izloženosti komori u trajanju od 24 sata. Očigledno je da aktivna inhibicijska svojstva PZ uzoraka u potpunosti suzbijaju korozijske

reakcije u promatranom razdoblju. Vizualna opažanja u potpunom su skladu s rezultatima impedancijskih mjerenja. Kod uzoraka kod kojih je EIS mjerenjima dokazan značajan aktivan odziv nakon 24 sata, ujedno je vizualno registriran i minimalan stupanj korozijskih produkata. S druge strane, kod MO uzoraka vidljiva je snažna prisutnost produkata na izloženoj površini.



Slika 6-61 Vizualna opažanja - korozija oko ureza

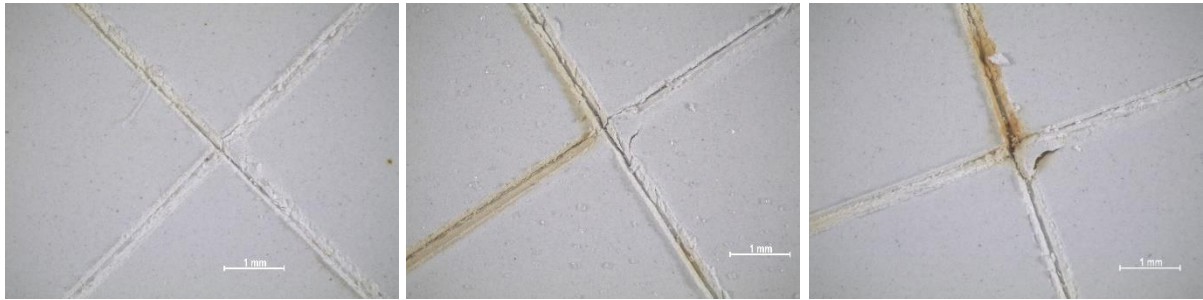




**PZ1**

**PZ2**

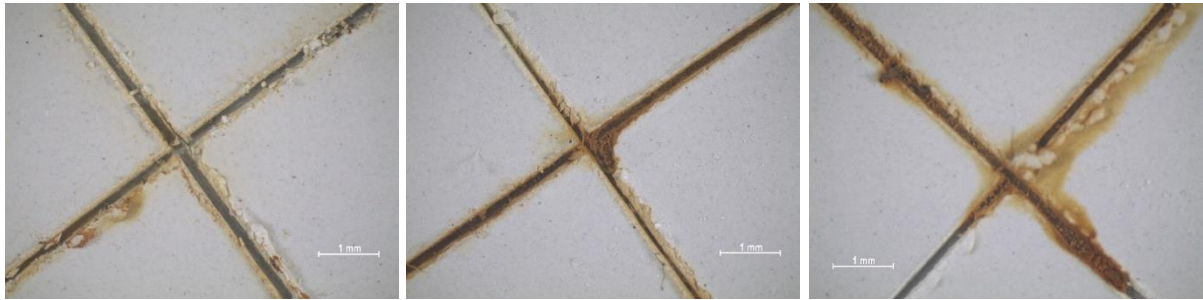
**PZ3**



**PO1**

**PO2**

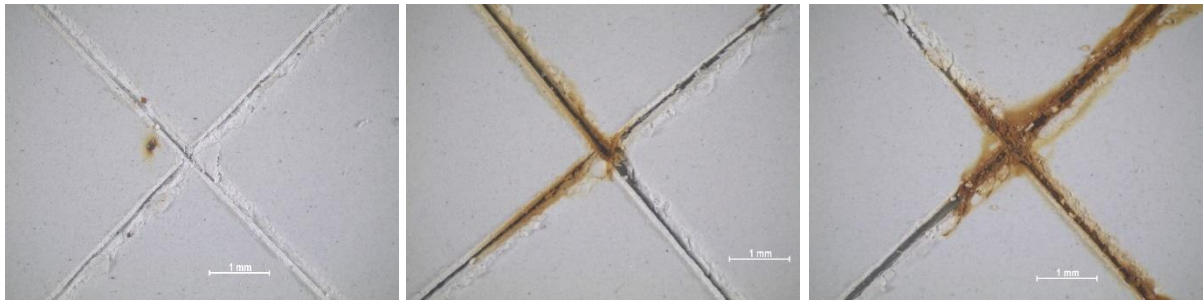
**PO3**



**MO1**

**MO2**

**MO3**



**MH1**

**MH2**

**MH3**



**S0**

Trajanje	24 h
Temperatura	35±2 °C
Relativna vlažnost	100 %
pH	pH 6,5 – 7,2
Okoliš	5 wt. % NaCl

**Uvjeti izloženosti**

**Slika 6-62 Vizualna opažanja - korozija oko ogrebotine**

### 6.5.5 Ocjena prionjivosti

Važan aspekt u vidu sveobuhvatne učinkovitosti samoobnovljivih premaza jest utjecaj ugradnje čahura / čestica u premaze na prionjivost. Kao što je već navedeno u poglavlju 5.4.12, ispitivanje prionjivosti provedeno je destruktivnim metodama primjenom hidrauličnog testera i etalonske mrežice za zarezivanje. U tablici 6-15 prikazani su rezultati ispitivanja zarezivanjem mrežice (rezultati odgovaraju vizualnim opažanjima prikazanim na slikama 6-63 i 6-64). Ocjene stupnja prionjivosti provedene su referentnim uzorcima koji su bili kondicionirani 90 dana pri sobnim uvjetima, odnosno pri temperaturi u iznosu od  $(23\pm 2)$  °C. Osim toga ocjena je provedena i nakon izloženosti različitih grupa uzoraka prethodno definiranim agresivnim uvjetima.

Tablica 6-15 Ocjena stupnja prionjivosti nakon izloženosti uzoraka agresivnom okruženju – ispitivanje zarezivanjem mrežice

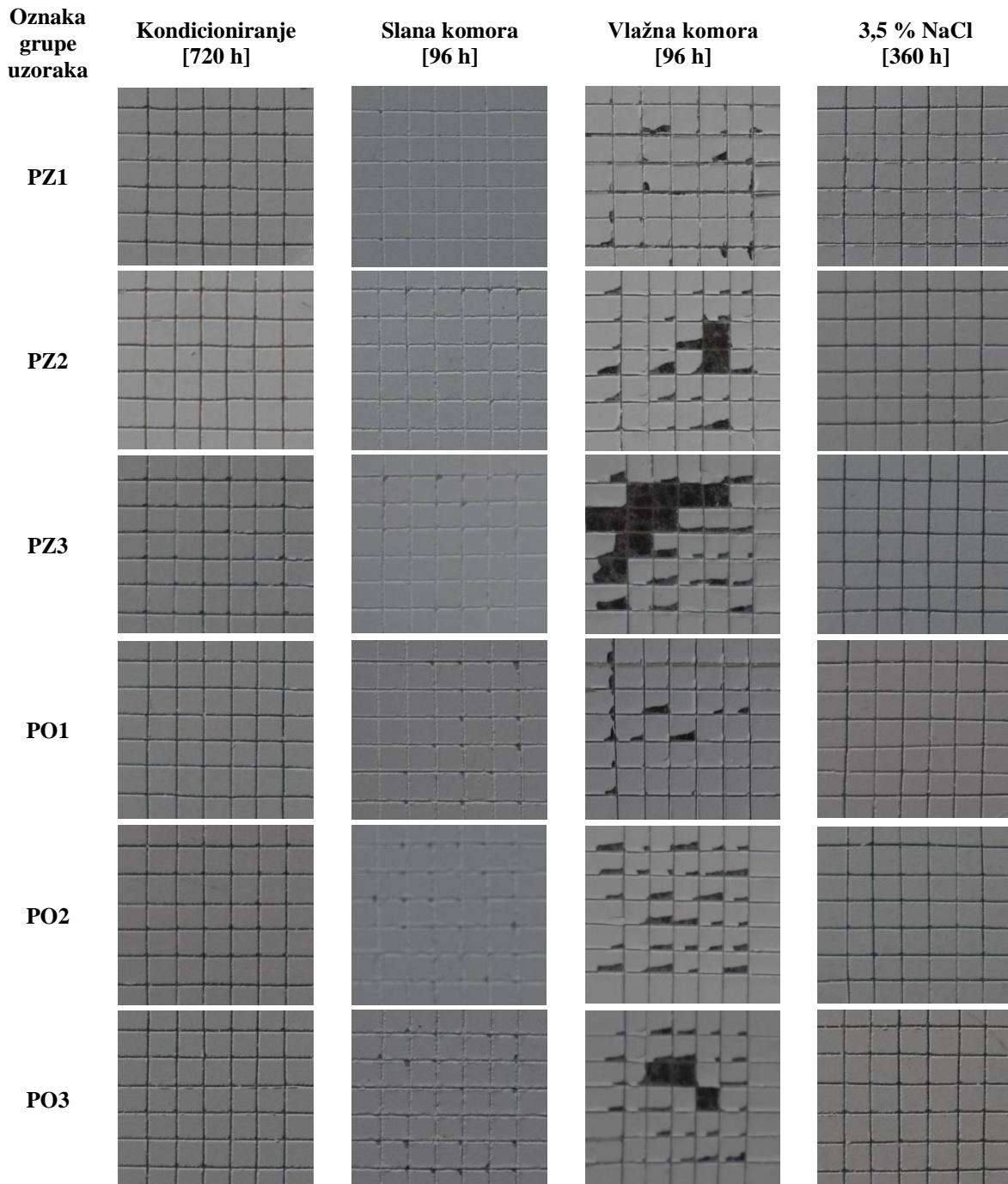
Oznaka grupe uzoraka	PO1	PO2	PO3	PZ1	PZ2	PZ3	MO1	MO2	MO3	MH1	MH2	MH3	S0
Referentni [720 h]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Slana komora [96 h]	1	1	1	0	1	1	1	2	2	1	2	2	1
Vlažna komora [96 h]	2	3	3	2	3	4	4	4	4	2	3	3	2
3,5 % NaCl [360 h]	0	0	0	0	0	0	1	2	2	1	1	1	2

Rubovi ureza, nakon ispitivanja zarezivanjem mrežice, kod svih referentnih uzoraka ostali su u potpunosti glatki te nije došlo do odvajanja specifičnih kvadratnih površina.

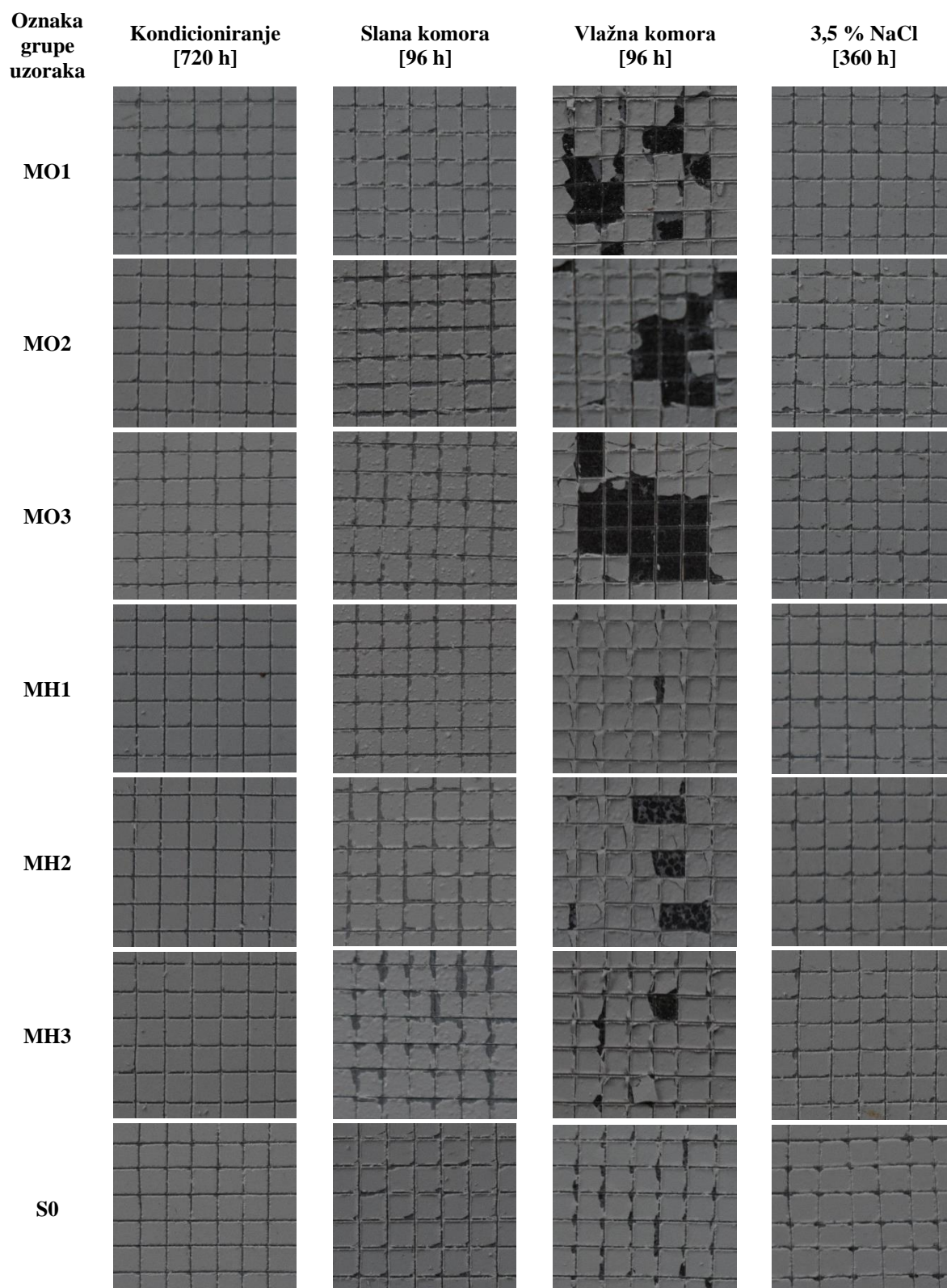
Nakon izlaganja slanoj komori u trajanju od 96 sati, kod S0 uzorka te kod većine uzoraka u koje su ugrađene PUa čahure došlo je do manjih odvajanja na područjima presjeka vertikalnih i horizontalnih ureza. Razina zahvaćenosti u navedenim slučajevima ne prelazi više od 5 %. Kod kompozitnih premaza koji sadrže više koncentracije MS čestica (MO2, MO3, MH2 i MH3) došlo je do određenog odvajanja duž rubova ureza te na područjima presjeka. Zahvaćenost se procjenjuje na razini od oko 15 %.

Najlošija prionjivost zabilježena je nakon izloženosti vlažnoj komori u trajanju od 96 sati. Kod svih uzoraka došlo do značajnog odvajanja duž rubova i na granici presjeka, a osim toga pojavilo se i djelomično ili potpuno odvajanje kvadratnih površina. Zahvaćenost se procjenjuje na razini od oko 15 % kod uzoraka s najmanjom koncentracijom čahura / čestica (uključujući i S0 uzorak), do čak 65 % kod primjerice MO uzoraka.

Kod S0 uzorka koji je bio uronjen u 3,5 % otopinu NaCl u trajanju od 15 dana zabilježeno je odvajanje duž rubova ureza na razini od oko 15 % površine. S druge strane, svi kompozitni uzorci s ugrađenim PUa čahurama pokazali su vrlo postojana svojstva. Naime, kod navedenih uzoraka rubovi presjeka ureza ostali su u potpunosti neodvojivi od površine. Kod MH uzoraka pojavila se određena razina odvajanja (procjena zahvaćenosti na razini od oko 5 %). Najlošija svojstva u predmetnom vidu ostvaruju MO uzorci s višim koncentracijama čestica (zahvaćenost od oko 15 %).



Slika 6-63 Vizualna opažanja – ispitivanje prionjivosti zarezivanjem mrežice – uzorci PZ i PO



Slika 6-64 Vizualna opažanja – ispitivanje prionjivosti zarezivanjem mrežice – uzorci MO, MH i S0

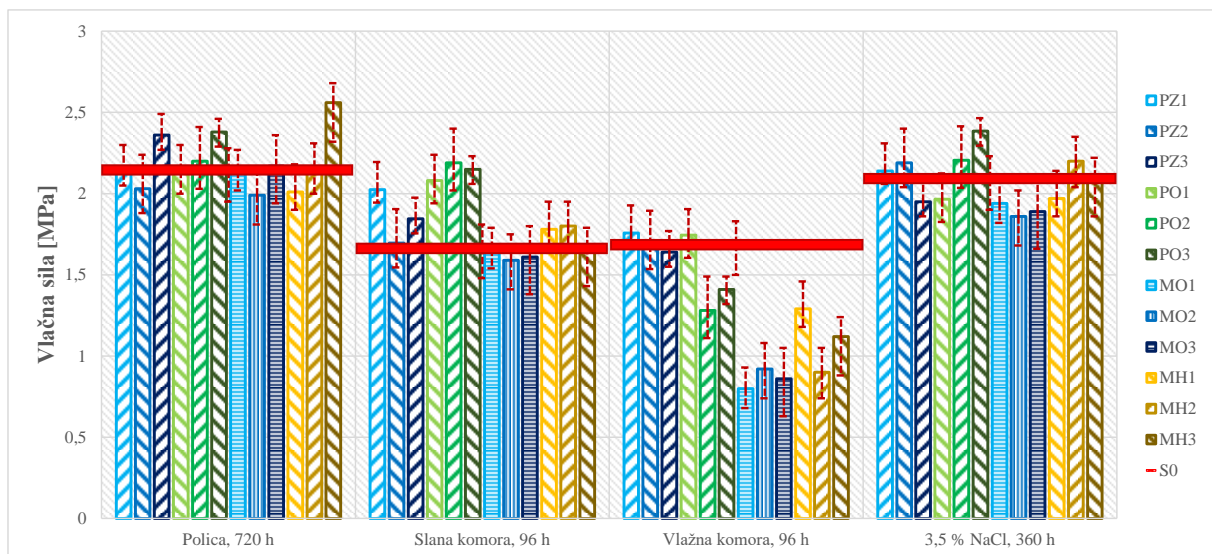
Na slici 6-65 grafički su sumirane vrijednosti potrebne vlačne sile za odvajanje premaza od metalnog supstrata iste grupe uzoraka koja je testirana i zarezivanjem mrežice. Vertikalnim crvenim linijama prikazane su izmjerene vrijednosti koje se dovode u vezu s S0 uzorcima.

