

UNIVERZA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA MATEMATIKO IN FIZIKO
ODDELEK ZA FIZIKO
FIZIKALNA MERILNA TEHNIKA

Janez Bijec

SPREMLJANJE KOROZIJE JEKLA POD
ZAŠČITNIMI PREMAZI

Zaključna naloga

Mentor: Prof. dr. Žiga Šmit

Somentor: Dr. Bojan Zajec, univ. dipl. fiz.

Ljubljana, 2015

Izjava o avtorstvu zaključne naloge

Spodaj podpisani Janez Bijec, študent visokošolskega programa fizikalna merilna tehnika z vpisno številko 28031210, sem avtor zaključne naloge z naslovom Spremljanje korozije jekla pod različnimi zaščitnimi premazi.

Izjavljam da:

- Sem zaključno nalogo izdelal samostojno pod mentorstvom prof. dr. Žige Šmita in somentorstvom dr. Bojana Zajca, univ. dipl. fiz.,
- je elektronska oblika identična s tiskano obliko in
- Fakulteti za matematiko in fiziko Univerze v Ljubljani dovoljujem objavo svojega dela na spletnih straneh Repozitorija Univerze v Ljubljani.

Ljubljana, dne 22. 9. 2015

Podpis avtorja:

Povzetek

Zaključna naloga predstavlja proces korozije in merilne tehnike, s katerimi sem raziskoval korozijski proces na jeklenem senzorju, ki je bil premazan z različnimi zaščitnimi protikorozijskimi premazi, ki jih delimo na temeljne, vmesne in prekrivne. Temeljni premaz je bil vrste Epolor Special B, vmesni Epolor HB, prekrivni pa Bukolit Emajl HBB. Senzorji so bili izpostavljeni korozijsko agresivnemu okolju pršče slane komore pri temperaturi 40°C. V zaključni nalogi sem opisal metodo elektrokemijske impedančne spektroskopije ter metodi uporovnih senzorjev in elektrokemijskega šuma. Iz izmerjenih podatkov sem izračunal korozijsko hitrost, ki nam služi kot ocena uspešnosti zaščite premaza. Komentiral sem tudi napake in slabosti posameznih merilnih tehnik ter na kratko opisal Laboratorij za kovine, korozijo in protikorozijsko zaščito.

Ključne besede: korozija, elektrokemijska impedančna spektroskopija, metoda uporovnih senzorjev, elektrokemijski šum, korozijska hitrost

PACS: 82.45.Bb

Abstract

The objective of this work was to examine and present the characteristics of corrosion and corrosion protection of three different protective coatings on a steel sensor. We divided the coatings on basic, intermediate and overlaying. The type of basic coating was Epolor Special B, Epolor HB was the type of intermediate coating and the overlay coating was the Bukolit Emajl HBB type. Sensor was exposed to extremely corrosive environment of salt spray chamber at the temperature of 40°C. We examined the sensor with three different measurement techniques, electrochemical impedance spectroscopy, electrical resistance method and electrochemical noise. We also presented the principles and measuring procedures of the three techniques and compared them with each other. From the measured data, we calculated the corrosion rate, which we used to determine which coating offers the best corrosion protection.

Key words: corrosion, electrochemical impedance spectroscopy, electrical resistance method, electrochemical noise, corrosion rate

PACS: 82.45.Bb

Kazalo

1.0 Uvod.....	6
2.0 Splošno o koroziji	7
2.1 Korozija kot elektrokemijski proces	7
2.2 Vrste korozije.....	8
2.3 Protikorozijska zaščita	9
2.4 Korozijska hitrost.....	9
3.0 Opis merilnih metod za merjenje korozije	10
3.1 Elektrokemijska impedančna spektroskopija	10
3.2 Metoda uporovnih senzorjev	13
3.3 Elektrokemijski šum	15
4.0 Meritve	16
4.1 Priprava in izpostava senzorjev	16
4.2 Meritve elektrokemijske impedančne spektroskopije	17
4.3 Meritve na uporovnih senzorjih.....	18
4.3 Meritve elektrokemijskega šuma	19
5.0 Rezultati in analiza meritev	20
5.1 Rezultati meritev z elektrokemijsko impedančno spektroskopijo	20
5.2 Rezultati meritev na uporovnih senzorjih.....	24
5.2 Rezultati meritev elektrokemijskega šuma	28
6.0 Zaključek.....	33
7.0 Literatura	34

1.0 Uvod

Sodobno človeštvo si brez kovin in kovinskih materialov ne more predstavljati življenja. Korozija pa je degradacijski proces, ki ogroža trdnost in uporabnost kovinskih materialov. Večina ljudi si pod izrazom korozija verjetno predstavlja predvsem rjavenje in značilno rdečkasto barvo železa. Toda ta proces je naravnem okolju precej bolj razširjen in zaradi njega nastaja znatna gospodarska škoda na številnih področjih industrije, npr. v gradbeništvu, ladjarstvu, avtomobilski industriji in tudi v medicini. Še v 70-tih letih prejšnjega stoletja je korozija povzročila kar do 5 % bruto domačega proizvoda škode [1] in pa tudi smrtne žrtve, do katerih je prišlo zaradi porušitve mostov in cest ter drugih objektov, ki jih je povzročila korozija. Vse to pomeni, da ima človeštvo velik interes preučiti in ovrednotiti ta proces, da se lahko razvijejo učinkoviti zaščitni postopki in materiali že med zasnovo projektov, ter tudi izvedejo morebitne sanacije objektov (npr. jeklena armatura v betonu) v naravnem okolju, če jih je korozija že dodobra poškodovala.