Očigledno je da ugradnjom čahura / čestica u premaze (prije izloženosti istih agresivnom okolišu) ne dolazi do narušavanja integriteta matrice premaza. Vrijednosti vlačnih sila zabilježenih kod kompozitnih uzoraka u rangu su s onima zabilježenima za S0 uzorak. U nekim slučajevima (primjerice kod uzorka MH3), došlo je i do značajnog uvećanja vrijednosti u odnosu na S0. Navedena činjenica mogla bi potvrditi tezu koju u svom istraživanju navode *Dong i suradnici* [224], da ugrađivanje MS čestica može dovesti do povećanja vlačne čvrstoće epoksida. Naime, u slučaju da su ugrađene čestice homogeno raspršene unutar matrice premaza, uslijed primjene vanjskih sila čestice će apsorbirati značajan dio energije deformacije. Čvrste čestice u tom slučaju blokiraju ekspanziju pukotina, što u konačnici dovodi do poboljšanja mehaničkih svojstava premaza.

Vrijednosti koje se odnose na uzorke izložene slanoj komori jasno ukazuju na podudarnost s rezultatima provedenog ispitivanja zarezivanjem mrežice. Stanovište i iz pogleda mjerenja vlačnih sila je nedvosmisleno. Značajno bolja svojstva u odnosu na S0 pokazuju svi uzorci s ugrađenim PUa čahurama. MH uzorci bilježe pad adhezivnih svojstava u razini zabilježenoj za S0 uzorak.

U kontekstu vlažne komore MH uzorci bilježe značajno lošiju prionjivost u odnosu na S0. Takva spoznaja dodatno potvrđuje zaključke EIS ispitivanja koji sugeriraju neprikladnost primjene MO čestica u predmetnim uvjetima. Vrijednosti kod PO i PZ uzoraka u rangu su S0 vrijednosti.

U pogledu uzoraka uronjenih u NaCl otopinu, nisu zabilježene značajne promjene u odnosu na stanje koje je prethodilo eksperimentu.



Slika 6-65 Prionjivost premaza – vlačna sila potrebna za odvajanje premaza od metalnog supstrata

Faktor odstupanja vrijednosti vlačne sile potrebne za odvajanje premaza nakon izloženosti različitim agresivnim okolišima u odnosu na potrebnu silu prije izloženosti kvantificiran je u tablici 6-16. Zelenom bojom označeni su pozitivni postotni pomaci ili relativno mali negativni pomaci. Crvenom bojom označeni su izrazito negativni trendovi (smanjenje potrebne sile za više od 50 %). Nijanse žute boje označavaju gradijent između pozitivnih (zelenih) i izrazito negativnih (crvenih) trendova.

Očigledno je da najmanji utjecaj na smanjenje vlačne sile uzrokuje 3,5 % otopina NaCl. Kod S0 uzorka smanjenje iznosi tek oko 2 %. U nekim slučajevima (primjerice kod PO i PZ uzoraka) došlo je do uvećanja vrijednosti. Takva pojava može se objasniti činjenicom pojave bubrenja čahura uslijed izloženosti agresivnom okruženju, što posljedično dovodi do povećanja mogućnosti blokiranja ekspanzije pukotina prilikom primjene vlačnih sila.

Izloženost slanoj komori uzrokuje određene postotne padove kod svih uzoraka. U slučaju PZ uzoraka raspon vrijednosti padova kreće se do 10 %, dok primjerice u kod MO uzoraka raspon raste i preko 25 %.

Očigledno, najveći padovi zabilježeni su nakon izloženosti okolišu koji simulira vlažna komora. Bolja svojstva u predmetnom vidu u odnosu na S0 uzorak ostvaruju tek uzorci PO1, PO2 i PZ1.

U načelu, najveći postotni padovi pojavljuju se kod uzoraka s najvišim koncentracijama čahura ili čestica (PO3, PZ3, MO3 i MH3).

**Tablica 6-16 Postotno odstupanje vrijednosti vlačne sile potrebne za odvajanje premaza nakon izloženosti agresivnom okolišu u odnosu na potrebnu silu prije izloženosti**

Oznaka grupe uzoraka	PO1	PO2	PO3	PZ1	PZ2	PZ3	MO1	MO2	MO3	MH1	MH2	MH3	S0
Slana komora [%]	-4,9	-16,5	-21,8	-2,8	-0,5	-9,7	-22,4	-20,1	-25,8	-11,4	-16,7	-34,8	-22,0
Vlažna komora [%]	-17,5	-17,0	-30,5	-18,5	-41,8	-40,8	-62,6	-53,8	-60,4	-35,8	-58,3	-56,3	-21,0
3,5 % NaCl [%]	0,5	7,9	-17,4	-8,2	0,2	0,2	-9,3	-6,5	-12,9	-2,0	1,9	-18,0	-2,3

## 6.6 Proširena diskusija

Temeljni cilj znanstveno eksperimentalnog istraživanja provedenog u okviru ove disertacije odnosi se na razvoj samoobnovljivih premaza koji prvenstveno pružaju učinkovitu zaštitu od korozije. Osnovna predispozicija takvih premaza trebala bi biti mogućnost aktivnog odziva u vidu inhibicije korozijskih reakcija. Odziv, u smislu oslobađanja i djelovanja interno ućahurenih inhibitora korozije trebao bi se zbivati tek u slučaju pojave interakcija između metalnog supstrata koji se štiti i elektrolita kojemu je supstrat izložen. Takav sustav u konačnici bi trebao predstavljati tehnički unaprjeđeno rješenje u odnosu na postojeće referentne konvencionalne premaze.

Eksperimentalni rad zasniva se na sveobuhvatnoj teorijskoj analizi dosadašnjih saznanja proizašlih iz istraživanja akademskih grupa na globalnoj razini. Shodno tome, definirane su osnovne smjernice i pretpostavke za razvoj zaštitnog sustava i provedbu eksperimenta. Metalni supstrat izrađen od niskougličnog čelika i epoksidni temeljni premaz na bazi vode nepromjenjivi su parametri u pogledu eksperimentalnih uzoraka. Hipoteza disertacije podrazumijeva ugradnju odzivnih čahura koje sadrže aktivnu tvar u matricu temeljnog premaza. U tom pogledu, vrsta i koncentracija ugrađenih čahura te vrsta i količina ućahurene aktivne tvari osnovni su varijabilni parametri. Provedeni eksperimentalni rad temelji se na pretpostavci da će ugradnja ućahurene aktivne tvari rezultirati unaprjeđenjem svojstava postojećeg premaza i to na način da će se povisiti otpornost na koroziju, da će premaz posljedično posjedovati svojstvo samoobnovljivosti (na način da omogućuje aktivnu zaštitu) te da će se povećati učinkovitost cjelovite zaštite (na način da osim otpornosti na koroziju ostvaruje bolja svojstva u vidu degradacije i prionjivosti).

Da bi se ostvarile navedene hipoteze ključno je dimenzionirati varijabilne parametre na način da prvenstveno ne narušavaju fizička (barijerna) svojstva postojećeg premaza, a potom da dodatno omoguće aktivno djelovanje. Shodno tome, važno je odabrati odgovarajuću metodu za sintezu čahura koja će rezultirati ciljanim karakteristikama. Čahure trebaju biti odgovarajućih dimenzija, trebaju biti monodisperzne i robusne, trebaju posjedovati odgovarajuća adhezivna svojstva prema matrici premaza te trebaju imati značajan unutarnji volumni kapacitet za ućahurivanje relativno velikih količina aktivne tvari. Osim toga, čahure trebaju biti respondibilne u smislu oslobađanja ućahurene tvari tek u doticaju s elektrolitom, odnosno pri pojavi korozijskih reakcija. Oslobađanje aktivne tvari treba se odvijati po potrebi i to pri

odgovarajućim brzinama. U konačnici, tehnološki dizajneri zaštitnog sustava koji sadrži čahure trebali bi moći predvidjeti dinamiku, intenzitet i trajanje dodatno aktiviranih svojstava.

Na temelju teorijskih podloga definiran je smjer nadogradnje postojećeg vodorazrjedivog premaza za koji se a priori smatralo da bi mogao rezultirati poboljšanjem zaštitnih mogućnosti. U kontekstu vrste čahura, kao perspektivne opcije prepoznate su čahure s polimernom ljuskom te anorganske mezoporozne čestice. U svojstvu aktivnih tvari, zbog svojih specifičnosti korišteni su inhibitori korozije cink oleat, 8-hidroksikinolin te 1-hidroksibenzotriazol. Kao temeljni premaz odabran je epoksid na bazi vode s određenim udjelom postojećih aditiva, prikladan za zaštitu čeličnih konstrukcija. Varijacije temeljnih elemenata rezultirale su nizom novih hibridnih potencijalnih rješenja za zaštitu niskougljičnog metalnog supstrata.

Kako bi se ispitala pogodnost i djelotvornost razvijenih samoobnovljivih premaza potrebno je primijeniti niz analitičkih metoda. Detaljno razumijevanje ključnih parametara zahtijeva ispitivanje ponašanja u različitim korozivnim okruženjima. Ispitni uzorci su stoga izloženi agresivnim uvjetima slane i vlažne komore te su uronjeni u 3,5 % otopinu NaCl. Primjenom eksperimentalno analitičkih metoda izvedene su spoznaje o ponašanju i učinkovitosti razvijenih hibridnih (kompozitnih) premaza.

Rezultati ispitivanja su nedvosmisleni i međusobno su usporedivi. Uočeni su specifični obrasci ponašanja s obzirom na varijacije temeljnih elemenata premaza. Dio razvijenih premaza pokazao je nezadovoljavajuće rezultate. U tim slučajevima pretpostavke koje se odnose na poboljšanje zaštitne učinkovitosti nisu dokazane. S druge strane, dio razvijenih premaza pokazao je izuzetno dobra zaštitna svojstva. Cjelokupna učinkovitost zaštite koju pružaju predmetni premazi značajno nadilaze granične mogućnosti etalonskog referentnog premaza. Primjenom analitičkih metoda utvrđeno je povišenje otpornosti na koroziju, potvrđena je aktivna odzivna zaštita (aktivirano je svojstvo samoobnovljivosti) te su poboljšana i svojstva koja se dovode u vezu s degradacijom premaza. **Shodno navedenim spoznajama moguće je jednoznačno zaključiti da su inicijalne disertacijske hipoteze uspješno dokazane.**

Provedeni eksperimentalni rad rezultirao je čitavim nizom saznanja. Najvažnija su:

- ❖ Sinteza PUA čahura provedena je metodom koja podrazumijeva poliadiciju na granici dviju nemješljivih tekućih faza. U cilju postizanja zadanih morfoloških karakteristika i učahurivanja maksimalne količine inhibitora korozije potrebno je prije svega postići odgovarajuću mješljivost između inhibitora i pretpolimera te naposljetku osigurati faznu razdvojenost polimerizacijskih produkata i kapljica disperzirane faze, odnosno medija koji



ih okružuje. Vizualnim opažanjem utvrđena je morfološka struktura jezgra/ljuska, što znači da je primjenom definiranih parametara izbjegnuta značajna topivost polimera u korištenom otapalu.

- ❖ Primjena disperznog rotorskog instrumenta pokazala se kao dobra opcija u vidu pripreme inicijalne emulzije ulja u vodi. Postignut je ciljani distribucijski skup veličina PUa čahura s vrlo malim modalnim rasipanjem.
- ❖ Neujednačeni oblik površine PUa čahura pripisuje se neujednačenoj kompresiji, odnosno skupljanju polimera tijekom umrežavanja te lokalnim fluktuacijama međufazne napetosti na površini polu tekućih ljuska čahura.
- ❖ Izmjerene veličine Zeta potencijala ukazuju na relativno dobru koloidnu stabilnost PUa čahura. Shodno tome, čahure posjeduju slabu aglomeracijsku tendenciju za što su zaslužne elektrostatične repulzivne sile.
- ❖ Slaba intenzivnost vrpce pri  $2276\text{ cm}^{-1}$  ukazuje na transformaciju NCO grupa uslijed reakcije s urea monomerima i aminima, odnosno potvrđuje završetak poliadiacijske reakcije.
- ❖ Koncentracija inhibitora unutar polimerne matrice ne odgovara koncentraciji inhibitora u inicijalnoj otopini. U slučaju PUa čahura s oxinom, eksperimentalno utvrđena koncentracija inhibitora znatno je niža u odnosu na inicijalnu, prisutnu u uljnoj fazi. Predmetna razlika pripisuje se djelovanju pomoćnog otapala MeTHF-a, koje je topivo u vodi te je stoga prisutnost istog uslijed formiranja emulzije rezultiralo značajnim otapanjem oxina u fazi vode. S druge strane, utvrđena koncentracija cink oleata u čahurama je znatno veća u odnosu na koncentraciju oxina, što ukazuje na činjenicu manje topivosti cink oleata u fazi vode u odnosu na oxin.
- ❖ Pojava anodnih i katodnih reakcija na supstratu niskougljičnog čelika dovodi do pojave protoniranja ili deprotoniranja organskih molekula, što posljedično dovodi do bubrenja PUa čahura, tj. oslobađanja inhibitora korozije iz čahura.
- ❖ U kontekstu kinetike oslobađanja inhibitora iz PUa čahura utvrđena je nelinearna zavisnost ključnih varijabli. Rezultati regresijske analize sugeriraju da je primjenom Higuchi modela moguće opisati kinetiku oslobađanja oxina iz PUa čahura. S obzirom na to da matematičke relacije koje opisuju navedeni proces rezultiraju visokom vrijednošću koeficijenta određivanja, predlaže se da se predmetni model koristi u svrhu teoretskog dimenzioniranja zaštitnih sustava.
- ❖ Primjena modificirane Stöberove metode rezultirala je sintezom MS čestica sferičnog i homogenog oblika. Zadržani sferični oblik sugerira vrlo dobru strukturnu stabilnost. Visoka vrijednost Zeta potencijala pokazatelj je značajne koloidne stabilnosti, što znači da među

česticama vladaju jake elektrostatičke repulzivne sile. Shodno tome, aglomeracijska tendencija čestica izrazito je mala. Iz dimenzijske perspektive, homogeno uključivanje čestica u epoksidnu matricu specificiranih debljina ne predstavlja značajan problem. Pogodne morfološke karakteristike jasan su pokazatelj dobrog omjera i vrste korištenih komponenata u procesu sinteze.

- ❖ Potvrđena je poroznost MS čestica, a ujedno je i utvrđena relativno velika specifična površina te kumulativni volumen pora. Takva svojstva osnovna su predispozicija za apsorpciju značajnih količina molekula aktivne tvari. Utvrđene koncentracije ućahurenih inhibitora korozije (oxina i HOBt-a) kreću se u granicama od oko 35 wt. %.
- ❖ Spektralni vrhovi u kontekstu infracrvene spektroskopije kod MS čestica koje sadrže inhibitore su relativno slabi. Iz toga proizlazi zaključak da je ostvarena kvalitetna inkorporacija u mezopore. Asimetrične vibracije i vibracije savijanja Si – O – Si nedvosmisleno potvrđuju kemijsku strukturu MS čestica.
- ❖ Inhibitori HOBt i oxin ućahureni su u MS čestice vakuumskom impregnacijom. Molekularna interakcija između unutarnje površine čestica silicijeva dioksida i specifičnog inhibitora jest isključivo elektrostatskoga podrijetla. Takva, fizička adsorpcija pripisuje se djelovanju van der Waalsovih sila. U slučaju otapanja inhibitora, adsorpcijske sile su reverzibilne te posljedično dolazi do oslobađanja inhibitora iz MS čestica. Oslobađanje počiva na temeljima difuzijskog spontanog procesa, a uzrokovano je razlikom koncentracija (prelazak iz područja veće koncentracije u područje manje koncentracije dok se ne postigne ravnoteža).
- ❖ Hixson Crowell model kinetike može se sa sigurnošću primijeniti za teoretski opis oslobađanja oxina iz MS čestica. Koeficijent određivanja primjenom navedenog modela iznosi izrazito visokih 0,9926. U slučaju opisa oslobađanja HOBt-a predmetnim modelom, rezidualno rasipanje je značajnije nego što je utvrđeno kod oxina. Bez obzira na to, funkcijska ovisnost među definiranim varijablama je reprezentativna.
- ❖ Utvrđena je djelotvornost svih korištenih inhibitora korozije na niskouglični čelik. Značajnu adsorpciju na površinu čelika u slučaju HOBt-a omogućuju dušikovi atomi u aromatskom prstenu uz dodatno prisustvo kisika. U slučaju oxina kao adsorpcijski centri ponašaju se funkcionalne grupe poput aromatskog prstena, OH i  $-N=C-$ , dok su kod cink oleata to atomi kisika. Atomi dušika i kisika posjeduju visoku elektronsku gustoću te na površini metala formiraju kovalentne veze. Komparativno gledajući, najbolja inhibicijska svojstva postignuta su koristeći inhibitor cink oleat. Predmetni inhibitor pruža izrazito dobru zaštitu u svim simuliranim agresivnim uvjetima.

- ❖ Utvrđena je potpuna kompatibilnost PUa čahura s epoksidnom matricom korištenog premaza. Prilikom ugrađivanja u premaz nije uočena aglomeracijska tendencija. Shodno tome, postignuti je homogeni film bez vidljivih oštećenja ili nakupina.
- ❖ Bez obzira na nisku aglomeracijsku tendenciju utvrđenu mjerenjima Zeta potencijala i pogodne dimenzijske predispozicije, kod ugrađivanja MS čestica u nekim slučajevima došlo je do narušavanja integriteta matrice premaza. U procesu homogenizacije vizualno je uočena blaga tendencija okrupnjivanju čestica. Shodno tome, utvrđuje se manja kompatibilnost oksidnih čestica s epoksidnom matricom u odnosu na polimerne čahure. Primjena rotorskog disperznog instrumenta u slučaju pripreme premaza koji sadrže oksidne čestice jest ograničavajuća. U daljnjim istraživanjima predlaže se ispitivanje mogućnosti primjene ultrazvučne tehnike.
- ❖ Odstupanja od prosjeka vrijednosti debljine suhog filma pojedine grupe pripremljenih uzoraka je minimalna. Shodno tome, zaključuje se da faktor debljine nanesenog filma nije utjecao na međusobne razlike u pogledu učinkovitosti pojedine grupe uzoraka.
- ❖ U vremenskom razdoblju prije izloženosti uzoraka agresivnom okruženju nije došlo do značajnijeg oslobađanja inhibitora korozije iz čahura ili čestica. Ugradnja čahura ili čestica u premaz nije narušila adhezivna svojstva između samoobnovljivih premaza i metalnog supstrata. Jednoznačna korelacija između koncentracije ugrađenih čahura / čestica i prionjivosti prije izloženosti uzoraka agresivnom okruženju nije utvrđena. Degradacija u vidu mjehuranja, hrđanja, raspucavanja ili ljuštenja nije utvrđena.
- ❖ U pogledu elektrokemijskog odzivnog spektra, ugradnja čahura / čestica koje sadrže inhibitore korozije načelno utječe na smanjenje stope pada faznog kuta, odnosno na smanjenje stope rasta prijelomne frekvencije. Smjer kretanja elektrokemijskog potencijala u svim slučajevima otkriva određenu razinu aktivne zaštite, odnosno potvrđuje inhibicijsko djelovanje učajurenih aktivnih tvari. Izmjereni moduli impedancije otkrivaju jasan odziv u smislu oslobađanja i adsorpcije funkcionalnih grupa specifičnih inhibitora na površinu niskougljičnog čelika.
- ❖ U početnoj fazi izloženosti agresivnim okruženjima, u nekim slučajevima upojnost vode je intenzivnija u odnosu na prosječne zabilježene vrijednosti. Intenzivnija faza difuzije čestica u najvećoj mjeri zabilježena je kod uzoraka koji sadrže MS čestice. To potvrđuje prethodno navedenu konstataciju da MS čestice posjeduju višu aglomeracijsku tendenciju prilikom disperzije u matricu premaza u odnosu na PUa čahure. Drugim riječima, PUa čahure osim što posjeduju bolju disperzivnost u mokroj matrici premaza, posjeduju i bolja adhezivna svojstva prema suhoj matrici premaza. Relativno male razine upojnosti vode kod nekih

uzoraka sugeriraju da čahure / čestice, ukoliko su homogeno disperzirane u premazu, dodatno blokiraju difuzijske mikro kanale te posljedično uvećavaju barijernu (pasivnu) učinkovitost premaza. Iz tog proizlazi zaključak da je proces homogene disperzije jedan od ključnih faktora dugotrajne djelotvornosti kompozitnih premaza.

- ❖ U uvjetima izloženosti slanoj komori kompozitni premazi s PUa čahurama pokazuju dominantna zaštitna svojstva (naročito oni koji sadrže cink oleat). Neznatan utjecaj na smanjenje prionjivosti i na degradaciju premaza ukazuje na činjenicu da ugrađivanje takvih čahura u niskim koncentracijskim udjelima ne djeluje negativno na integritet matrice premaza. Osim što je pasivna stabilnost dodatno poboljšana, očigledna je i aktivacija novog svojstva samoobnovljivosti. Kod MS čestica inhibitor HOBt je pokazao značajniju djelotvornost u odnosu na oxin. Primjenjivost navedenih čestica pri višim koncentracijskim udjelima se ne preporučuje u uvjetima koje simulira slana komora. Korištenjem ultrazvučnog homogenizatora u procesu disperzije MS čestica vjerojatno bi se minimizirala razina dodatno nastalih pora te bi se potencijalno mogla postići bolja zaštitna svojstva.
- ❖ U uvjetima vlažne komore vrlo dobra svojstva pokazao je uzorak koji sadrži najnižu koncentraciju MS čestica s učajurenim HOBt-om. U pogledu elektrokemijskog odziva predmetni uzorak jedini ne posjeduje karakteristike difuzijskog elementa u završnoj fazi izloženosti. S obzirom da u navedenom slučaju nije došlo ni do pojave mjehuranja, to ukazuje na činjenicu kontroliranog oslobađanja inhibitora kroz cijeli vremenski tijek izloženosti. Najviša otpornost na koroziju u kontekstu vlažne komore zabilježena je kod uzoraka s PUa čahurama koje sadrže cink oleat. Međutim, pretpostavlja se da su u navedenim slučajevima okolišni uvjeti izazvali visoku razinu protoniranja / deprotoniranja organskih molekula, što je dovelo do intenzivnog bubrenja PUa čahura već u inicijalnoj fazi izloženosti. Posljedični nagli porast osmotskog tlaka u matrici premaza izazvao je pojavu mjehura duž cijele površine premaza.
- ❖ U pogledu uzoraka koji su bili uronjeni u 3,5 % otopinu NaCl, utvrđen je veći modul impedancije kod uzoraka koji sadrže manje koncentracijske razine čahura. Shodno tome, zaključuje se da veća koncentracija čahura / čestica izaziva veću razinu difuzijskih puteva za elektrolit. Bez obzira na to, u slučaju homogene disperzije čestica u premazu može doći do poboljšanja mehaničkih svojstava u smislu blokiranja pukotina kroz koje prodire elektrolit. U prilog predmetnoj tvrdnji idu vrijednosti elektrokemijskog odziva zabilježene za uzorak MH2.
- ❖ Korozijski proces povezuje se s rastom pH vrijednosti u području katode. Kako u lužnatom području dolazi do značajnije ionizacije (deprotonizacije) oxina te posljedično do veće

topivosti, zaključuje se da rastom intenzivnosti korozivskih reakcija dolazi i do intenzivnijeg oslobađanja oxina iz čahura ili čestica. Navedena činjenica jedan je od razloga „zakašnjelog“ djelovanja oxina kod uzoraka izloženih agresivnom okruženju u odnosu na HOBt ili cink oleat, čija je topivost značajnija u okvirima pH neutralnog područja.

- ❖ Aktivnost oxina postupno se povećava u tijeku izloženosti agresivnom okruženju. U prisustvu oxina, uslijed reakcije  $\text{Fe}^{2+}$  i oxinovitih iona, dolazi do inicijacije formiranja kelata na površini niskougljičnog čelika. Vremenski dulje razdoblje izloženosti rezultiralo je značajnijom površinskom pokrivenošću predmetnim kelatom. Navedena pojava imala je utjecaj na pomak korozivskog potencijala prema pozitivnijim vrijednostima, odnosno na smanjenje anodne i katodne gustoće struje, što jasno ukazuje da se oxin ponaša kao mješoviti inhibitor korozije.
- ❖ Budući da su organski premazi zbog djelovanja osmotskog tlaka propusni za kisik i vodu, kationi poput  $\text{Na}^+$  mogu difundirati na površinu supstrata koji se štiti. Površina čelika smatra se katodnom zonom u kojoj se prodiruće molekule kisika u prisutnosti vode reduciraju u hidroksil ( $\text{OH}^-$ ). Posljedično, prisutnost  $\text{OH}^-$  i  $\text{Na}^+$  dovode do stvaranja alkalnog okoliša na površini metala. Predmetna činjenica objašnjava brže oslobađanje oxina u agresivnijim uvjetima kao što su slana ili vlažna komora.
- ❖ U vidu degradacije premaza utvrđeno je da povećanje razine MS čestica uvećava razinu stupnja hrđanja, u slučaju ako ne postoji odgovarajući odziv u smislu intenzivne inhibicije. Uzorci s PUa čahurama otporni su na vidljivu pojavu hrđanja kroz cijelo vremensko razdoblje izloženosti u svim primijenjenim uvjetima. Ugradnja čahura ili čestica ima zanemariv utjecaj na pojavu raspucavanja ili ljuštenja, što sugerira da je razina očuvanosti integriteta matrice premaza očuvana te da je adhezija između čahura ili čestica te epoksida u tom pogledu odgovarajuća.
- ❖ Razina djelotvornosti cink oleata iz PUa čahura u uvjetima slane komore je takva da u potpunosti može pasivirati površinu niskougljičnog čelika na otvorenom urezu širine u iznosu od 0,2 mm.
- ❖ Hidrodinamički promjer PUa čahura u prosjeku je veći od promjera MS čestica za više od 30 puta. Bez obzira na to, dimenzije PUa čahura dovoljno su male da se omogućilo homogeno uključivanje čahura u matricu premaza. Veći volumni kapacitet po specifičnoj PUa čahuri u odnosu na MS čestice u konačnici je omogućio značajniji mikrolokacijski inhibicijski učinak. S pravom se zaključuje da iz dimenzijske perspektive prosječni promjer čahure koji je manji od prosječne debljine suhog filma premaza za oko 50 puta ne narušava integritet matrice. Shodno tome, sintetizirane MS čestice u slučaju homogene disperzije

teoretski bi mogle pružiti odgovarajuću zaštitu kod filmova premaza debljine suhog filma od tek nekoliko mikrometara.

- ❖ Ugradnja čahura ili čestica značajan utjecaj ima tek u uvjetima vlažne komore. U načelu, narušavanje prionjivosti je značajnije s porastom koncentracija ugrađenih PUa čahura ili oksidnih čestica. U slučaju homogene disperzije MS čestica iste apsorbiraju značajnu energiju deformacije te posljedično dolazi do uvećanja vlačne čvrstoće epoksida.
- ❖ Rezultati istraživanja potvrđuju da je za optimalni dizajn samoobnovljivog premaza nužno poznavati eksploatacijske uvjete kojima će supstrat koji se štiti biti izložen. Shodno tome, ovisno o okolišnim uvjetima nužno je prilagoditi varijable vrste čahura, koncentracije ugrađenih čahura te vrste i koncentracije učajurenog inhibitora korozije. Različite varijable, uključujući uvjete okoliša, različito utječu na barijerna svojstva premaza, razinu aktivne zaštite, adheziju premaza prema supstratu te na degradacijsku komponentu. Kako bi se jednoznačno utvrdile optimalne postavke koje će rezultirati zadovoljavajućim performansama za specifične uvjete izloženosti, nužno je sprovesti daljnja detaljna istraživanja u smislu odabira i ispitivanja drugih inhibitora korozije, drugih matrica premaza te drugih vrsta i koncentracija čahura. Prioritetni faktori koji utječu na učinkovitost zaštite od korozije primjenom razvijenih kompozitnih premaza u okviru ove disertacije sumirani su u tablici 6-17.

**Tablica 6-17** Prioritetni faktori koji utječu na učinkovitost zaštite od korozije primjenom razvijenih kompozitnih premaza

Faktor utjecaja	Pokazatelj učinkovitosti zaštite			
	Pasivna zaštita	Aktivna zaštita	Prionjivost i degradacija	Opća učinkovitost
Vrsta čahura / čestica				
Dimenzije čahura / čestica				
Kapacitet čahura / čestica				
Vrsta inhibitora korozije				
Koncentracija čahura / čestica u premazu				
Specifično agresivno korozivno okruženje				
Legenda:				
	Značajan utjecaj – promjena specifičnog faktora nedvosmisleno i u velikoj mjeri te u gotovo svim slučajevima mijenja inicijalna svojstva premaza			
	Umjeren utjecaj - promjena specifičnog faktora u nekim slučajevima u umjerenoj mjeri mijenja inicijalna svojstva premaza			
	Zanemariv utjecaj – promjena specifičnog faktora u većini slučajeva ne utječe značajno na inicijalna svojstva premaza			

Osim prioritetnih faktora kojima se postiže optimum u tehničkom smislu, iz pogleda ostvarenja komercijalnog potencijala potrebno je dodatno obratiti pozornost na jednostavnost sinteze čahura i disperzije istih u matrice premaza, ponovljivost navedenih postupaka te na troškovnu komponentu. U konačnici, postizanje ravnoteže između optimalnih barijernih svojstava, aktivne zaštite, adhezije i razine degradacije te potencijalne ekonomije obujma ključ je za razvoj zaštitnog sustava koji pruža optimalnu cjelokupnu zaštitu.

## 7 Zaključna razmatranja

Promatrajući razvojne i strateške procese koji se trenutno odvijaju u području energetskog i neenergetskog sektora, može se zaključiti da se nalazimo u fazi povijesne transformacije ka klimatski neutralnom gospodarstvu. Za postizanje energetskih i klimatskih ciljeva potrebna su nužna tehnološka unaprjeđenja u vidu komercijalizacije postojećih tehnologija, a isto tako i u vidu razvoja novih inovativnih rješenja. Inovativnost tehnologija trebala bi se temeljiti na načelima smanjenja cjeloživotnih troškova, smanjenja štetnog okolišnog djelovanja te unaprjeđenja funkcionalnih karakteristika.

Zaštitni premazi predstavljaju neizostavan temelj općeg gospodarstva. Izrazito veliki troškovi zaštite različitih konstrukcija predstavljaju ograničavajući faktor u daljnjem razvoju i primjeni obnovljivih izvora energije i općenito ekonomije temeljene na okolišno prihvatljivim rješenjima. Trenutačni zaštitni sustavi zahtijevaju brze i dobro osmišljene promjene, usmjerene k čišćoj i održivoj budućnosti. Ostvarenjem tehnološkog iskoraka u pogledu zaštitnih premaza direktno će se utjecati na troškovne, sigurnosne i socijalne aspekte, a ujedno i na klimatske promjene koje se smatraju jednom od najvećih prijetnji suvremenom čovječanstvu. Privlačnost potencijalnih ekonomskih i okolišnih koristi koje proizlaze iz ideje samoobnovljivih premaza gotovo je neodoljiva akademskoj i industrijskoj zajednici. Predmetna činjenica rezultirala je svjetskom utrkom u kojoj jedan od ciljeva predstavlja razvoj samoodrživih, odzivnih sustava široke primjene.

Provedeno znanstveno istraživanje u sklopu ove disertacijske radnje rezultiralo je novim i vrijednim saznanjima u području autonomnih aktivnih premaza za zaštitu od korozije. Prije svega, sveobuhvatan pregled značajnih znanstvenih dostignuća sažet je u okviru teorijske cjeline predmetne disertacije. Gotovo sva eksperimentalna istraživanja u tom pogledu polaze od nepobitne činjenice da je konvencionalne sustave zaštite potrebno „autonomizirati“. Naime, sustav koji se ne zasniva na autonomnoj senzoričkoj signalizaciji i odzivu koji će rezultirati samoobnovom, zahtijeva troškovno intenzivan inspekcijski režim održavanja te kao takav u



procesima dugoročnih tehnoloških planiranja nije atraktivno rješenje. Shodno tome, otvoren je široki prostor za razvoj novih pristupa u vidu unaprjeđenja svojstava organskih premaza. Koncept koji se temelji na ugrađivanju odzivnih čahura mikro i nano dimenzija u matrice postojećih okolišno prihvatljivih premaza predstavlja potencijalno obećavajući autonomni sustav. Naime, univerzalnost spoznaja dosadašnjih istraživanja očituje se upravo u željenim karakteristikama premaza nove generacije, a to su prije svega relativno niski troškovi proizvodnje, značajno unaprjeđenje zaštitnih svojstava, autonomnost, skalabilnost i umanjeno štetno djelovanje na okoliš. Načelno gledajući, takvi sustavi svakako zahtijevaju značajnu pozornost u vidu daljnjih eksperimentalnih istraživanja. Iako su istraživačke grupe do sada prezentirale razne ideje, koncepte i pristupe te došle do vrijednih zaključaka, na putu prema razvoju prototipa na kojem će se temeljiti šira komercijalizacija potrebno je još uvijek razjasniti čitavi niz nepoznanica. Osim mehaničkih i elektrokemijskih funkcionalnosti, pažnju je potrebno pridodati i istraživanju utjecaja odzivnih čahura na prionjivost, degradaciju, boju i površinska međudjelovanja. U tom vidu, rezultati eksperimentalnog rada provedenog u sklopu ove disertacije u više navrata nadilaze otvorena pitanja i nepoznanice.