Z znanostjo o koroziji sem se spoznaval poleti leta 2013 med obvezno delovno prakso, ki sem jo opravljal v Laboratoriju za kovine, korozijo in protikorozijsko zaščito, ki deluje v sklopu Zavoda za gradbeništvo Slovenije (ZAG). V laboratoriju preučujejo lastnosti kovin, različne oblike korozijskih procesov in njihovih lastnosti ter uspešnost vseh vrst protikorozijske zaščite. Za te namene uporabljajo vse sodobne merilne metode merjenja korozijskih procesov, nekaj merilnih tehnik pa so celo sami razvili in patentirali. Meritve izvajajo na dva načina, in sicer da preučevani sistem simulirajo in merijo v laboratoriju, ali pa da sistem postavijo v naravno okolje, kjer meritve ponavadi potekajo več časa, lahko tudi več let. Laboratorij ima tudi pooblastila za ocenjevanje varnosti in izdajo obratovalnih dovoljenj kovinskih gradbenih objektov (npr. žičnice na smučiščih), ali pa za ocenjevanje parametrov kovinskih industrijskih izdelkov in njihovo ustreznost.

V času dela v laboratoriju sem se priključil več vrstam raziskav, ki so že potekale, v tej zaključni nalogi pa bom opisal metode, meritve in potek raziskave, imenovane SMARTRAIL, katere cilj je bil raziskati uspešnost različnih zaščitnih premazov, ki bi v naravnem okolju železnic zaščitile jeklo pred vplivi korozijskih procesov, ali pa ga vsaj znatno upočasnile. Korozijski proces se zelo redko da v polnosti opisati in spoznati le z eno vrsto merilne tehnike, zato smo v sklopu raziskav premaze preverjali s tremi različnimi merilnimi tehnikami. Te merilne tehnike so: **elektrokemijska impedančna spektroskopija (EIS)**, **metoda uporovnih senzorjev (ER)** ter metoda **elektrokemijskega šuma (EN)**. Iz podatkov meritev bomo izračunali količino, ki ji rečemo korozijska hitrost (ang. corrosion rate) in s katero bomo ovrednotili zaščitno sposobnost premaza.

Elektrokemijska impedančna spektroskopija (EIS) je novejša merilna metoda, pri kateri sistem, ki ga opazujemo, vzbujamo z majhnimi sinusnimi napetostmi iz zunanega vira napetosti, pri čemer vnaprej izberemo frekvenčno območje. Merimo tokovni odziv materiala, iz katerega lahko določimo parametre korozijskega procesa. Slabost te merilne tehnike je, da včasih ne poznamo vseh korozijskih procesov vnaprej ter da lahko zunanji vir napetosti vpliva na proces, ki ga opazujemo, in ga zmoti.

Metoda uporovnih senzorjev (ER) temelji na merjenju spremembe upora uporovnega lističa, na katerem poteka korozijski proces. Uporovne senzorje vežemo v Wheatsonov mostiček ter jih vzbujamo z konstantnim enosmernim tokom ter merimo napetostni odziv takega sistema. Iz tega odziva lahko izračunamo izgubo materiala.

Elektrokemijski šum (EN) je prav tako ena od novejših merilnih tehnik, katere glavna značilnost je, da preiskovanega sistema ne vzbujamo z zunanjim električnim virom, ampak merimo zgolj zelo majhne spontane napetostne in tokovne fluktuacije med delovno in referenčnimi elektrodami.

2.0 Splošno o koroziji

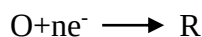
2.1 Korozija kot elektrokemijski proces

Korozijo v splošnem definiramo kot destruktiven napad na kovino, zaradi katerega ta izgublja svoje lastnosti. Kovine se v naravi pojavljajo v obliki sulfidov ali drugih spojin, čiste kovine pa so v naravi termodinamsko nestabilne in zato težijo nazaj k stabilnejšim spojinam. Korozija se začne, ko kovina pride v stik z elektrolitom (v naravi so to običajno vodne raztopine), kar povzroči, da zaradi različnih lastnosti posameznih delov kovine nastanejo mikrogalvanski členi. Proces je elektrokemijski in poteka po zakonitostih elektrokemijske kinetike. Med korodiranjem potekajo trije osnovni elektrokemijski procesi, ki so med seboj tesno povezani [2]. Ti procesi so:

Anodni proces predstavlja tvorbo pozitivno nabitih kovinskih kationov, ki se hidratizirajo v elektrolitu. Poteka torej proces oksidacije, ko kovina odda elektrone in se tako odtaplja. Tu poteka izguba materiala. Proces opiše enačba:

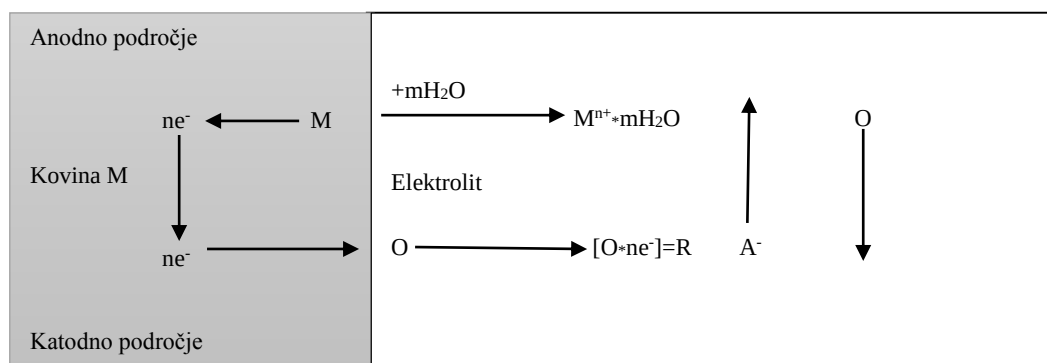


Katodni proces predstavlja sprejem elektronov s strani kationov ali drugih nevtrálnih molekul (depolarizatorjev-O), ki se depolarizirajo in tako tvorijo različne spojine. Poteka torej proces redukcije, ki ga z enačbo lahko zapišemo kot:



Transportni proces predstavlja gibanje kationov, anionov in drugih molekul k elektrodnim površinam ali stran od njih.