Dokazano je da autonomni samoobnovljivi premazi mogu pružiti relativno brzi odziv na okolišne podražaje koji se dovode u vezu s pojavom korozije. Odziv se manifestira u obliku autonomnog oslobađanja učahurenog inhibitora korozije koji zatim pruža aktivnu zaštitu u vidu kočenja korozijskih reakcija. Jasno je da je za ostvarenje dugotrajnosti premaza i odgovarajućeg odziva presudan pravilan proces čahurenja. Čahure koje sadrže inhibitore korozije trebale bi biti u potpunosti kompatibilne s matricama premaza, a odabir inhibitora treba biti temeljen na razumijevanju mogućih reakcija između anorganskih ili organskih čahura, inhibitora te konstrukcijskog materijala koji se štiti. Uvažavajući napredak u domeni tzv. „zelenih“ inhibitora korozije, daljnji razvoj samoobnovljivih premaza ne bi trebao biti usmjeren na primjenu tradicionalnih formulacija, već na rješenja koja su manje toksična i biorazgrađiva te koja istovremeno pružaju i odgovarajuću zaštitu. Nadalje, za realizaciju punog potencijala samoobnovljivih premaza potrebno je duboko razumijevanje nekoliko važnih aspekata. Disertacija daje niz odgovora u domeni razumijevanja odnosa između dimenzije, odnosno geometrije oštećenja i učinkovitosti obnove. Daljnja istraživanja trebala bi biti usmjerena prema razvoju premaza koji su sposobni učinkovito reagirati na makroskopska oštećenja, odnosno oštećenja koja nadilaze kompleksnost jednostavnog ureza. Rezultati provedenog istraživanja potvrđuju da je za optimalan dizajn samoobnovljivog sustava potrebno poznavanje operativnih okolišnih uvjeta kojima će konstrukcija biti izložena. Naime, ulazne varijable kao što su npr.

koncentracija čahura ili tip inhibitora potrebno je unaprijed projektirati sukladno očekivanim uvjetima izloženosti. Kao što je dokazano, različiti faktori, uključujući uvjete okoliša, imaju različit utjecaj na pasivna svojstva premaza (svojstva barijere), a ujedno i na aktivni zaštitni odziv te prionjivost premaza na podlogu koja se štiti. Iz tog pogleda također su potrebna daljnja istraživanja koja uključuju različit odabir inhibitora korozije i različite koncentracije čahura, a sve u svrhu kako bi se pronašla optimalna varijabilna mješavina koja će rezultirati zadovoljavajućim stupnjem ukupne učinkovitosti za specifične uvjete izloženosti. Važan faktor koji zahtijeva posebnu pozornost jest kinetika odziva koji podrazumijeva oslobađanje učahurenog inhibitora korozije. Kvantitativna analiza provedena u sklopu disertacije rezultirala je utvrđivanjem prikladnog kinetičkog modela za opisivanje procesa oslobađanja inhibitora iz čahura, odnosno iz čestica. Primjenom odgovarajućih matematičkih relacija moguće je predvidjeti količinu oslobođene aktivne tvari u određenom vremenskom razdoblju, što je izrazito važno iz pogleda projektiranja budućih sustava zaštite. Lokalno prisustvo odgovarajuće količine aktivne tvari osobito je ovisno o morfologiji čahura. Predodređenost procesa sinteze anorganskih čahura mezoporozne strukture omogućuje teoretsko projiciranje učahurenih količina inhibitora uz relativno male postotne pogreške. S druge strane, dokazano je da stupanj uspješnosti učahurivanja kod polimernih čahura s jezgra/ljuska morfologijom uvelike ovisi o afinitetu inhibitora prema polimernoj matrici, stupnju umrežavanja i veličini molekula inhibitora. Stoga, za teoretsko projektiranje budućih sustava željenih karakteristika izrazito je važno poznavanje interakcijskog potencijala između svih komponenata u polimernom kompozitu i aktivne tvari koja se želi učahuriti. Nadalje, dokazano je da vrsta čahura ima značajan utjecaj na topologiju budućih oštećenja izazvanih korozijom. Iz tog razloga, nužno je poznavanje mehaničkih i kemijskih svojstava matrice premaza u koju se ugrađuju čahure te potencijalnog međudjelovanja s čahurama. Odgovarajuća adhezija između matrice premaza i čahura jedan je od osnovnih preduvjeta pri dizajnu arhitekture zaštitnih premaza. Neprikladna kompatibilnost u tom vidu može dovesti do pojave aglomeracije u tijeku procesa disperzije, što će u konačnici rezultirati nepovoljnim utjecajem na pasivna svojstva samog premaza.

Daljnji istraživački rad trebao bi biti usmjeren prema razvoju procesa sinteze koji će rezultirati smanjivanjem debljine ljuske čahura, ubrzavanjem aktivnog odziva na specificirane podražaje te automatiziranjem proizvodnog procesa u cilju povećanja obujma proizvodnje po jedinici vremena. To će zahtijevati dodatne napore u vidu razvoja novih komponenata za sintezu čahura te daljnjeg smanjenja dimenzija čahura uz istovremeno zadržavanje visokog kapaciteta za čahurenje aktivne tvari. Trenutno najveći izazov predstavlja transformacija istraživačkih

postignuća na tehnološku razinu spremnu za praktičnu primjenu. Taj proces zahtijeva usku suradnju s proizvođačima zaštitnih premaza, kako bi se razvijene čahure u potpunosti prilagodile komercijalno dostupnim formulacijama. Da bi se ostvario industrijski potencijal nužno je otkloniti nedostatke u vidu kompleksnosti proizvodnje i visokih proizvodnih troškova, a istovremeno postići zadovoljavajuću stabilnost čahura. Samoobnovljivi premazi posjeduju ogromnu perspektivu iz znanstvenog i komercijalnog pogleda. To dokazuje i nekoliko uspješnih istraživačko industrijskih suradnja u svijetu, koja su nedavno uspjeli prezentirati svoja djelotvorna i prosperitetna rješenja. Ipak, na putu prema široj komercijalizaciji još uvijek je potrebno provesti niz istraživanja kako bi se u potpunosti razumjeli procesi kao što je npr. međudjelovanje između ugrađenih čahura ili utjecaj pozicije čahura unutar zaštitnog filma premaza na samoobnovljivost, odnosno učinkovitost zaštite.

## 8 Literatura

1. Behzadnasab, M., Mirabedini, S. M., Kabiri, K. and Jamali, S., Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated ZrO<sub>2</sub> nanoparticles on mild steel in 3.5% NaCl solution, *Corrosion Science*, Vol. 53, No. 1, pp 89–98, 2011.
2. Grundmeier, G., Schmidt, W. and Stratmann, M., Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation, *Electrochimica Acta*, Vol. 45, No. 15, pp 2515–2533, 2000.
3. Nace-International-Report.pdf, Texas, USA, 2016. <http://impact.nace.org/documents/Nace-International-Report.pdf>
4. The World Bank, World Development Indicators Data Catalog, 2020. <https://datacatalog.worldbank.org/dataset/world-development-indicators>
5. McCafferty, E., *Introduction to Corrosion Science*, Springer-Verlag, New York, 2010.
6. Ahluwalia, H. and Uhlenkamp, B., The importance of quality in corrosion-resistant alloys: In biopharmaceutical manufacturing, *Pharmaceutical Technology*, Vol. 32, No. 3, pp 164–177, 2008.
7. Baeckmann, W. von, Schwenk, W. and Prinz, W., *Handbook of Cathodic Corrosion Protection*, Elsevier, 1997.
8. Bogner, B., Composites for chemical resistance and infrastructure applications, *Reinforced Plastics*, Vol. 49, No. 10, pp 30–34, 2005.
9. Schweitzer, P. A., *Mechanical and Corrosion-Resistant Properties of Plastics and Elastomers*, CRC Press, 2000.
10. Maaß, P. and Peißker, P., *Handbook of Hot-dip Galvanization*, John Wiley & Sons, 2011.
11. Gao, W., Li, Z. and He, Y., 7 - High temperature oxidation protection using nanocrystalline coatings, In V.S. Saji and R. Cook, eds., *Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials*, Woodhead Publishing, pp 146–166, 2012.
12. Khanna, A. S., *High-Performance Organic Coatings*, Elsevier, 2008.
13. Zhao, X. D., Yang, J. and Fan, X. Q., Review on Research and Progress of Corrosion Inhibitors, *Applied Mechanics and Materials*, 2011. <https://www.scientific.net/AMM.44-47.4063>
14. Sabzi, M., Mirabedini, S. M., Zohuriaan-Mehr, J. and Atai, M., Surface modification of TiO<sub>2</sub> nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 65, No. 2, pp 222–228, 2009.
15. College of Mechanical Engineering and Applied Electronics Technology, Beijing University of Technology, Beijing, 100124, China and Chen, Y., Electrochemical Impedance Spectroscopy Study for Cathodic Disbonding Test Technology on Three Layer Polyethylene

- Anticorrosive Coating under Full Immersion and Alternating Dry–Wet Environments, *International Journal of Electrochemical Science*, pp 10884–10894, 2016.
16. Rovani, A. C., Kouketsu, F., da Silva, C. H. and Pintaude, G., Surface Characterization of Three-Layer Organic Coating Applied on AISI 4130 Steel, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018. <https://www.hindawi.com/journals/amse/2018/6767245/>
  17. González-García, Y., González, S. and Souto, R. M., Electrochemical and structural properties of a polyurethane coating on steel substrates for corrosion protection, *Corrosion Science*, Vol. 49, No. 9, pp 3514–3526, 2007.
  18. González, S., Mirza Rosca, I. C. and Souto, R. M., Investigation of the corrosion resistance characteristics of pigments in alkyd coatings on steel, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 43, No. 4, pp 282–285, 2001.
  19. Etzrodt, G., Pigments, inorganic, 5. Anticorrosive pigments, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Vol. 27, pp 343–357, 2012.
  20. Pokorny, P., Tej, P. and Szelag, P., Chromate conversion coatings and their current application, *Metalurgija*, Vol. 55, No. 2, pp 253–256, 2016.
  21. Osborne, J. H., Observations on chromate conversion coatings from a sol–gel perspective, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 41, No. 4, pp 280–286, 2001.
  22. Sinko, J., Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 42, No. 3, pp 267–282, 2001.
  23. Kendig, M. W. and Buchheit, R. G., Corrosion Inhibition of Aluminum and Aluminum Alloys by Soluble Chromates, Chromate Coatings, and Chromate-Free Coatings, *Corrosion*, Vol. 59, No. 5, pp 379–400, 2003.
  24. Milošev, I. and Frankel, G. S., Review—Conversion Coatings Based on Zirconium and/or Titanium, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 165, No. 3, pp C127–C144, 2018.
  25. Commission Directive (EU) 2018/725 of 16 May 2018 amending, for the purpose of adaptation to technical and scientific developments, point 13 of part III of Annex II to Directive 2009/48/EC of the European Parliament and of the Council on the safety of toys, as regards chromium VI, 2018.
  26. Commission Regulation (EU), EUR-Lex - 32017R0999 - EN - EUR-Lex, Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), 2017. <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2017/999/oj>
  27. Kefallinou, Z., Zhou, X. and Curioni, M., Electrochemical testing practices of environmentally friendly aerospace coatings for corrosion performance assessment, *Surface and Interface Analysis*, 2019.
  28. Li, K., Liu, J., Lei, T. and Xiao, T., Optimization of process factors for self-healing vanadium-based conversion coating on AZ31 magnesium alloy, *Applied Surface Science*, Vol. 353, pp 811–819, 2015.
  29. Duszczak, J., Siuzdak, K., Klimczuk, T., Strychalska-Nowak, J. and Zaleska-Medynska, A., Manganese Phosphatizing Coatings: The Effects of Preparation Conditions on Surface Properties, *Materials*, Vol. 11, No. 12, pp 2585, 2018.
  30. Eivaz Mohammadloo, H. and Sarabi, A. A., Titanium composite conversion coating formation on CRS In the presence of Mo and Ni ions: Electrochemical and microstructure characterizations, *Applied Surface Science*, Vol. 387, pp 252–259, 2016.
  31. Winiarski, J., Tylus, W., Krawczyk, M. S. and Szczygieł, B., The influence of molybdenum on the electrodeposition and properties of ternary Zn–Fe–Mo alloy coatings, *Electrochimica Acta*, Vol. 196, pp 708–726, 2016.

32. Grolig, J. G., Froitzheim, J. and Svensson, J.-E., Effect of Cerium on the Electrical Properties of a Cobalt Conversion Coating for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects – A Study Using Impedance Spectroscopy, *Electrochimica Acta*, Vol. 184, pp 301–307, 2015.
33. Valdez, B., Kiyota, S., Stoytcheva, M., Zlatev, R. and Bastidas, J. M., Cerium-based conversion coatings to improve the corrosion resistance of aluminium alloy 6061-T6, *Corrosion Science*, Vol. 87, pp 141–149, 2014.
34. Asemani, H. R., Ahmadi, P., Sarabi, A. A. and Eivaz Mohammadloo, H., Effect of zirconium conversion coating: Adhesion and anti-corrosion properties of epoxy organic coating containing zinc aluminum polyphosphate (ZAPP) pigment on carbon mild steel, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 94, pp 18–27, 2016.
35. Pommiers, S., Frayret, J., Castetbon, A. and Potin-Gautier, M., Alternative conversion coatings to chromate for the protection of magnesium alloys, *Corrosion Science*, Vol. 84, pp 135–146, 2014.
36. Alanazi, N. M., Leyland, A., Yerokhin, A. L. and Matthews, A., Substitution of hexavalent chromate conversion treatment with a plasma electrolytic oxidation process to improve the corrosion properties of ion vapour deposited AlMg coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, No. 6, pp 1750–1756, 2010.
37. Machmudah, S., Zulhijah, R., Wahyudiono, Setyawan, H., Kanda, H. and Goto, M., Magnetite thin film on mild steel formed by hydrothermal electrolysis for corrosion prevention, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 268, pp 76–85, 2015.
38. Hernandez-Alvarado, L. A., Hernandez, L. S., Miranda, J. M. and Dominguez, O., The protection of galvanised steel using a chromate-free organic inhibitor, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol. 56, No. 2, pp 114–120, 2009.
39. Knudsen, O. Ø., Forsgren, A. and Forsgren, A., *Corrosion Control Through Organic Coatings*, CRC Press, 2017.
40. Garner, K. L. and Keller, A. A., Emerging patterns for engineered nanomaterials in the environment: a review of fate and toxicity studies, *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 16, No. 8, pp 2503, 2014.
41. Rahsepar, M., Mohebbi, F. and Hayatdavoudi, H., Synthesis and characterization of inhibitor-loaded silica nanospheres for active corrosion protection of carbon steel substrate, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 709, pp 519–530, 2017.
42. Zheludkevich, M. L., Tedim, J. and Ferreira, M. G. S., “Smart” coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers, *Electrochimica Acta*, Vol. 82, pp 314–323, 2012.
43. Shchukin, D. G. and Möhwald, H., Self-repairing coatings containing active nanoreservoirs, *Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, Vol. 3, No. 6, pp 926–943, 2007.
44. Raps, D., Hack, T., Wehr, J., et al., Electrochemical study of inhibitor-containing organic–inorganic hybrid coatings on AA2024, *Corrosion Science*, Vol. 51, No. 5, pp 1012–1021, 2009.
45. Vreugdenhil, A. J. and Woods, M. E., Triggered release of molecular additives from epoxy-amine sol–gel coatings, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 53, No. 2, pp 119–125, 2005.
46. Hughes, A. E., Mol, J. M. C., Zheludkevich, M. L. and Buchheit, R. G.eds., *Active Protective Coatings: New-Generation Coatings for Metals*, Springer Netherlands, 2016.
47. Ghosh, S. K., *Self-Healing Materials: Fundamentals, Design Strategies, and Applications*, In *Self-Healing Materials*, John Wiley & Sons, pp 1–28, 2009.
48. EUR-Lex - 52019DC0640 - EN - EUR-Lex, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=COM:2019:640:FIN>

49. Council Directive 1999/13/EC of 11 March 1999 on the limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain activities and installations, 1999.
50. Grigoriev, D., Shchukina, E., Tleuova, A., Aidarova, S. and Shchukin, D., Core/shell emulsion micro- and nanocontainers for self-protecting water based coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol. PB, No. 303, pp 299–309, 2016.
51. Frank N. Jones, Mark E. Nichols and Socrates Peter Pappas, Waterborne Coatings, In *Organic Coatings*, John Wiley & Sons, pp 366–373, 2017.
52. Abu-Thabit, N. Y. and Hamdy, A. S., Stimuli-responsive Polyelectrolyte Multilayers for fabrication of self-healing coatings – A review, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 303, pp 406–424, 2016.
53. Liu, X., Cheng, Y., Wang, W., Liu, F. and Hou, B., Application of 1D attapulgite as reservoir with benzotriazole for corrosion protection of carbon steel, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 205, pp 292–302, 2018.
54. Zahidah, K. A., Kakooei, S., Ismail, M. C. and Bothi Raja, P., Halloysite nanotubes as nanocontainer for smart coating application: A review, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 111, pp 175–185, 2017.
55. Karekar, S. E., Bagale, U. D., Sonawane, S. H., Bhanvase, B. A. and Pinjari, D. V., A smart coating established with encapsulation of Zinc Molybdate centred nanocontainer for active corrosion protection of mild steel: release kinetics of corrosion inhibitor, *Composite Interfaces*, Vol. 25, No. 9, pp 785–808, 2018.
56. Stankiewicz, A., Szczygieł, I. and Szczygieł, B., Self-healing coatings in anti-corrosion applications, *Journal of Materials Science*, Vol. 48, No. 23, pp 8041–8051, 2013.
57. Montemor, M. F., Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 258, pp 17–37, 2014.
58. Wang, W., Xu, L., Li, X., Yang, Y. and An, E., Self-healing properties of protective coatings containing isophorone diisocyanate microcapsules on carbon steel surfaces, *Corrosion Science*, Vol. 80, pp 528–535, 2014.
59. Keyvani, A., Yeganeh, M. and Rezaeyan, H., Application of mesoporous silica nanocontainers as an intelligent host of molybdate corrosion inhibitor embedded in the epoxy coated steel, *Progress in Natural Science: Materials International*, Vol. 27, No. 2, pp 261–267, 2017.
60. Lyon, S. B., Bingham, R. and Mills, D. J., Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 102, pp 2–7, 2017.
61. Mayne J.E.O., The mechanism of the protection of iron and steel by paint | Emerald Insight, 1973. <https://doi.org/10.1108/eb006930>
62. Kinsella, E. M. and Mayne, J. E. O., Ionic conduction in polymer films I. Influence of electrolyte on resistance, *British Polymer Journal*, Vol. 1, No. 4, pp 173–176, 1969.
63. Nguyen, T., Hubbard, J. B. and Pommersheim, J. M., Unified model for the degradation of organic coatings on steel in a neutral electrolyte, *Journal of Coatings Technology*, Vol. 68, No. 855, pp 45–56, 1996.
64. Funke, W., ACS Symposium Series, Polymeric Materials for Corrosion Control, 211-222, *American Chemical Society, Washington, DC*, 1986.
65. Marsh, J., Scantlebury, J. D. and Lyon, S. B., The effect of surface/primer treatments on the performance of alkyd coated steel, *Corrosion Science*, Vol. 43, No. 5, pp 829–852, 2001.

66. Veronika, B. K., Knowledge about metals in the first century, *Korroziós figyelo*, Vol. 48, No. 5, pp 133, 2008.
67. Fontana, M. G., *Corrosion engineering*, Tata McGraw-Hill Education, 2005.
68. West, J. M., *Basic corrosion and oxidation*, John Wiley and Sons Inc., New York, NY, 1986.
69. Sandler, S. I., *Chemical, biochemical, and engineering thermodynamics*, John Wiley & Sons, 2017.
70. Popov, B. N., Chapter 1 - Evaluation of Corrosion, In B.N. Popov, ed., *Corrosion Engineering*, Elsevier, Amsterdam, pp 1–28, 2015.
71. Overbeek, A., Polymer heterogeneity in waterborne coatings, *Journal of Coatings Technology and Research*, Vol. 7, No. 1, pp 1, 2009.
72. Schoff, C. K., Craters and Other Coatings Defects: Mechanisms and Analysis, In M. Wen and K. Dušek, eds., *Protective Coatings: Film Formation and Properties*, Springer International Publishing, Cham, pp 403–425, 2017.
73. Rawlins, J. W. and Storey, R. F., *Waterborne: Environmentally Friendly Coating Technologies: Proceedings of the Fortieth Annual International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium*, DEStech Publications, Incorporated, 2013.
74. Roselli, S. N., Romagnoli, R. and Deyá, C., The anti-corrosion performance of water-borne paints in long term tests, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 109, pp 172–178, 2017.
75. Jones, F.N, Nichols, M.E. and Pappas, S.P., Corrosion Protection by Coatings, In *Organic Coatings*, John Wiley & Sons Ltd, pp 99–114, 2017.
76. Popov, B. N., Chapter 14 - Corrosion Inhibitors, In B.N. Popov, ed., *Corrosion Engineering*, Elsevier, Amsterdam, pp 581–597, 2015.
77. Gao, H., Li, Q., Dai, Y., Luo, F. and Zhang, H. X., High efficiency corrosion inhibitor 8-hydroxyquinoline and its synergistic effect with sodium dodecylbenzenesulphonate on AZ91D magnesium alloy, *Corrosion Science*, Vol. 52, No. 5, pp 1603–1609, 2010.
78. Mansfeld, F. B., *Corrosion Mechanisms*, Taylor & Francis, 1986.
79. Montemor, M. F., Fostering Green Inhibitors for Corrosion Prevention, In A.E. Hughes, J.M.C. Mol, M.L. Zheludkevich and R.G. Buchheit, eds., *Active Protective Coatings: New-Generation Coatings for Metals*, Springer Netherlands, Dordrecht, pp 107–137, 2016.
80. Ganapathi Sundaram, R. and Sundaravadivelu, M., Surface protection of mild steel in acidic chloride solution by 5-Nitro-8-Hydroxy Quinoline, *Egyptian Journal of Petroleum*, Vol. 27, No. 1, pp 95–103, 2018.
81. Achary, G., Sachin, H. P., Naik, Y. A. and Venkatesha, T. V., The corrosion inhibition of mild steel by 3-formyl-8-hydroxy quinoline in hydrochloric acid medium, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 107, No. 1, pp 44–50, 2008.
82. Farag, A. A. and Noor El-Din, M. R., The adsorption and corrosion inhibition of some nonionic surfactants on API X65 steel surface in hydrochloric acid, *Corrosion Science*, Vol. 64, pp 174–183, 2012.
83. Liu, W., Singh, A., Lin, Y., Ebenso, E. E., Zhou, L. and Huang, B., 8-hydroxyquinoline as an effective corrosion inhibitor for 7075 aluminium alloy in 3.5% NaCl solution, *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 9, No. 10, pp 5574–5584, 2014.
84. Filip, E. M., Humelnicu, I. V. and Ghirvu, C. I., Some aspects of 8-hydroxyquinoline in solvents, *ACTA Chemica.*, Vol. 17, pp 85–96, 2009.



85. Obot, I. B., Ankah, N. K., Sorour, A. A., Gasem, Z. M. and Haruna, K., 8-Hydroxyquinoline as an alternative green and sustainable acidizing oilfield corrosion inhibitor, *Sustainable Materials and Technologies*, Vol. 14, pp 1–10, 2017.
86. Magallón, J., Chiem, K., Tran, T., Ramirez, M. S., Jimenez, V. and Tolmasky, M. E., Restoration of susceptibility to amikacin by 8-hydroxyquinoline analogs complexed to zinc, *bioRxiv*, 2019.
87. Cicileo, G. P., Rosales, B. M., Varela, F. E. and Vilche, J. R., Inhibitory action of 8-HYDROXYQUINOLINE on the copper corrosion process, *Corrosion Science*, Vol. 40, No. 11, pp 1915–1926, 1998.
88. Xhanari, K. and Finšgar, M., Organic corrosion inhibitors for aluminum and its alloys in chloride and alkaline solutions: A review, *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 12, No. 8, pp 4646–4663, 2019.
89. Organic-metal salt, Zinc oleate (1:2) Molecular Structure, 2020.  
<https://www.lookchem.com/Zinc-oleate-1-2-/>
90. Fayyad, E. M., Sadasivuni, K. K., Ponnamma, D. and Al-Maadeed, M. A. A., Oleic acid-grafted chitosan/graphene oxide composite coating for corrosion protection of carbon steel, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 151, pp 871–878, 2016.
91. Millet, F., Auvergne, R., Caillol, S., David, G., Manseri, A. and Pébère, N., Improvement of corrosion protection of steel by incorporation of a new phosphonated fatty acid in a phosphorus-containing polymer coating obtained by UV curing, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 77, No. 2, pp 285–291, 2014.
92. C. A. Loto, O. O. Joseph, R. T. Loto and A. P. I. Popoola, Effect of zinc oxide on the corrosion inhibition of mild steel embedded in concrete in 3.5% NaCl solution, *Der Pharma Chemica*, Vol. 7, No. 12, pp 85–96, 2015.
93. Mondragón, M., Elizalde, L. E., Gómez-Vidales, V., Arias, E. and Moggio, I., Luminescent copper(I, II) complex-anchored halloysite clay nanotubes, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 212, pp 237–244, 2018.
94. Chen, R., Guo, L. and Xu, S., Experimental and theoretical investigation of 1-hydroxybenzotriazole as a corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid medium, *Int. J. Electrochem. Sci*, Vol. 9, pp 6880–6895, 2014.
95. Morales-Gil, P., Negrón-Silva, G., Romero-Romo, M., Ángeles-Chávez, C. and Palomar-Pardavé, M., Corrosion inhibition of pipeline steel grade API 5L X52 immersed in a 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution using heterocyclic organic molecules, *Electrochimica Acta*, Vol. 49, No. 26, pp 4733–4741, 2004.
96. Mennucci, M. M., Banczek, E. P., Rodrigues, P. R. P. and Costa, I., Evaluation of benzotriazole as corrosion inhibitor for carbon steel in simulated pore solution, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 31, No. 6, pp 418–424, 2009.
97. Babić-Samardžija, K. and Hackerman, N., Triazole, benzotriazole and substituted benzotriazoles as corrosion inhibitors of iron in aerated acidic media, *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 9, No. 7, pp 483–497, 2005.
98. Pillard, D. A., Cornell, J. S., DuFresne, D. L. and Hernandez, M. T., Toxicity of Benzotriazole and Benzotriazole Derivatives to Three Aquatic Species, *Water Research*, Vol. 35, No. 2, pp 557–560, 2001.
99. Finšgar, M. and Milošev, I., Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review, *Corrosion Science*, Vol. 52, No. 9, pp 2737–2749, 2010.
100. Montemor, M. F., Preface, In M.F. Montemor, ed., *Smart Composite Coatings and Membranes*, Woodhead Publishing, 2016.

101. Hughes, A. E., Mol, J. M. C., Zheludkevich, M. L. and Buchheit, R. G., Introduction, In A.E. Hughes, J.M.C. Mol, M.L. Zheludkevich and R.G. Buchheit, eds., *Active Protective Coatings: New-Generation Coatings for Metals*, Springer Netherlands, Dordrecht, pp 1–13, 2016.
102. Hager, M. D., Greil, P., Leyens, C., van der Zwaag, S. and Schubert, U. S., Self-Healing Materials, *Advanced Materials*, Vol. 22, No. 47, pp 5424–5430, 2010.
103. An, S., Lee, M. W., Yarin, A. L. and Yoon, S. S., A review on corrosion-protective extrinsic self-healing: Comparison of microcapsule-based systems and those based on core-shell vascular networks, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 344, pp 206–220, 2018.
104. Zhang, F., Ju, P., Pan, M., et al., Self-healing mechanisms in smart protective coatings: A review, *Corrosion Science*, Vol. 144, pp 74–88, 2018.
105. Blaiszik, B. J., Kramer, S. L. B., Olugebefola, S. C., Moore, J. S., Sottos, N. R. and White, S. R., Self-Healing Polymers and Composites, *Annual Review of Materials Research*, Vol. 40, No. 1, pp 179–211, 2010.
106. White, S. R., Sottos, N. R., Geubelle, P. H., et al., Autonomic healing of polymer composites, *Nature*, Vol. 409, No. 6822, pp 794–797, 2001.
107. Cho, S. H., White, S. R. and Braun, P. V., Self-Healing Polymer Coatings, *Advanced Materials*, Vol. 21, No. 6, pp 645–649, 2009.
108. Cai, X., Fu, D. and Qu, A., Optimization of preparation conditions of epoxy-containing nanocapsules, *Science and Engineering of Composite Materials*, Vol. 24, No. 1, pp 155–161, 2017.
109. Sun, D., Zhang, H., Tang, X.-Z. and Yang, J., Water resistant reactive microcapsules for self-healing coatings in harsh environments, *Polymer*, Vol. 91, pp 33–40, 2016.
110. Cotting, F. and Aoki, I. V., Smart protection provided by epoxy clear coating doped with polystyrene microcapsules containing silanol and Ce (III) ions as corrosion inhibitors, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 303, No. Part B, pp 310–318, 2016.
111. Wang, W., Xu, L., Sun, H., Li, X., Zhao, S. and Zhang, W., Spatial resolution comparison of AC-SECM with SECM and their characterization of self-healing performance of hexamethylene diisocyanate trimer microcapsule coatings, *J. Mater. Chem. A*, Vol. 3, No. 10, pp 5599–5607, 2015.
112. Toohey, K. S., Sottos, N. R., Lewis, J. A., Moore, J. S. and White, S. R., Self-healing materials with microvascular networks, *Nature Materials*, Vol. 6, No. 8, pp 581–585, 2007.
113. Hamilton, A. R., Sottos, N. R. and White, S. R., Mitigation of fatigue damage in self-healing vascular materials, *Polymer*, Vol. 53, No. 24, pp 5575–5581, 2012.
114. Williams, H., Trask, R., Weaver, P. and Bond, I., Minimum mass vascular networks in multifunctional materials, *Journal of The Royal Society Interface*, Vol. 5, No. 18, pp 55–65, 2008.
115. Kousourakis, A. and Mouritz, A. P., The effect of self-healing hollow fibres on the mechanical properties of polymer composites, *Smart Materials and Structures*, Vol. 19, No. 8, 2010.
116. Park, J.-H. and Braun, P. V., Coaxial Electrospinning of Self-Healing Coatings, *Advanced Materials*, Vol. 22, No. 4, pp 496–499, 2010.
117. Yang, Y. and Urban, M. W., Self-healing polymeric materials, *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 42, No. 17, pp 7446–7467, 2013.
118. Bergman, S. D. and Wudl, F., Mendable polymers, *J. Mater. Chem.*, Vol. 18, No. 1, pp 41–62, 2008.

119. García, S. J., Fischer, H. R. and Zwaag, S. van der, A critical appraisal of the potential of self healing polymeric coatings, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 3, No. 72, pp 211–221, 2011.
120. Wouters, M., Craenmehr, E., Tempelaars, K., Fischer, H., Stroeks, N. and Zanten, J. van, Preparation and properties of a novel remendable coating concept, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 64, No. 2, pp 156–162, 2009.
121. Tian, Q., Rong, M. Z., Zhang, M. Q. and Yuan, Y. C., Synthesis and characterization of epoxy with improved thermal remendability based on Diels-Alder reaction, *Polymer International*, Vol. 59, No. 10, pp 1339–1345, 2010.
122. Chuo, T.-W. and Liu, Y.-L., Furan-functionalized aniline trimer based self-healing polymers exhibiting high efficiency of anticorrosion, *Polymer*, Vol. 125, pp 227–233, 2017.
123. Telitel, S., Amamoto, Y., Poly, J., et al., Introduction of self-healing properties into covalent polymer networks via the photodissociation of alkoxyamine junctions, *Polymer Chemistry*, Vol. 5, No. 3, pp 921–930, 2014.
124. Chen, T., Chen, R., Jin, Z. and Liu, J., Engineering hollow mesoporous silica nanocontainers with molecular switches for continuous self-healing anticorrosion coating, *J. Mater. Chem. A*, Vol. 3, No. 18, pp 9510–9516, 2015.
125. Shchukin, D. and Möhwald, H., A Coat of Many Functions, *Science*, Vol. 341, No. 6153, pp 1458–1459, 2013.
126. Xu, J.-B., Cao, Y.-Q., Fang, L. and Hu, J.-M., A one-step preparation of inhibitor-loaded silica nanocontainers for self-healing coatings, *Corrosion Science*, Vol. 140, pp 349–362, 2018.
127. Chenan, A., Ramya, S., George, R. P. and Kamachi Mudali, U., Hollow mesoporous zirconia nanocontainers for storing and controlled releasing of corrosion inhibitors, *Ceramics International*, Vol. 40, No. 7 PART B, pp 10457–10463, 2014.
128. Liu, X., Gu, C., Ma, Z., Ma, X. and Hou, B., pH-Responsive containers based on modified hollow TiO<sub>2</sub> for active and passive protection of carbon steel, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 165, No. 3, pp C145–C154, 2018.
129. Yang, S., Wang, J., Mao, W., et al., pH-Responsive zeolitic imidazole framework nanoparticles with high active inhibitor content for self-healing anticorrosion coatings, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 555, pp 18–26, 2018.
130. Ghazi, A., Ghasemi, E., Mahdavian, M., Ramezanzadeh, B. and Rostami, M., The application of benzimidazole and zinc cations intercalated sodium montmorillonite as smart ion exchange inhibiting pigments in the epoxy ester coating, *Corrosion Science*, Vol. 94, pp 207–217, 2015.
131. Shchukina, E., Shchukin, D. and Grigoriev, D., Effect of inhibitor-loaded halloysites and mesoporous silica nanocontainers on corrosion protection of powder coatings, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 102, pp 60–65, 2017.
132. Alibakhshi, E., Ghasemi, E., Mahdavian, M. and Ramezanzadeh, B., A comparative study on corrosion inhibitive effect of nitrate and phosphate intercalated Zn-Al- layered double hydroxides (LDHs) nanocontainers incorporated into a hybrid silane layer and their effect on cathodic delamination of epoxy topcoat, *Corrosion Science*, Vol. 115, pp 159–174, 2017.
133. Dieleman, C. D., Denissen, P. J. and Garcia, S. J., Long-Term Active Corrosion Protection of Damaged Coated-AA2024-T3 by Embedded Electrospun Inhibiting Nanonetworks, *Advanced Materials Interfaces*, Vol. 5, No. 12, pp 1800176, 2018.