Navedeni korozijski procesi so primarni, sestavljeni pa so iz še več parcialnih anodnih in katodnih reakcij. Med korodiranjem potekajo tudi sekundarni korozijski procesi, ko korozijski produkti reagirajo med seboj. Med potekom korozije se ponavadi spremeni tudi kemijska sestava elektrolita, ki lahko proces še dodatno pospeši ali pa ga lahko tudi zaustavi.



Slika 1: Shema elektrokemijskega korozijskega procesa.

Če lahko zaustavimo kateregakoli od primarnih korozijskih procesov, bomo s tem zaustavili celoten korozijski proces.

2.2 Vrste korozije

Poznamo različne vrste korozije, ki jih ločimo v dve glavni veji, in sicer **navadno** ali **splošno korozijo** in pa **lokalno** korozijo [3]. Med merjenjem korozijskih procesov je koristno poznati vrsto korozije, ki nastane, da lahko pravilno interpretiramo rezultate merjenja.

O **navadni, splošni ali enakomerni koroziji** govorimo, ko proces zajame celotno površino kovine in ga zlahka opazimo tudi s prostim očesom. Izguba materiala v globino in termodinamska nestabilnost sta enakomerni po celotni površini. To vrsta korozije je najpogostejša, jo dobro poznamo in imamo na voljo veliko oblik protikorozijske zaščite.



Slika 2: Shematski prikaz enakomerne korozije.

Jamičasta korozija je lokaliziran tip korozije. Za to vrsto je značilno, da na površini kovine nastane več bolj ali manj globokih jamic. Te nastanejo, ko na določenem manjšem delu kovine zaradi poškodbe ali drugih razlogov popusti protikorozijska zaščita in se korozijski proces tam močno pospeši. Na tistem mestu se lokalno poveča tudi koncentracija korozijskih produktov, kar lahko proces še dodatno pospeši in nastanejo zelo globoke jamice, ki povzročijo pokanje materiala. Ta tip korozije je nevarnejši, saj so jamice na površini lahko težko opazne.



Slika 3: Shematski prikaz jamičaste korozije.

Pri **špranjski koroziji** je mehanizem podoben kot pri jamičasti koroziji. Nastane v špranji na stiku dveh površin (npr. vijaki, zakovice, podložke), kamor prodre elektrolit in začne proces. Nastanejo različno globoke jamice.



Slika 4: Shematski prikaz špranjske korozije.

Poznamo še več drugih vrst korozije, npr. **napetostno korozijsko pikanje**, ki nastane, ko je kovinska konstrukcija pod stalno mehansko obremenitvijo, zaradi česar nastanejo drobne razpoke. To je zelo zahrbtni tip korozije, ker ni mogoče napovedati, kje bo prišlo do razpok.

2.3 Protikorozijska zaščita

Ko je kovina korozijsko zaščiten, pomeni, da je v pasivnem stanju. Tako stanje, torej korozijsko odporno kovino, pa lahko dosežemo na več različnih načinov:

- pravilno načrtovanje, izbira in izdelava kovinskih objektov in materialov,
- izbira katodne ali anodne zaščite kovine,
- nadzor in preprečevanje dostopa korodirnega sredstva do kovine.

Če poznamo zunanje okolje, lahko že v fazi načrtovanja predvidimo kemijsko sestavo korodirnega sredstva, ki mu bodo izpostavljeni kovinski objekti ali izdelki. Tako lahko glede na te značilnosti zunanjega okolja izberemo material, ki bo pod temi okoliščinami v korozijsko pasivnem stanju. Npr. kovine z višjim elektrokemijskim potencialom od vodikovega v kislem okolju ne bodo reagirale. K zaščiti pomaga tudi izbira kovinske konstrukcije, saj uporaba gladkih ali poliranih kovin zmanjša površino, na kateri lahko poteka korozija.

Kot primer pasivne katodne zaščite poznamo načelo darujoče elektrode, ko na konstrukcijo, ki jo želimo zaščititi, dodamo manj žlahtno kovino, ki prevzame vlogo anode in se raztaplja, naša konstrukcija pa postane bolj katodna in je tako korozijsko zaščiten [4]. Na podoben način lahko korozijo upočasnimo ali zaustavimo tudi z zunanjim virom napetosti, ko kovini premaknemo potencial v katodno smer. Ta postopek imenujemo aktivna katodna zaščita.

Korozijski proces pa seveda lahko zaustavimo tudi z dejansko pregrado, ki korodirnemu sredstvu preprečuje dostop do kovine. Sem sodijo razne prevleke, barve, laki in premazi, ki se nanesejo na površino kovine. Velik del raziskav pa je posvečen tudi študiju inhibitorjev. To so snovi, ki tvorijo na površini kovine tanek zaščitni film in jo tako zaščitijo.

2.4 Korozijska hitrost

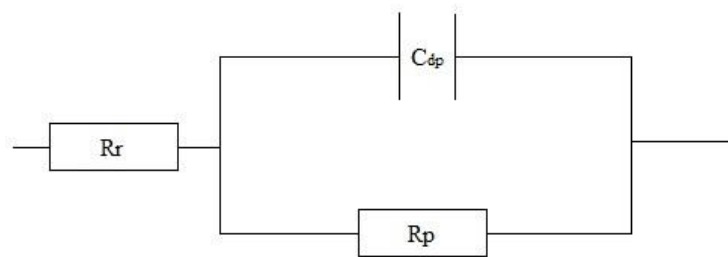
Korozijska hitrost v_{corr} (ang. corrosion rate) je definirana kot količina, ki nam poda učinek korozije na kovino v določeni časovni enoti. Glede na vrste korozije ali preiskovanega sistema uporabljamo dve obliki prikaza korozijske hitrosti [2]. Najpogosteje jo podajamo kot povečanje korozijske globine (ang. penetration rate) v enoti časa. Enota je $\mu\text{m}/\text{leto}$. Lahko pa jo podamo tudi kot maso kovine, ki se je spremenila v korozijske produkte na enoto površine v enoti časa v enotah $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{leto}$. Korozijska hitrost je količina, ki se lahko zelo hitro spreminja, zato največkrat govorimo o povprečni korozijski hitrosti. Pri večini metod za merjenje korozije ne moremo meriti korozijske hitrosti direktno, temveč jo moramo izračunati iz podatkov, ki jih merimo. Vrednost korozijske hitrosti lahko tudi variira glede na izbrano merilno tehniko.

3.0 Opis merilnih metod za merjenje korozije

V tem poglavju bom podrobneje opisal osnove delovanja in fizikalno ozadje treh merilnih metod, ki sem jih uporabil za študij korozije na jeklenem senzorju.

3.1 Elektrokemijska impedančna spektroskopija (EIS)

Elektrokemijska impedančna spektroskopija s kratico EIS spada med novejšie metode preiskovanja korozijskih sistemov, saj se je začela uveljavljati šele po letu 1980. Glavna ideja te merilne metode je, da preiskovan korozijski sistem vzbujamo s sinusno napetostjo majhnih amplitud, velikostnega reda nekaj mV. Pri tem merimo tokovni odziv korozijskega sistema v vnaprej izbranem frekvenčnem območju sinusnega nihanja napetosti. Ob tem predpostavimo, da bo izmerjeni odziv takšen, kot da bi elemente korozijskega sistema sestavili v nadomestni električni krog [5], [6]. Osnovno nadomestno električno vezje, ki opiše enostaven korozijski sistem, je prikazano na sliki 5.



Slika 5: Shema nadomestnega električnega vezja v enostavnem korozijskem sistemu.

Pri tem upor R_p predstavlja polarizacijsko upornost, C_{dp} predstavlja kapaciteto dvojne plasti, R_r pa predstavlja upornost raztopine. Taka nadomestna električna shema zadovoljivo opiše le enostaven korozijski sistem. Ko je korozijski proces še v zgodnji fazi ali zelo napredovalni fazi, moramo sestaviti drugačen model, kar pa je največkrat mogoče šele tedaj, ko imamo na razpolago izmerjene podatke. V našem primeru se lahko omejimo na enostaven korozijski sistem na sliki 5. Impedanca takega sistema je:

$$Z = R_r + \left(\frac{1}{R_p} + \frac{1}{Z_c} \right)^{-1} \quad (1)$$

$$Z = R_r + \left(\frac{1}{R_p} + i\omega C_{dp} \right)^{-1} \quad (2)$$

$$Z = R_r + \frac{R_p}{1 + \omega^2 C_{dp}^2 R_p^2} - \frac{i\omega C_{dp} R_p^2}{1 + \omega^2 C_{dp}^2 R_p^2} \quad (3)$$

Enačba (3) je kompleksna, tako da pri impedanci ločimo realni in imaginarni del:

$$Z = Z' + iZ'' \quad (4)$$

To pomeni, da lahko izmerjene podatke posredujemo na dva načina: ali z realnim in imaginarnim delom impedance ali pa z absolutno vrednostjo impedance in faznim kotom:

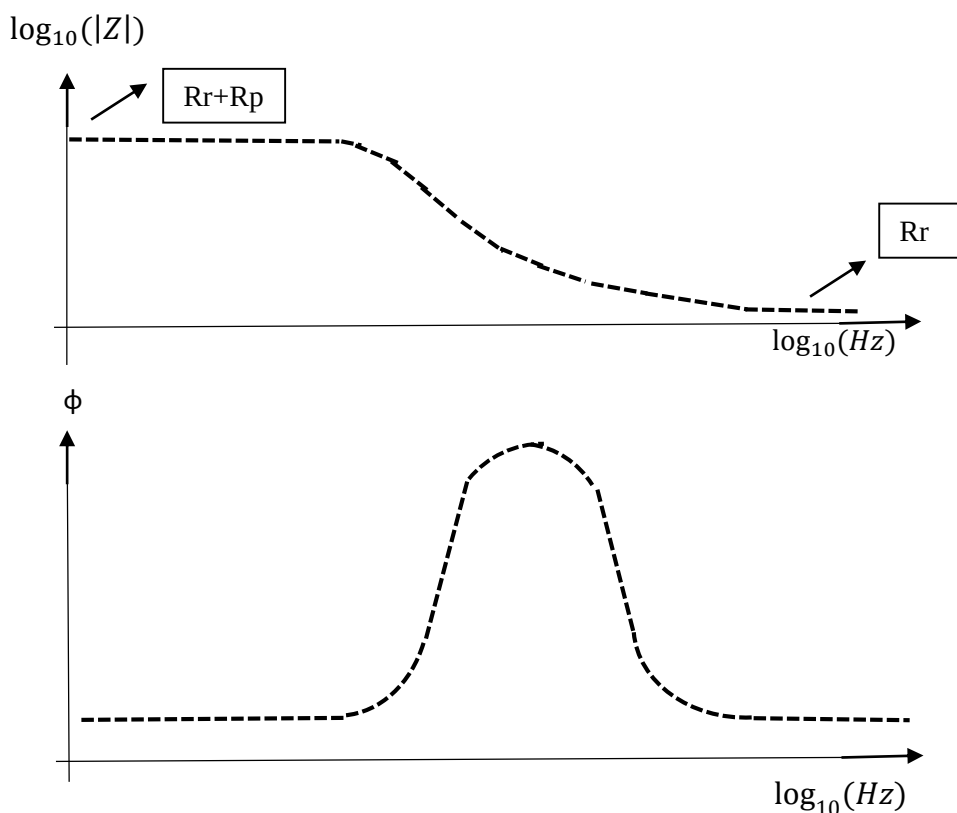
$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2 \quad (5)$$