134. Ramezanzadeh, B., Bahlakeh, G. and Ramezanzadeh, M., Polyaniline-cerium oxide (PAni-CeO<sub>2</sub>) coated graphene oxide for enhancement of epoxy coating corrosion protection performance on mild steel, *Corrosion Science*, Vol. 137, pp 111–126, 2018.
135. Denissen, P. J. and Garcia, S. J., Cerium-loaded algae exoskeletons for active corrosion protection of coated AA2024-T3, *Corrosion Science*, Vol. 128, pp 164–175, 2017.
136. Shchukina, E., Wang, H. and Shchukin, D. G., Nanocontainer-based self-healing coatings: current progress and future perspectives, *Chemical Communications*, Vol. 55, No. 27, pp 3859–3867, 2019.
137. Behzadnasab, M., Mirabedini, S. M., Esfandeh, M. and Farnood, R. R., Evaluation of corrosion performance of a self-healing epoxy-based coating containing linseed oil-filled microcapsules via electrochemical impedance spectroscopy, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 105, pp 212–224, 2017.
138. Mirabedini, S. M., Dutil, I. and Farnood, R. R., Preparation and characterization of ethyl cellulose-based core-shell microcapsules containing plant oils, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 394, pp 74–84, 2012.
139. Yuan, L., Liang, G., Xie, J., Li, L. and Guo, J., Preparation and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins, *Polymer*, Vol. 47, No. 15, pp 5338–5349, 2006.
140. Blaiszik, B. J., Caruso, M. M., McIlroy, D. A., Moore, J. S., White, S. R. and Sottos, N. R., Microcapsules filled with reactive solutions for self-healing materials, *Polymer*, Vol. 50, No. 4, pp 990–997, 2009.
141. Yang, J., Keller, M. W., Moore, J. S., White, S. R. and Sottos, N. R., Microencapsulation of Isocyanates for Self-Healing Polymers, *Macromolecules*, Vol. 41, No. 24, pp 9650–9655, 2008.
142. Huang, M., Zhang, H. and Yang, J., Synthesis of organic silane microcapsules for self-healing corrosion resistant polymer coatings, *Corrosion Science*, Vol. 65, pp 561–566, 2012.
143. Choi, H., Kim, K. Y. and Park, J. M., Encapsulation of aliphatic amines into nanoparticles for self-healing corrosion protection of steel sheets, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 76, No. 10, pp 1316–1324, 2013.
144. Swapan Kumar Ghosh, *Self-healing Materials: Fundamentals, Design Strategies, and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
145. Thanawala, K., Khanna, A. S. and Raman, R. K. S., Tung Oil-Urea Formaldehyde Microcapsules for Anti-Corrosive Self-Healing Epoxy Coatings, Vol. 2, pp 6, 2015.
146. Latnikova, A., Grigoriev, D. O., Hartmann, J., Möhwald, H. and Shchukin, D. G., Polyfunctional active coatings with damage-triggered water-repelling effect, *Soft Matter*, Vol. 7, No. 2, pp 369–372, 2011.
147. Liu, H. A., Gnade, B. E. and Balkus, K. J., Preparation of a Delivery System for Smart Coatings by Electrostatic Deposition, In *Smart Coatings III*, American Chemical Society, pp 31–44, 2010.
148. Keller, M. W., White, S. R. and Sottos, N. R., A self-healing poly(dimethyl siloxane) elastomer, *Advanced Functional Materials*, Vol. 17, No. 14, pp 2399–2404, 2007.
149. Yarin, A. L., Lee, M. W., An, S. and Yoon, S. S., Fiber-Based Self-Healing Approaches for Corrosion Protection, In A.L. Yarin, M.W. Lee, S. An and S.S. Yoon, eds., *Self-Healing Nanotextured Vascular Engineering Materials*, Springer International Publishing, Cham, pp 245–251, 2019.
150. Narayanaswamy, R. and Torchilin, V. P., Hydrogels and Their Applications in Targeted Drug Delivery, *Molecules*, Vol. 24, No. 3, 2019.

151. Zyuzin, M. V., Timin, A. S. and Sukhorukov, G. B., Multilayer Capsules Inside Biological Systems: State-of-the-Art and Open Challenges, *Langmuir*, Vol. 35, No. 13, pp 4747–4762, 2019.
152. Shchukin, D. G. and Sukhorukov, G. B., Nanoparticle Synthesis in Engineered Organic Nanoscale Reactors, *Advanced Materials*, Vol. 16, No. 8, pp 671–682, 2004.
153. Latnikova, A., Grigoriev, D., Möhwald, H. and Shchukin, D., Microgel containers for self-healing polymeric materials: Morphology prediction and mechanism of formation, *Polymer*, Vol. 73, pp 183–194, 2015.
154. Zheng, Z., Schenderlein, M., Huang, X., Brownbill, N. J., Blanc, F. and Shchukin, D., Influence of Functionalization of Nanocontainers on Self-Healing Anticorrosive Coatings, *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 7, No. 41, pp 22756–22766, 2015.
155. Skorb, E. V., Sviridov, D. V., Möhwald, H. and Shchukin, D. G., Light responsive protective coatings, *Chemical Communications*, No. 40, pp 6041–6043, 2009.
156. Skorb, E. V., Skirtach, A. G., Sviridov, D. V., Shchukin, D. G. and Möhwald, H., Laser-controllable coatings for corrosion protection, *ACS nano*, Vol. 3, No. 7, pp 1753–1760, 2009.
157. Malcher, M., Volodkin, D., Heurtault, B., et al., Embedded Silver Ions-Containing Liposomes in Polyelectrolyte Multilayers: Cargos Films for Antibacterial Agents, *Langmuir*, Vol. 24, No. 18, pp 10209–10215, 2008.
158. Maia, F., Silva, A. P., Fernandes, S., et al., Incorporation of biocides in nanocapsules for protective coatings used in maritime applications, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 270, pp 150–157, 2015.
159. Gai, M., Frueh, J., Tao, T., et al., Polylactic acid nano- and microchamber arrays for encapsulation of small hydrophilic molecules featuring drug release via high intensity focused ultrasound, *Nanoscale*, Vol. 9, No. 21, pp 7063–7070, 2017.
160. Lv, L.-P., Jiang, S., Inan, A., Landfester, K. and Crespy, D., Redox-responsive release of active payloads from depolymerized nanoparticles, *RSC Advances*, Vol. 7, No. 14, pp 8272–8279, 2017.
161. Shchukina, E. and Shchukin, D. G., Nanocontainer-Based Active Systems: From Self-Healing Coatings to Thermal Energy Storage, *Langmuir*, Vol. 35, No. 26, pp 8603–8611, 2019.
162. Grigoriev, D., Shchukina, E. and Shchukin, D. G., Nanocontainers for Self-Healing Coatings, *Advanced Materials Interfaces*, Vol. 4, No. 1, pp 1600318, 2017.
163. Köhler, K., Shchukin, D. G., Möhwald, H. and Sukhorukov, G. B., Thermal Behavior of Polyelectrolyte Multilayer Microcapsules. 1. The Effect of Odd and Even Layer Number, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109, No. 39, pp 18250–18259, 2005.
164. Skirtach, A. G., Antipov, A. A., Shchukin, D. G. and Sukhorukov, G. B., Remote Activation of Capsules Containing Ag Nanoparticles and IR Dye by Laser Light, *Langmuir*, Vol. 20, No. 17, pp 6988–6992, 2004.
165. Lu, Z., Prouty, M. D., Guo, Z., Golub, V. O., Kumar, C. S. S. R. and Lvov, Y. M., Magnetic switch of permeability for polyelectrolyte microcapsules embedded with Co@Au nanoparticles, *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, Vol. 21, No. 5, pp 2042–2050, 2005.
166. Shchukin, D. G., Gorin, D. A. and Möhwald, H., Ultrasonically Induced Opening of Polyelectrolyte Microcontainers, *Langmuir*, Vol. 22, No. 17, pp 7400–7404, 2006.
167. Haase, M. F., Grigoriev, D., Moehwald, H., Tiersch, B. and Shchukin, D. G., Nanoparticle Modification by Weak Polyelectrolytes for pH-Sensitive Pickering Emulsions, *Langmuir*, Vol. 27, No. 1, pp 74–82, 2011.

168. Grigoriev, D. O., Bukreeva, T., Möhwald, H. and Shchukin, D. G., New Method for Fabrication of Loaded Micro- and Nanocontainers: Emulsion Encapsulation by Polyelectrolyte Layer-by-Layer Deposition on the Liquid Core, *Langmuir*, Vol. 24, No. 3, pp 999–1004, 2008.
169. Latnikova, A., Grigoriev, D. O., Möhwald, H. and Shchukin, D. G., Capsules Made of Cross-Linked Polymers and Liquid Core: Possible Morphologies and Their Estimation on the Basis of Hansen Solubility Parameters, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 116, No. 14, pp 8181–8187, 2012.
170. Szabó, T., Telegdi, J. and Nyikos, L., Linseed oil-filled microcapsules containing drier and corrosion inhibitor – Their effects on self-healing capability of paints, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 84, pp 136–142, 2015.
171. Tatiya, P. D., Hedaoo, R. K., Mahulikar, P. P. and Gite, V. V., Novel Polyurea Microcapsules Using Dendritic Functional Monomer: Synthesis, Characterization, and Its Use in Self-healing and Anticorrosive Polyurethane Coatings, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 52, No. 4, pp 1562–1570, 2013.
172. Borisova, D., Möhwald, H. and Shchukin, D. G., Mesoporous Silica Nanoparticles for Active Corrosion Protection, *ACS Nano*, Vol. 5, No. 3, pp 1939–1946, 2011.
173. Kartsonakis, I. A., Danilidis, I. L., Pappas, G. S. and Kordas, G. C., Encapsulation and release of corrosion inhibitors into titania nanocontainers, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 10, No. 9, pp 5912–5920, 2010.
174. Tedim, J., Zheludkevich, M. L., Salak, A. N., Lisenkov, A. and Ferreira, M. G. S., Nanostructured LDH-container layer with active protection functionality, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, No. 39, pp 15464–15470, 2011.
175. Lvov, Y., Wang, W., Zhang, L. and Fakhrullin, R., Halloysite Clay Nanotubes for Loading and Sustained Release of Functional Compounds, *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, Vol. 28, No. 6, pp 1227–1250, 2016.
176. Hollamby, M. J., Borisova, D., Möhwald, H. and Shchukin, D., Porous “Ouzo-effect” silica-ceria composite colloids and their application to aluminium corrosion protection, *Chemical Communications*, Vol. 48, No. 1, pp 115–117, 2011.
177. Borisova, D., Möhwald, H. and Shchukin, D. G., Influence of Embedded Nanocontainers on the Efficiency of Active Anticorrosive Coatings for Aluminum Alloys Part I: Influence of Nanocontainer Concentration, *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 4, No. 6, pp 2931–2939, 2012.
178. Xu, D., Lou, C., Huang, J., Lu, X., Xin, Z. and Zhou, C., Effect of inhibitor-loaded halloysite nanotubes on active corrosion protection of polybenzoxazine coatings on mild steel, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 134, pp 126–133, 2019.
179. Abdullayev, E., Joshi, A., Wei, W., Zhao, Y. and Lvov, Y., Enlargement of Halloysite Clay Nanotube Lumen by Selective Etching of Aluminum Oxide, *ACS Nano*, Vol. 6, No. 8, pp 7216–7226, 2012.
180. Kryuchkova, M., Danilushkina, A., Lvov, Y. and Fakhrullin, R., Evaluation of toxicity of nanoclays and graphene oxide in vivo: a Paramecium caudatum study, *Environmental Science: Nano*, Vol. 3, No. 2, pp 442–452, 2016.
181. Cavallaro, G., Lazzara, G. and Fakhrullin, R., Mesoporous inorganic nanoscale particles for drug adsorption and controlled release, *Therapeutic Delivery*, Vol. 9, No. 4, pp 287–301, 2018.
182. Lutz, A., van den Berg, O., Wielant, J., De Graeve, I. and Terryn, H., A Multiple-Action Self-Healing Coating, *Frontiers in Materials*, Vol. 2, 2016.

183. Serdechnova, M., Salak, A. N., Barbosa, F. S., et al., Interlayer intercalation and arrangement of 2-mercaptobenzothiazolate and 1,2,3-benzotriazolate anions in layered double hydroxides: In situ X-ray diffraction study, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 233, pp 158–165, 2016.
184. Wu, J., Peng, D., He, Y., et al., In Situ Formation of Decavanadate-Intercalated Layered Double Hydroxide Films on AA2024 and their Anti-Corrosive Properties when Combined with Hybrid Sol Gel Films, *Materials*, Vol. 10, No. 4, pp 426, 2017.
185. Tedim, J., Kuznetsova, A., Salak, A. N., et al., Zn–Al layered double hydroxides as chloride nanotraps in active protective coatings, *Corrosion Science*, Vol. 55, pp 1–4, 2012.
186. Fu, J., Chen, T., Wang, M., et al., Acid and Alkaline Dual Stimuli-Responsive Mechanized Hollow Mesoporous Silica Nanoparticles as Smart Nanocontainers for Intelligent Anticorrosion Coatings, *ACS Nano*, Vol. 7, No. 12, pp 11397–11408, 2013.
187. Kartsonakis, I. A., Balaskas, A. C., Koumoulos, E. P., Charitidis, C. A. and Kordas, G. C., Incorporation of ceramic nanocontainers into epoxy coatings for the corrosion protection of hot dip galvanized steel, *Corrosion Science*, Vol. 57, pp 30–41, 2012.
188. Hollamby, M. J., Borisova, D., Möhwald, H. and Shchukin, D., Porous “Ouzo-effect” silica-ceria composite colloids and their application to aluminium corrosion protection, *Chem. Commun.*, Vol. 48, No. 1, pp 115–117, 2012.
189. Liu, X., Gu, C., Wen, Z. and Hou, B., Improvement of active corrosion protection of carbon steel by water-based epoxy coating with smart CeO<sub>2</sub> nanocontainers, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 115, pp 195–204, 2018.
190. Leal, D. A., Riegel-Vidotti, I. C., Ferreira, M. G. S. and Marino, C. E. B., Smart coating based on double stimuli-responsive microcapsules containing linseed oil and benzotriazole for active corrosion protection, *Corrosion Science*, Vol. 130, pp 56–63, 2018.
191. Huang, Y., Deng, L., Ju, P., et al., Triple-Action Self-Healing Protective Coatings Based on Shape Memory Polymers Containing Dual-Function Microspheres, *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 10, No. 27, pp 23369–23379, 2018.
192. Shchukin, D. G. and Möhwald, H., Surface-Engineered Nanocontainers for Entrapment of Corrosion Inhibitors, *Advanced Functional Materials*, Vol. 17, No. 9, pp 1451–1458, 2007.
193. Grigoriev, D., Chapter 8 - Anticorrosion Coatings with Self-Recovering Ability Based on Damage-Triggered Micro- and Nanocontainers, In A. Tiwari, J. Rawlins and L.H. Hihara, eds., *Intelligent Coatings for Corrosion Control*, Butterworth-Heinemann, Boston, pp 283–333, 2015.
194. PubChem, 8-Hydroxyquinoline, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1923>
195. Ferreira, E. A., de Bussetti, S. G. and Helmy, A. K., Sorption of 8-Hydroxyquinoline by Some Clays and Oxides, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 36, No. 1, pp 61–67, 1988.
196. Wang, X., Liu, C., Li, X., Li, F. and Zhou, S., Photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole in the gamma-Fe(2)O(3)/oxalate suspension under UVA light irradiation., *Journal of hazardous materials*, Vol. 153, No. 1–2, pp 426–433, 2008.
197. Borisova, D., Akçakayran, D., Schenderlein, M., Möhwald, H. and Shchukin, D. G., Nanocontainer-Based Anticorrosive Coatings: Effect of the Container Size on the Self-Healing Performance, *Advanced Functional Materials*, Vol. 23, No. 30, pp 3799–3812, 2013.
198. COM/2019/640 final, EUR-Lex - 52019DC0640 - EN - EUR-Lex, The European Green Deal, 2019. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?qid=1576150542719&uri=COM%3A2019%3A640%3AFIN>