$$\tan(\phi) = \frac{Z''}{Z'} \quad (6)$$

$$Z' = |Z| \cdot \cos(\phi) \quad (7)$$

$$Z'' = |Z| \cdot \sin(\phi) \quad (8)$$

Celoten izmerjeni impedančni spekter pa tudi lahko podamo na dva načina. Prvi je v obliki dvodelnega Bodejevega diagrama, kjer imamo na osi x desetiški logaritem frekvence $\log[\text{Hz}]$, na osi y pa desetiški logaritem absolutne vrednosti impedance. V drugem diagramu pa kot funkcijo frekvence na osi y podamo fazni kot.

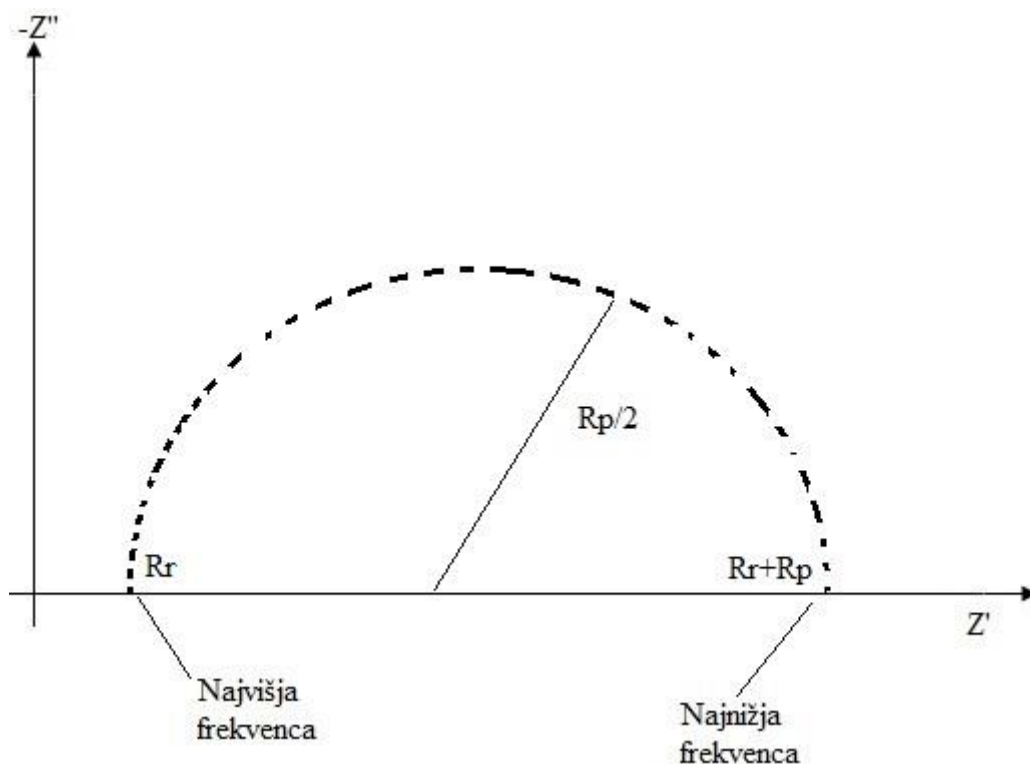


Slika 6: Shematski prikaz impedančnega spektra enostavnega korozijskega sistema v Bodejevem diagramu.

Iz Bodejevega diagrama lahko zelo enostavno odčitamo najvišjo impedanco sistema, v limiti ko gre ω proti nič. Dobimo jo tako, da pogledamo, kolikšna je ta vrednost pri najnižji frekvenci; večja ko je najvišja impedanca, bolj je sistem korozijsko obstojen.

Drugi način prikaza impedančnega spektra pa je v obliki Nyquistovega diagrama, kjer je na osi x velikost realnega dela impedance Z' (ali Z_{real}), na osi y pa velikost imaginarnega dela impedance sistema, ki pa je pogosto negativno število, zato jo včasih pomnožimo s številom

-1 (-Z'' ali -Z_{imag}).



Slika 7: Shematski prikaz impedančnega spektra enostavnega korozijskega sistema v Nyquistovem diagramu.

Iz Nyquistovega diagrama lahko odčitamo upornost raztopine R_r in polarizacijsko upornost R_p . Upornost raztopine je tista vrednost na osi Z' , kjer ima Z'' vrednost nič pri najvišji frekvenci, polarizacijsko upornost R_p pa dobimo tako, da od vrednosti na osi Z' pri najnižji frekvenci, kjer ima $-Z''$ spet vrednost nič, odštejemo vrednost upornosti raztopine R_r . Enostaven korozijski sistem v Nyquistovem diagramu predstavlja polkrog s polmerom $R_p/2$. Ko dobimo vrednost polarizacijske upornosti R_p , lahko izračunamo korozijsko hitrost po enačbi:

$$v_{kor} = \frac{A_m \cdot B}{n \cdot F \cdot \rho \cdot A \cdot R_p}, \quad (9)$$

kjer je A_m atomska masa kovine ali zlitine, B je Stearn-Gearyjev koeficient, ki za jeklo znaša približno 0,023 V, n je valenca elementa, ki pove, s koliko enovalentnimi atomi se lahko spaja ta element. Za jeklo je ta vrednost najpogostejše 2. F je Faradayeva konstanta ($F=9,65 \cdot 10^4$ As), ρ je gostota kovine ali zlitine, A je enota površine, R_p pa je polarizacijska upornost, ki jo dobimo iz merjenja. Enačbo (9) smo izpeljali iz povezave enačb za električni in masni tok [2].

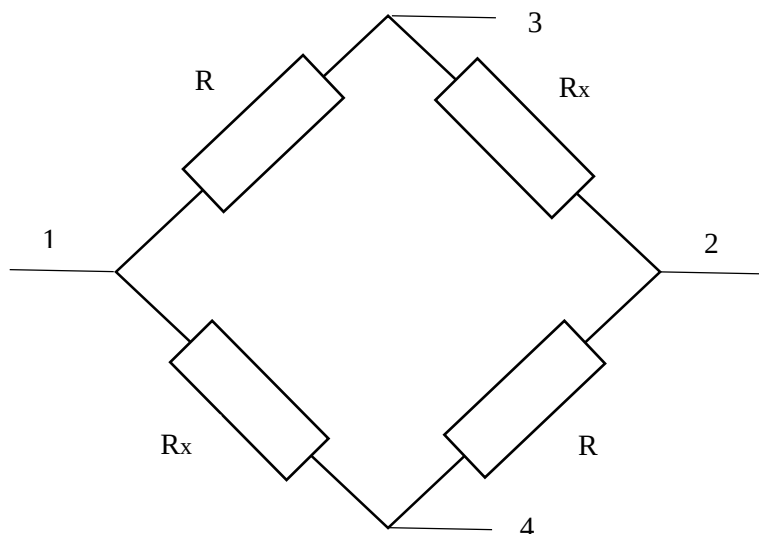
Prednost elektrokemijske impedančne spektroskopije je, da časovno ni zahtevna in lahko zelo hitro v uri ali dveh pridemo do ocene pomembnih parametrov korozijskega sistema, in sicer do korozijske hitrosti ali pa tudi do različnih parametrov transportnih procesov. Slabost pa je, da včasih z meritvijo zmotimo korozijski sistem, zaradi česar se posamezni procesi lahko pokrivajo in jih ne moremo jasno razločiti. Slabost je tudi, da metodo lahko izvajamo le v laboratoriju in ne v naravnem okolju.

3.2 Metoda uporovnih senzorjev(ER)

Uporovni senzor je naprava, sestavljena iz štirih čim bolj enakih električnih vodnikov. Upor električnega vodnika izračunamo po enačbi:

$$R = \frac{\zeta \cdot l}{S}, \quad (10)$$

kjer je ζ specifična upornost vodnika, l dolžina vodnika in S njegov presek. Ideja je, da dva taka električna vodnika izpostavimo korozijskemu procesu (delovna elektroda oznaka R_x), dva pa čim bolj korozijsko zaščitimo (referenčna elektroda oznaka R), vse štiri vodnike pa vežemo v Wheatsonov mostiček:



Slika 8: Shematski prikaz vezave štirih električnih vodnikov v uporovnem senzorju.

Tako konstruiran uporovni senzor napajamo s konstantnim enosmernim električnim tokom I in z voltmetrom izmerimo padec napetosti U med točkama 1 in 2 (slika 8) in padec napetosti ΔU med točkama 3 in 4. Obe napetosti podajata enačbi:

$$U = (R_x + R) \frac{I}{2} \quad (11)$$

$$\Delta U = (R_x - R) \frac{I}{2} \quad (12)$$

Vrednost U nam torej meri padec napetosti v celotnem vezju, vrednost ΔU pa nam pove razliko padca napetosti med korozijsko izpostavljenima in korozijsko zaščitjenima vodnikoma. Cilj je torej izmeriti spremembi obeh napetosti, ki nastaneta zaradi spremenjenega upora uporovnega senzorja. Upor celotnega uporovnega senzorja pa se spremeni, ker se zaradi korozije spremeni debelina in s tem presek S obeh izpostavljenih vodnikov. Želimo torej izpeljati enačbo, ki nam bo obe merjeni napetosti povezala z spremembo debeline senzorja [7]. Označimo spremembo upora ΔR :

$$\Delta R = R - R_x \quad (13)$$

in delimo enačbi 11 in 12. Dobimo:

$$\frac{\Delta U}{U} = \frac{\Delta R}{2R + \Delta R} \quad (14)$$

Da imamo manj pisanja, označimo še koeficient u :

$$u = \frac{\Delta U}{U} . \quad (15)$$

Spremembo upora tako izračunamo kot:

$$\Delta R = \frac{2u}{1-u} R . \quad (16)$$

Zanima nas sprememba preseka vodnika, zato upoštevamo še enačbo (10) pa dobimo:

$$R \frac{\Delta S}{S - \Delta S} = \frac{2u}{1-u} R . \quad (17)$$

Enačbo (17) preoblikujemo, da dobimo spremembo preseka vodnika kot funkcijo koeficienta u . Dobimo:

$$\begin{aligned} \Delta S = S \left(1 - \frac{\Delta R}{R + \Delta R} \right) &= S \left(1 - \frac{R}{R + \frac{2u}{1-u} R} \right) = S \left(1 - \frac{R}{R(1 + \frac{2u}{1+u})} \right) = \\ \Delta S &= S \left(\frac{2u}{1+u} \right) . \end{aligned} \quad (18)$$