199. Grigoriev, D., Akcakayiran, D., Schenderlein, M. and Shchukin, D., Protective Organic Coatings with Anticorrosive and Other Feedback-Active Features: Micro- and Nanocontainers-Based Approach, *CORROSION*, Vol. 70, No. 5, pp 446–463, 2014.
200. Han, Y., Lu, Z., Teng, Z., et al., Unraveling the Growth Mechanism of Silica Particles in the Stöber Method: In Situ Seeded Growth Model, *Langmuir*, Vol. 33, No. 23, pp 5879–5890, 2017.
201. Ma, X., Xu, L., Wang, W., Lin, Z. and Li, X., Synthesis and characterisation of composite nanoparticles of mesoporous silica loaded with inhibitor for corrosion protection of Cu-Zn alloy, *Corrosion Science*, Vol. 120, pp 139–147, 2017.
202. Stöber, W., Fink, A. and Bohn, E., Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 26, No. 1, pp 62–69, 1968.
203. Kaszuba, M., McKnight, D., Connah, M. T., McNeil-Watson, F. K. and Nobbmann, U., Measuring sub nanometre sizes using dynamic light scattering, *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 10, No. 5, pp 823–829, 2008.
204. Bhattacharjee, S., DLS and zeta potential – What they are and what they are not?, *Journal of Controlled Release*, Vol. 235, pp 337–351, 2016.
205. Scotti, A., Liu, W., Hyatt, J. S., et al., The CONTIN algorithm and its application to determine the size distribution of microgel suspensions, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 142, No. 23, 2015.
206. Loganathan, S., Valapa, R. B., Mishra, R. K., Pugazhenthii, G. and Thomas, S., Chapter 4 - Thermogravimetric Analysis for Characterization of Nanomaterials, In S. Thomas, R. Thomas, A.K. Zachariah and R.K. Mishra, eds., *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*, Elsevier, pp 67–108, 2017.
207. Qiao, Y., Li, W., Wang, G., Zhang, X. and Cao, N., Application of ordered mesoporous silica nanocontainers in an anticorrosive epoxy coating on a magnesium alloy surface, *RSC Advances*, Vol. 5, No. 59, pp 47778–47787, 2015.
208. Shchukina, E., Shchukin, D. and Grigoriev, D., Effect of inhibitor-loaded halloysites and mesoporous silica nanocontainers on corrosion protection of powder coatings, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 102, pp 60–65, 2017.
209. Wang, N., Fu, W., Zhang, J., Li, X. and Fang, Q., Corrosion performance of waterborne epoxy coatings containing polyethylenimine treated mesoporous-TiO<sub>2</sub> nanoparticles on mild steel, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 89, pp 114–122, 2015.
210. Kermannezhad, K., Najafi Chermahini, A., Momeni, M. M. and Rezaei, B., Application of amine-functionalized MCM-41 as pH-sensitive nano container for controlled release of 2-mercaptobenzoxazole corrosion inhibitor, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 306, pp 849–857, 2016.
211. Brunauer, S., Emmett, P. H. and Teller, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 60, No. 2, pp 309–319, 1938.
212. Barrett, E. P., Joyner, L. G. and Halenda, P. P., The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 73, No. 1, pp 373–380, 1951.
213. Barsoukov, E. and Macdonald, J. R.eds., *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, Wiley, Hoboken, NJ, 2018.
214. Zhang, X. G., Corrosion Potential and Corrosion Current, In X.G. Zhang, ed., *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*, Springer US, Boston, MA, pp 125–156, 1996.
215. Hansen, C. M., *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Second Edition*, CRC Press, 2007.



216. Brunauer, S., *Adsorption of gases and vapors. Vol 1, Vol 1*, University Microfilms International, 1976.
217. Yeganeh, M., Omidi, M. and Rabizadeh, T., Anti-corrosion behavior of epoxy composite coatings containing molybdate-loaded mesoporous silica, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 126, pp 18–27, 2019.
218. Feng, Z. and Frankel, G. S., Evaluation of Coated Al Alloy Using the Breakpoint Frequency Method, *Electrochimica Acta*, Vol. 187, pp 605–615, 2016.
219. McCafferty, E., Thermodynamics of Corrosion: Pourbaix Diagrams, In E. McCafferty, ed., *Introduction to Corrosion Science*, Springer, New York, NY, pp 95–117, 2010.
220. Miszczyk, A. and Darowicki, K., Water uptake in protective organic coatings and its reflection in measured coating impedance, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 124, pp 296–302, 2018.
221. Brasher, D. M. and Kingsbury, A. H., Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake, *Journal of Applied Chemistry*, Vol. 4, No. 2, pp 62–72, 1954.
222. Hosseini, M. G. and Aboutalebi, K., Epoxy coating with self-healing capability based on a 2-mercaptobenzothiazole-loaded CeO<sub>2</sub> nanocontainer, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 136, No. 15, 2019.
223. Neto, A. G. C., Pellanda, A. C., Jorge, A. R. de C., Floriano, J. B. and Berton, M. A. C., Preparation and evaluation of corrosion resistance of a self-healing alkyd coating based on microcapsules containing Tung oil, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 147, 2020.
224. Dong, Y., Ni, Q.-Q. and Fu, Y., Preparation and characterization of water-borne epoxy shape memory composites containing silica, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 72, pp 1–10, 2015.

## 9 Popis slika

Slika 1-1 Metodološki koncept eksperimentalnog istraživanja .....	7
Slika 2-1 Kemijska struktura, 8-hidroksikinolin .....	17
Slika 2-2 Kemijska struktura, cink oleat .....	17
Slika 2-3 Kemijska struktura, 1-hidroksibenzotriazol .....	18
Slika 3-1 Razine kompleksnosti zaštitnih premaza .....	20
Slika 3-2 Ilustracija samoobnovljivog premaza temeljenog na čahurama .....	21
Slika 3-3 Ilustracija samoobnovljivog premaza temeljenog na vaskularnim mrežama .....	23
Slika 3-4 Ilustracija intrinzičnih samoobnovljivih premaza .....	24
Slika 3-5 Ilustracija autonomne reakcije premaza temeljenih na učahurenim inhibitorima korozije ...	26
Slika 4-1 SEM snimka kapljica ulja stabiliziranih silika-poli(alilamin hidroklorid) česticama.....	34
Slika 4-2 SEM snimka poliuretan čahura.....	35
Slika 4-3 SEM snimka mozoporoznih SiO <sub>2</sub> čestica .....	36
Slika 4-4 SEM i TEM snimke halozit nanocjevčica .....	37
Slika 4-5 SEM snimka Zn-Al-NO <sub>3</sub> -LDH .....	38
Slika 4-6 Dimenzioniranje samoobnovljivog premaza uslijed mehaničkog oštećenja .....	41
Slika 5-1 Shema sinteze PUa čahura postupkom poliadicije na granici faza .....	51
Slika 5-2 Shema sinteze MS čahura .....	52
Slika 6-1 SEM snimke PUa čahura s učahurenim inhibitorima korozije .....	66
Slika 6-2 Optička mikrosnimka PUa – cink oleat čahura.....	67
Slika 6-3 SEM snimke MS čestica .....	68
Slika 6-4 Elektronske mikrofotografije, EDS spektri i rezultati kemijske mikroanalize MS čestica i MS čestica s učahurenim inhibitorima korozije.....	69
Slika 6-5 Distribucija veličine PUa čahura s učahurenim inhibitorima korozije .....	71
Slika 6-6 Distribucija vrijednosti Zeta potencijala PUa čahura s učahurenim inhibitorima korozije ...	71
Slika 6-7 Distribucija veličine čestica i vrijednosti Zeta potencijala MS čestica.....	72
Slika 6-8 Rezultati N <sub>2</sub> adsorpcijskog testa mezoporoznih MS čestica .....	73
Slika 6-9 FT-IR spektar inhibitora korozije oxina i HOBt-a, MS čestica, i MS čestica s učahurenim inhibitorima korozije.....	74

Slika 6-10 TGA i DTG krivulje oxin inhibitora korozije i PUa čahura s ućahurenim oxin inhibitorom.....	76
Slika 6-11 TGA i DTG krivulje cink oleat inhibitora korozije i PUa čahura s ućahurenim cink oleat inhibitorom.....	77
Slika 6-12 TGA i DTG krivulje oxin inhibitora korozije i MS čestica s ućahurenim oxin inhibitorom.....	77
Slika 6-13 TGA i DTG krivulje HOBt inhibitora korozije i MS čestica s ućahurenim HOBt inhibitorom.....	78
Slika 6-14 Stupanj oslobađanja inhibitora korozije oxina iz PUa čahura i kumulativna koncentracija oslobođenog oxina u ovisnosti o vremenu .....	79
Slika 6-15 Rezultati empirijskih modela kinetike oslobađanja inhibitora oxina iz PUa čahura.....	81
Slika 6-16 Stupanj oslobađanja inhibitora korozije oxina iz MS čestica i kumulativna koncentracija oslobođenog oxina u ovisnosti o vremenu .....	82
Slika 6-17 Rezultati empirijskih modela kinetike oslobađanja inhibitora oxina iz MS čestica .....	83
Slika 6-18 Stupanj oslobađanja inhibitora korozije HOBt-a iz MS čestica i kumulativna koncentracija oslobođenog HOBt-a u ovisnosti o vremenu.....	84
Slika 6-19 Rezultati empirijskih modela kinetike oslobađanja inhibitora HOBt-a iz MS čestica.....	85
Slika 6-20 Debljina suhog filma grupe kompozitnih premaza i grupe premaza koji ne sadrže čahure.....	86
Slika 6-21 Prionjivost grupe kompozitnih premaza i grupe premaza koji ne sadrže čahure prije izloženosti agresivnom okolišu.....	87
Slika 6-22 Shematski prikaz sastavnih dijelova ispitnih uzoraka i odgovarajućih elemenata ekvivalentnih krugova.....	89
Slika 6-23 Bode prikaz modula impedancije i faznog kuta u funkciji frekvencije – izloženost uzoraka slanoj komori u trajanju od 1 h i 96 h.....	90
Slika 6-24 Nyquist prikaz EIS eksperimentalnih vrijednosti; numeričke vrijednosti otpora i kapaciteta premaza, otpora prijenosu naboja i kapaciteta električnog dvosloja, nakon izloženosti uzoraka slanoj komori u trajanju od 1 h i 96 h .....	92
Slika 6-25 Vrijednosti faznog kuta pri frekvenciji od 10 kHz i prijelomnih frekvencija u ovisnosti o vremenu izloženosti uzoraka slanoj komori.....	93
Slika 6-26 Izmjereni modul impedancije pri frekvenciji od 100 mHz u ovisnosti o vremenu izloženosti uzoraka slanoj komori .....	94
Slika 6-27 Vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga u ovisnosti o vremenu izloženosti uzoraka slanoj komori.....	95
Slika 6-28 Upojnost vode i učinkovitost inhibitora korozije uzoraka koji sadrže PUa čahure izloženih slanoj komori.....	97

Slika 6-29 Bode prikaz modula impedancije i faznog kuta u funkciji frekvencije – izloženost uzoraka koji sadrže MS čestice slanoj komori u trajanju od 1 h i 96 h.....	98
Slika 6-30 Nyquist prikaz EIS eksperimentalnih vrijednosti; numeričke vrijednosti otpora i kapaciteta premaza, otpora prijenosu naboja i kapaciteta električnog dvosloja, nakon izloženosti uzoraka koji sadrže MS čestice slanoj komori u trajanju od 1 h i 96 h .....	100
Slika 6-31 Vrijednosti faznog kuta pri frekvenciji od 10 kHz i prijelomnih frekvencija uzoraka koji sadrže MS čestice – izloženost slanoj komori .....	101
Slika 6-32 Izmjereni modul impedancije pri frekvenciji od 100 mHz uzoraka koji sadrže MS čestice – izloženost slanoj komori .....	102
Slika 6-33 Vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga uzoraka koji sadrže MS čestice – izloženost slanoj komori .....	103
Slika 6-34 Upojnost vode i učinkovitost inhibitora korozije uzoraka koji sadrže MS čestice izloženih slanoj komori.....	103
Slika 6-35 Bode prikaz modula impedancije i faznog kuta u funkciji frekvencije – izloženost uzoraka koji sadrže PUa čahure vlažnoj komori.....	105
Slika 6-36 Nyquist prikaz EIS eksperimentalnih vrijednosti; numeričke vrijednosti otpora i kapaciteta premaza, otpora prijenosu naboja i kapaciteta električnog dvosloja, nakon izloženosti uzoraka koji sadrže PUa čahure vlažnoj komori .....	106
Slika 6-37 Vrijednosti faznog kuta pri frekvenciji od 10 kHz i prijelomnih frekvencija u ovisnosti o vremenu izloženosti uzoraka koji sadrže PUa čahure vlažnoj komori .....	107
Slika 6-38 Izmjereni modul impedancije pri frekvenciji od 100 mHz u ovisnosti o vremenu izloženosti uzoraka koji sadrže PUa čahure vlažnoj komori .....	108
Slika 6-39 Vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga u ovisnosti o vremenu izloženosti uzoraka koji sadrže PUa čahure vlažnoj komori.....	109
Slika 6-40 Upojnost vode i učinkovitost inhibitora korozije uzoraka koji sadrže PUa čahure izloženih vlažnoj komori.....	109
Slika 6-41 Bode prikaz modula impedancije i faznog kuta u funkciji frekvencije – izloženost uzoraka koji sadrže MS čestice vlažnoj komori u trajanju od 1 h i 96 h .....	111
Slika 6-42 Nyquist prikaz EIS eksperimentalnih vrijednosti; numeričke vrijednosti otpora i kapaciteta premaza otpora prijenosu naboja i kapaciteta električnog dvosloja nakon izloženosti uzoraka koji sadrže MS čestice vlažnoj komori u trajanju od 1 h i 96 h .....	112
Slika 6-43 Vrijednosti faznog kuta pri frekvenciji od 10 kHz i prijelomnih frekvencija uzoraka koji sadrže MS čestice – izloženost vlažnoj komori .....	113
Slika 6-44 Izmjereni modul impedancije pri frekvenciji od 100 mHz uzoraka koji sadrže MS čestice – izloženost vlažnoj komori .....	114
Slika 6-45 Vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga uzoraka koji sadrže MS čestice – izloženost vlažnoj komori .....	115

Slika 6-46 Upojnost vode i učinkovitost inhibitora korozije uzoraka koji sadrže MS čestice izloženih vlažnoj komori.....	115
Slika 6-47 Bode prikaz modula impedancije i faznog kuta u funkciji frekvencije – izloženost uzoraka koji sadrže PUa čahure 3,5 % otopini NaCl u trajanju od 1 h i 360 h.....	117
Slika 6-48 Nyquist prikaz EIS eksperimentalnih vrijednosti; numeričke vrijednosti otpora i kapaciteta premaza, otpora prijenosu naboja i kapaciteta električnog dvosloja nakon izloženosti uzoraka koji sadrže PUa čahure 3,5 % otopini NaCl.....	118
Slika 6-49 Vrijednosti faznog kuta pri frekvenciji od 10 kHz i prijelomnih frekvencija u ovisnosti o vremenu izloženosti uzoraka koji sadrže PUa čahure 3,5 % otopini NaCl.....	119
Slika 6-50 Izmjereni modul impedancije pri frekvenciji od 100 mHz u ovisnosti o vremenu izloženosti uzoraka koji sadrže PUa čahure 3,5 % otopini NaCl.....	120
Slika 6-51 Vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga u ovisnosti o vremenu izloženosti uzoraka koji sadrže PUa čahure 3,5 % otopini NaCl.....	121
Slika 6-52 Upojnost vode i učinkovitost inhibitora korozije uzoraka koji sadrže PUa čahure izloženih otopini 3,5 % NaCl.....	121
Slika 6-53 Bode prikaz modula impedancije i faznog kuta u funkciji frekvencije – izloženost uzoraka koji sadrže MS čestice 3,5 % otopini NaCl u trajanju od 1 h i 360 h.....	122
Slika 6-54 Nyquist prikaz EIS eksperimentalnih vrijednosti; numeričke vrijednosti otpora i kapaciteta premaza, otpora prijenosu naboja i kapaciteta električnog dvosloja nakon izloženosti uzoraka koji sadrže MS čestice 3,5 % otopini NaCl .....	124
Slika 6-55 Vrijednosti faznog kuta pri frekvenciji od 10 kHz i prijelomnih frekvencija uzoraka koji sadrže MS čestice – izloženost 3,5 % otopini NaCl .....	125
Slika 6-56 Izmjereni modul impedancije pri frekvenciji od 100 mHz uzoraka koji sadrže MS čestice – izloženost 3,5 % otopini NaCl .....	125
Slika 6-57 Vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga uzoraka koji sadrže MS čestice – izloženost 3,5 % otopini NaCl .....	126
Slika 6-58 Upojnost vode i učinkovitost inhibitora korozije uzoraka koji sadrže MS čestice izloženih 3,5 % otopini NaCl.....	126
Slika 6-59 Izmjereni modul impedancije uzoraka pri frekvenciji od 100 mHz – rekapitulacija rezultata.....	127
Slika 6-60 Stupanj korozije oko ureza uzoraka izloženih slanoj komori u trajanju od 96 sati.....	130
Slika 6-61 Vizualna opažanja - korozija oko ureza.....	131
Slika 6-62 Vizualna opažanja - korozija oko ogrebotine .....	132
Slika 6-63 Vizualna opažanja – ispitivanje prionjivosti zarezivanjem mrežice – uzorci PZ i PO .....	134
Slika 6-64 Vizualna opažanja – ispitivanje prionjivosti zarezivanjem mrežice – uzorci MO, MH i S0 .....	135