Enačba (18) nam že povezuje obe merjeni napetosti in spremembo površine prereza vodnika, vendar nas zanima samo sprememba debeline vodnika, zato upoštevamo, da je senzor kovinski trak, za katerega velja:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta S}{S} . \quad (19)$$

Povežemo enačbi (18) in (19) pa dobimo iskano povezavo:

$$\Delta d = d \left(\frac{2u}{1+u} \right) . \quad (20)$$

Enačba (20) nam torej omogoča izračun spremembe debeline senzorja (Δd), pri tem smo naredili približek in privzeli, da je presek senzorja podolgovat pravokotnik, saj se nam enačbe tako precej poenostavijo. Pravilneje bi morali upoštevati, da ima presek senzorja obliko trapeza. Debelino senzorja d poznamo vnaprej. Korozijsko hitrost iz teh podatkov izračunamo kot:

$$v_{kor} = \frac{\Delta d}{\Delta t} , \quad (21)$$

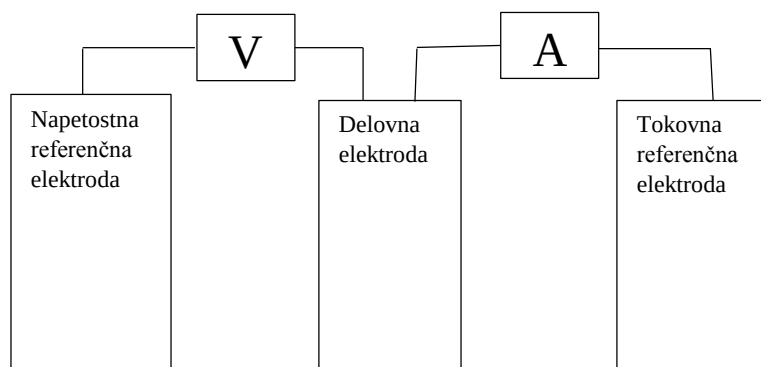
kjer je Δt čas izpostave od zadnje meritve. Čas Δt navadno še preračunamo, da za korozijsko hitrost dobimo prave enote $\mu\text{m}/\text{leto}$.

Prednost te metode je, da je uporovni senzor zelo priročne oblike in ga lahko vgradimo v zelo majhno špranjo, lahko v svež beton ali pa v že posušenega, prednost je tudi zelo lahek in izjemno hiter postopek merjenja, možen kjerkoli v naravi, da aparatur ni potrebno nositi iz

laboratorija. Obdelava podatkov tudi zahteva le nekaj spretnosti v programu Excel. Slabost te tehnike je, da ne moremo zagotoviti, da so vsi štirje vodniki povsem enaki, in pa dejstvo, da nam korodirno sredstvo lahko zelo hitro prodre tudi do korozijsko zaščitene vodnikov. Če se to zgodi, je senzor uničen in meritve nimajo več smisla. Metoda je tudi manj natančna kot nekatere druge, npr. elektrokemijska impedančna spektroskopija.

3.3 Elektrokemijski šum

Elektrokemijski šum (ECN) je prav tako ena izmed novejših metod za preiskovanje korozijskih sistemov. Njena glavna značilnost in prednost je, da sistema ne vzbujamo z zunanjim virom napetosti in ga tako ne motimo, temveč skušamo meriti spontano povzročene fluktuacije toka in napetosti v prostokorodirajočem sistemu. Hitrost in vrsta korozije imata odločilen vpliv na obliko teh fluktuacij, kar lahko zaznamo z meritvijo. Za merjenje potrebujemo tri elektrode, in sicer dve referenčni in eno delovno elektrodo. Med eno referenčno in delovno elektrodo merimo napetostne fluktuacije, med drugo referenčno in delovno elektrodo pa merimo tokovne fluktuacije. Ponavadi so vse tri elektrode enake.



Slika 9: Shematski prikaz merjenja elektrokemijskega šuma.

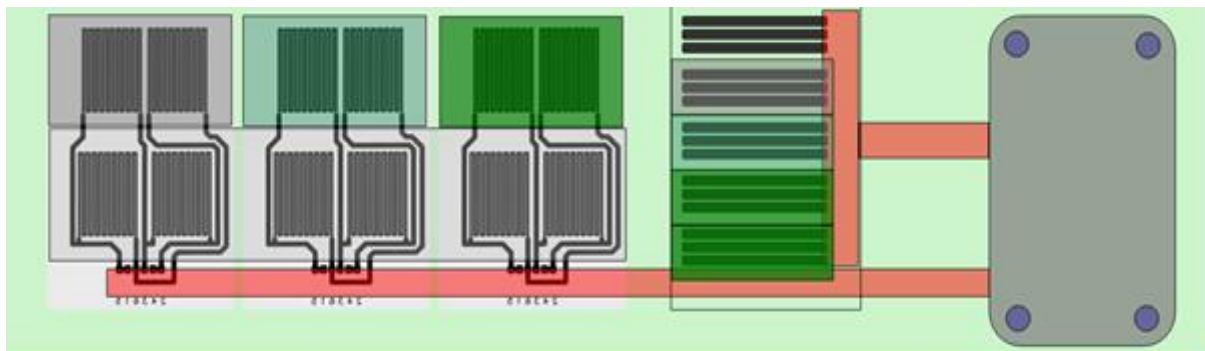
Težava te metode je, da še ni jasne matematične teorije, ki bi opisala izmerke, ki jih dobimo pri meritvi elektrokemijskega šuma, zato si lahko pomagamo le s splošnimi statističnimi metodami obdelave podatkov. Na ta način lahko iz podatkov izračunamo upor šuma R_n (ang. noise resistance), ki je definiran kot razmerje med standardno deviacijo napetosti in standardno deviacijo toka [6]. Upor šuma je količina, analogna polarizacijski upornosti R_p .