Slika 6-65 Prionjivost premaza – vlačna sila potrebna za odvajanje premaza od metalnog  
supstrata ..... 136



## 10 Popis tablica

Tablica 5-1 Mehanička svojstva i kemijski sastav korištenog supstrata .....	53
Tablica 5-2 Težinski udjeli čahura u pripremljenim uzorcima.....	54
Tablica 5-3 Primijenjene analitičke metode i struktura dobivenih informacija .....	55
Tablica 5-4 Parametri dinamičke termogravimetrijske analize.....	57
Tablica 6-1 Rezultati UV-VIS spektroskopije za uzorak PUa čahure s učahurenim oxin inhibitorom .....	80
Tablica 6-2 Rezultati regresijske analize primijenjenih modela kinetike oslobađanja oxina iz PUa čahura.....	80
Tablica 6-3 Rezultati regresijske analize primijenjenih modela kinetike oslobađanja oxina iz MS čestica .....	82
Tablica 6-4 Rezultati regresijske analize primijenjenih modela kinetike oslobađanja HOBt-a iz MS čestica.....	84
Tablica 6-5 Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize uzoraka s PUa čahurama izloženih slanoj komori.....	92
Tablica 6-6 Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize uzoraka s MS česticama izloženih slanoj komori.....	101
Tablica 6-7 Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize uzoraka s PUa čahurama izloženih vlažnoj komori .....	107
Tablica 6-8 Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize uzoraka s MS česticama izloženih vlažnoj komori .....	113
Tablica 6-9 Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize uzoraka s PUa čahurama izloženih 3,5 % otopini NaCl.....	118
Tablica 6-10 Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize uzoraka s MS česticama izloženih 3,5 % otopini NaCl.....	123
Tablica 6-11 Ocjena stupnja mjehuranja nakon izloženosti uzoraka agresivnom okruženju.....	128
Tablica 6-12 Ocjena stupnja hrđanja nakon izloženosti uzoraka agresivnom okruženju.....	129
Tablica 6-13 Ocjena stupnja raspucavanja nakon izloženosti uzoraka agresivnom okruženju.....	129
Tablica 6-14 Ocjena stupnja ljuštenja nakon izloženosti uzoraka agresivnom okruženju .....	130



Tablica 6-15 Ocjena stupnja prionjivosti nakon izloženosti uzoraka agresivnom okruženju – ispitivanje zarezivanjem mrežice.....	133
Tablica 6-16 Postotno odstupanje vrijednosti vlačne sile potrebne za odvajanje premaza nakon izloženosti agresivnom okolišu u odnosu na potrebnu silu prije izloženosti.....	137
Tablica 6-17 Prioritetni faktori koji utječu na učinkovitost zaštite od korozije primjenom razvijenih kompozitnih premaza.....	145

# 11 Popis oznaka

Oznaka	Jedinica	Značenje/opis
$A$	AU	Apsorbancija pri definiranoj valnoj duljini
$A_m$	$m^2$	Površina jedne molekule adsorbata u monosloju
$B_k$	$J K^{-1}$	Boltzmannova konstanta
$c$	$g L^{-1}$	Koncentracija inhibitora u vodenoj otopini
$C_{coat}$	$F cm^{-2}$	Kapacitet premaza
$C_{dl}$	$F cm^{-2}$	Kapacitet električnog dvosloja
$CPE$	$F cm^{-2}$	Element konstantne faze
$D$	mm	Širina uzorka na koji je nanesen premaz
$D_H$	nm	Hidrodinamički promjer čahura
$E$	Volt $cm^{-1}$	Snaga električnog polja
$f$	Hz	Frekvencija
$f_b$	Hz	Prijelomna frekvencija
$H$	$\mu m$	Debljina premaza
$I_0$	mV RMS	Amplituda strujnog signala
$k_0$	-	Regresijski koeficijent
$K_H$	$kg m^{-3} s^{-1}$	Higuchijeva konstanta otapanja
$K_S$	$m^{-1}$	Konstanta relacije površine i volumena čahura
$k_t$	$kg m^{-3} s^{-1}$	Konstanta oslobađanja inhibitora
$L$	$\mu m$	Širina ureza (oštećenja) premaza
$l$	$\mu m$	Duljina puta svjetlosti kroz uzorak
$M$	$mol L^{-1}$	Molarna koncentracija
$M_\infty$	$mol L^{-1}$	Inicijalna koncentracija inhibitora unutar čahura
$M_t$	$mol L^{-1}$	Koncentracija inhibitora unutar čahura u vremenu $t$
$M_w$	$g mol^{-1}$	Molekulska težina
$N$	$mol^{-1}$	Avogadrov broj
$n1$	-	Fazni pomak kao mjera heterogenosti (vezan uz kapacitet premaza)
$n2$	-	Fazni pomak kao mjera heterogenosti (vezan uz kapacitet električnog dvosloja)
$^\circ/min$	-	Broj okretaja u minuti
$p$	$N m^{-2}$	Ravnotežni tlak plina
$p_0$	$N m^{-2}$	Tlak adsorbata
$Q_0$	$kg m^{-3}$	Inicijalna količina inhibitora u otopini
$Q_\infty$	$kg m^{-3}$	Oslobodena količina inhibitora nakon neodređenog (beskonačnog) vremena

Oznaka	Jedinica	Značenje/opis
$Q_t$	$\text{kg m}^{-3}$	Količina oslobođenog inhibitora u vremenu $t$
$R$	$\mu\text{m}$	Vanjski polumjer sferne čahure
$r$	$\mu\text{m}$	Polumjer jezgre sferne čahure
$R^2$	-	Koeficijent određivanja (determinacije)
$R_{coat}$	$\Omega \text{ cm}^2$	Otpor premaza
$R_{ct}$	$\Omega \text{ cm}^2$	Otpor prijenosu naboja
$R_s$	$\Omega$	Otpor elektrolita
$S$	$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	Specifična površina
$T$	$^{\circ}\text{C}$	Temperatura
$t$	s	Vrijeme
$U$	%	Potencijal učajurivanja inhibitora unutar čahure
$V$	$\mu\text{m s}^{-1}$	Brzina čestice
$V_{p/p0}$	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	Volumen adsorbata
$V_j^{\check{c}}$	$\text{m}^3$	Volumen jedne čahure
$V_m^a$	$\text{m}^3$	Volumna količina aktivne tvari
$V_m^{\check{c}}$	$\text{m}^3$	Volumen čahura unutar matrice premaza (izložene oštećenju)
$V_u$	$\text{m}^3$	Volumen ureza (mehaničkog oštećenja)
$W$	$\Omega \text{ cm}^2$	Warburgova difuzija
$W_t$	$\text{kg m}^{-3}$	Preostala količina inhibitora u čahurama pri vremenu $t$
$X$	$\text{mL g}^{-1}$	Volumen adsorbiranog plina u porama čahura
$X_m$	g	Masa adsorbata
$Y$	g	Masa čahura
$Z$	$\Omega \text{ cm}^2$	Modul impedancije
$\alpha$	-	Mjera polimernog bubrenja
$\Gamma_{max}$	$\mu\text{mol m}^{-2}$	Maksimalna adsorpcija inhibitora
$\varepsilon$	$\text{dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Molarni apsorpcijski koeficijent
$\varepsilon_0$	$\text{F m}^{-1}$	Permitivnost vakuuma
$\varepsilon_r$	$\text{F m}^{-1}$	Dielektrična konstanta
$\zeta$	mV	Zeta potencijal
$\eta$	Pa s	Koeficijent viskoznosti
$\rho$	$\text{g cm}^{-3}$	Gustoća
$\varphi$	%	Volumni udio čahura unutar matrice premaza
$\Phi$	$^{\circ}$	Fazni kut
$\omega$	$\text{rad s}^{-1}$	Radikalna frekvencija

## 12 Popis kratica

<b>Kratica</b>	<b>Značenje/opis</b>
AC	Izmjenična struja
Ag	Srebro
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminijev oksid
BDP	Bruto domaći proizvod
°C	Celzijev stupanj
Cl <sup>-</sup>	Ion klora
CTAC	engl. cetyl trimethyl ammonium chloride, cetrimonijev klorid
DCPD	engl. dicyclopentadiene, diciklopentadien
DEPh	engl. diethyl phthalate, dietil-ftalat
DLS	engl. Dynamic Light Scattering, dinamičko raspršenje svjetlosti
DMDNT	engl. dimethyldineodecanoate, dimetildineodekanoat
DODAB	engl. dioctadecyldimethylammonium bromide, didodecildimetilamonijev bromid
DTG	Derivirana termogravimetrija
EDA	engl. ethylenediamine, etilendiamin
EDS	engl. Energy-dispersive X-ray spectroscopy, energijski disperzivna rendgenska spektroskopija
ELS	engl. Electrophoretic Light Scattering, elektroforetsko raspršenje svjetlosti
FE-SEM	engl. Field Emmission Scanning Electron Microscopy, pretražna mikroskopija emisijom elektrona poljem
FT-IR	engl. Fourier Transform Infrared Spectroscopy, infracrvena spektroskopija Fourierovom transformacijom
H <sup>+</sup>	Ion vodika
HDIt	engl. hexamethylene diisocyanate trimer, heksametilen diizocijanat trimer
HOBt	engl. 1-Hydroxybenzotriazole, 1-hidroksibenzotriazol
HRK (2020)	Hrvatska kuna (valutna vrijednost iz 2020. godine)
IR	engl. Infrared radiation, infracrveno zračenje
K	Kelvin
LbL	engl. layer-by-layer, sklapanje sloj po sloj
LDH	engl. layered double hydroxides, slojeviti dvostruki hidroksidi
MeTHF	engl. methyltetrahydrofuran, metiltetrahidrofuran
MSP	engl. mesoporous silica particle, mezoporozne čestice silicijevog dioksida
NaCl	Natrijev klorid
OH <sup>-</sup>	Hidroksidni ion
Oxin	engl. 8-Hydroxyquinoline, 8-hidroksikinolin

<b>Kratica</b>	<b>Značenje/opis</b>
PDMS	engl. polydimethylsiloxane, polidimetilsiloksan
PMMA	engl. poly(methyl methacrylate), poli(metil-metakrilat), akrilno staklo
PU	engl. polyurethane, poliuretan
PUa	engl. polyurea, poliurea čahure
PUF	engl. polyurea-formaldehyde, poliurea-formaldehid
PVA	engl. poly(vinyl alcohol), polivinil alkohol
PVC	engl. polyvinyl chloride, poli(vinil-klorid)
SEM	engl. Scanning Electron Microscopy, pretražna elektronska mikroskopija
SiO <sub>2</sub>	Silicijev dioksid
TEPA	engl. tetraethylenepentamine, tetraetenepentamin
TG	Termogravimetrija
TiO <sub>2</sub>	Titanijev dioksid
UF	Urea formaldehid
US\$ (2013)	Američki dolar (valutna vrijednost iz 2013. godine)
UV	Ultraljubičasto (zračenje)
UV-VIS	engl. Ultraviolet-Visible Spectroscopy, ultraljubičasta vidljiva spektroskopija
wt.	engl. weight, težina
ZrO <sub>2</sub>	Cirkonijev dioksid

## 13 Životopis autora

Bruno Židov rođen je u Čakovcu 1988. godine. Završio je prirodoslovno-matematičku gimnaziju u Čakovcu, a nakon srednjoškolskog obrazovanja upisuje Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Akademski naziv magistra inženjera strojarstva s pohvalom stekao je 2012. godine. Godine 2016. završava poslijediplomski specijalistički studij MBA Ekonomije energetskog sektora na Ekonomskom fakultetu Sveučilišta u Rijeci.

Od 2012. godine zaposlen je u Odjelu za planiranje u energetskom sustavu Energetskog instituta Hrvoje Požar. Kao stariji istraživač sudjelovao je u provedbi više od 50 projekata u ulozi ključnog stručnjaka ili voditelja tima. Radi s tijelima državne uprave i javne vlasti, nevladinim agencijama, javnim i privatnim poduzećima u području razvoja i provedbe niskougličnih politika, modeliranja energetskog sustava, predviđanja potrošnje energije i primjene alternativnih izvora energije. Aktivno sudjeluje u pripremi i provedbi projekata financiranih iz različitih fondova i programa Europske unije.

Kroz međunarodno iskustvo rada na području Europske unije, Jugoistočne Europe, Kine i Gruzije u suradnji s utjecajnim institucijama kao što su Europska komisija, Program Ujedinjenih naroda za razvoj, Europska banka za obnovu i razvoj, Energetska zajednica i ostali, uspostavio je izvrsne međunarodne odnose.

Njegovi znanstveno istraživački interesi uključuju razvoj naprednih tehnologija temeljenih na samoobnovljivim materijalima te različita stanovišta integracije e-mobilnosti u elektroenergetski sustav. Kao suradnik sudjelovao je u provedbi međunarodnog znanstvenoistraživačkog projekta od interesa vladama Republike Hrvatske i Narodne Republike Kine u području razvoja samoobnovljivih premaza.

Višegodišnji je član izbornog povjerenstva za tijela Hrvatskog energetskog društva.

**Popis odabranih znanstvenih radova s međunarodnom recenzijom objavljenih u časopisima ili zbornicima skupova:**

- ... Židov B, Lin Z, Stojanović I, Xu L. Impact of inhibitor loaded mesoporous silica nanoparticles on waterborne coating performance in various corrosive environments, *Journal of applied polymer science*. 2020; 138(1). doi. 10.1002/app.49614
- ... Židov B, Stojanović I, Alar V, Šimunović V, Xu L, Lin Z, Ma L, Li X. The stability of self-healing composite coating based on encapsulated corrosion inhibitors. Markučić D, editor. *International conference on materials, corrosion, heat treatment, testing and tribology – MTECH 2019*; Poreč, Croatia, 09.10-12.10.2019. Zagreb: Croatian society for materials and tribology, 2019.
- ... Stojanović I, Židov B, Alar V, Šimunović V. Multi-criteria evaluation of self-protecting waterborne coating based on mesoporous silica nanoparticles in corrosion environment. *Eurocorr 2019*: Seville, Spain, 09.09-12.09.2019. Seville: Sociedad Española des Materiales (SOCIEMAT), 2019.
- ... Stojanović I, Židov B. Performance of waterborne epoxy coating composite containing mesoporous silica nanoparticles as an intelligent host of corrosion inhibitors. Xu L, editor. *International Symposium on Corrosion Control of Ships and Offshore Structures – CCSOS 2018*; Qingdao, China, 25.10-27.10.2018. Qingdao: State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, 2018.
- ... Alar V, Stojanović I, Židov B, Ivušić F. Corrosion resistance of high alloyed materials in 3.5% NaCl solution at elevated temperature. *International Journal of Electrochemical Science*. 2013;8(12):12476-12486.
- ... Alar V, Stojanović I, Židov B. Dependence of steel workpiece corrosion rate on the emulsion concentration for machining. *Materials Testing*. 2012;54:314-317.
- ... Alar V, Stojanović I, Židov B, Kapor F. Utjecaj emulzije na brzinu korozije čeličnog obratka. Pavlović M, Lačnjevac Č, editors. *Razmjena iskustava na području korozije, zaštite materijala i životne sredine – XIII YUCORR*; Tara, Srbija, 05.04-08.04.2011. Beograd: Savez inženjera Srbije za zaštitu materijala, 2011.

## 14 Curriculum vitae of the author

Bruno Židov was born in Čakovec in 1988. He graduated from high school of science and mathematics in Čakovec, and after his secondary education he enrolled in the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture of the University of Zagreb. He received the academic title of Master of Mechanical Engineering with honor in 2012. In 2016 he completed his postgraduate specialist study of MBA Energy Economics at the Faculty of Economics and Business, University of Rijeka.

Since 2012, he has been employed in the Department for Energy System Planning of the Energy Institute Hrvoje Požar. As a senior researcher, he has participated in the implementation of more than 50 projects in the role of key expert or team leader. He works with state administration and public authorities, non-governmental agencies, public and private companies in the field of development and implementation of low-carbon policies, energy system modelling, energy consumption forecasting and the use of alternative energy sources. He actively participates in the preparation and implementation of projects financed from various funds and programmes of the European Union.

Through international experience of working in the European Union, Southeast Europe, China and Georgia in cooperation with impactful institutions such as the European Commission, the United Nations Development Programme, the European Bank for Reconstruction and Development, the Energy Community and other donors, he has established outstanding international relationships.

His scientific research interests include the development of advanced technologies based on self-healing materials and different perspectives on the e-mobility power system integration. As an associate, he participated in the activities of an international scientific research project of interest to the governments of the Republic of Croatia and the People's Republic of China in the field of self-healing coatings development.

He is a member of the Electoral Commission for the bodies of the Croatian Energy Association.