Prav tako je težava, da sta ponavadi izmerjena tok in napetost zelo majhna, napetost od mikro do nano voltov, tok pa od piko do mikro amperov, kar pomeni, da je meritev zelo občutljiva na kakršnekoli motnje iz okolice.

4.0 Meritve

4.1 Priprava in izpostava senzorjev

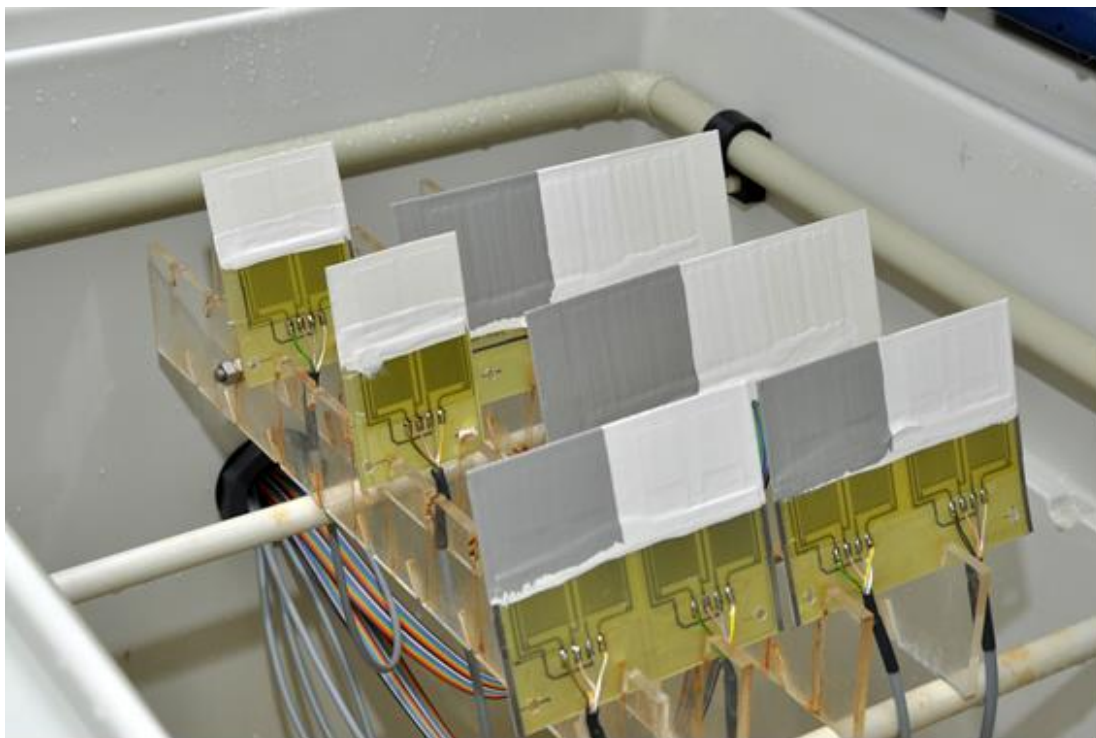
Za izvajanje preiskav smo pripravili dva tipa jeklenih senzorjev: enega s tri-elektrodno konfiguracijo, na katerem smo merili elektrokemijsko impedančno sprektroskopijo in elektrokemijski šum, drugi tip senzorja pa smo sestavili iz treh enakih uporovnih senzorjev.



Slika 10: Shematski prikaz senzorjev, na katerih smo izvajali meritve. Na levi so v vodoravni legi trije uporovni senzorji, na desni v navpični legi pa tri-elektrodni senzorji za merjenje EIS in ECN.

Senzorje smo protikorozijsko zaščitili s tremi različnimi premazi, ki jih bomo poimenovali temeljni (kratica T), vmesni (V) in prekrivni premaz (P). Temeljni premaz se imenuje Epolar special B in je dvokomponentni debeloslojni epoksidni premaz s cinkovim fosfatom, s katerim smo z debelino 80 mikronov premazali celotno izpostavljeno površino vseh senzorjev. Približno dve tretjini izpostavljene površine senzorjev smo v debelini 100 mikronov premazali še z vmesnim premazom Epolor HB, ki je prav tako dvokomponentni modificirani epoksi premaz. Tretji, prekrivni premaz, s katerim smo v debelini 60 mikronov premazali samo približno tretjino izpostavljene površine, pa je Bukolit emajl HBB, ki je debeloslojni poliuretanski pokrivni premaz. Tako smo dobili senzorje, ki so bili tretjino dolžine zaščiteni zgolj s temeljnim premazom debeline 80 μm , tretjino s temeljnim in vmesnim premazom debeline 180 μm , tretjino pa s temeljnim, vmesnim in prekrivnim premazom debeline 240 μm . V nadaljevanju bomo uporabljali samo izraze temeljni, vmesni in prekrivni premaz, kar pa bo za vmesni premaz v resnici pomenilo vsoto temeljnega in vmesnega premaza, za prekrivnega pa vsoto vseh treh premazov.

Senzorje smo po pripravi prenesli v slano komoro, kjer so bili 15. 4. 2013 izpostavljeni spreju pršee slane vode z masno koncentracijo NaCl 50 g/l in temperaturo 40 stopinj Celzija, s čimer smo skušali simulirati atmosferske pogoje ob morski obali.



Slika 11: Senzorji v slani komori z nanešenimi zaščitnimi premazi ob začetku izpostave.

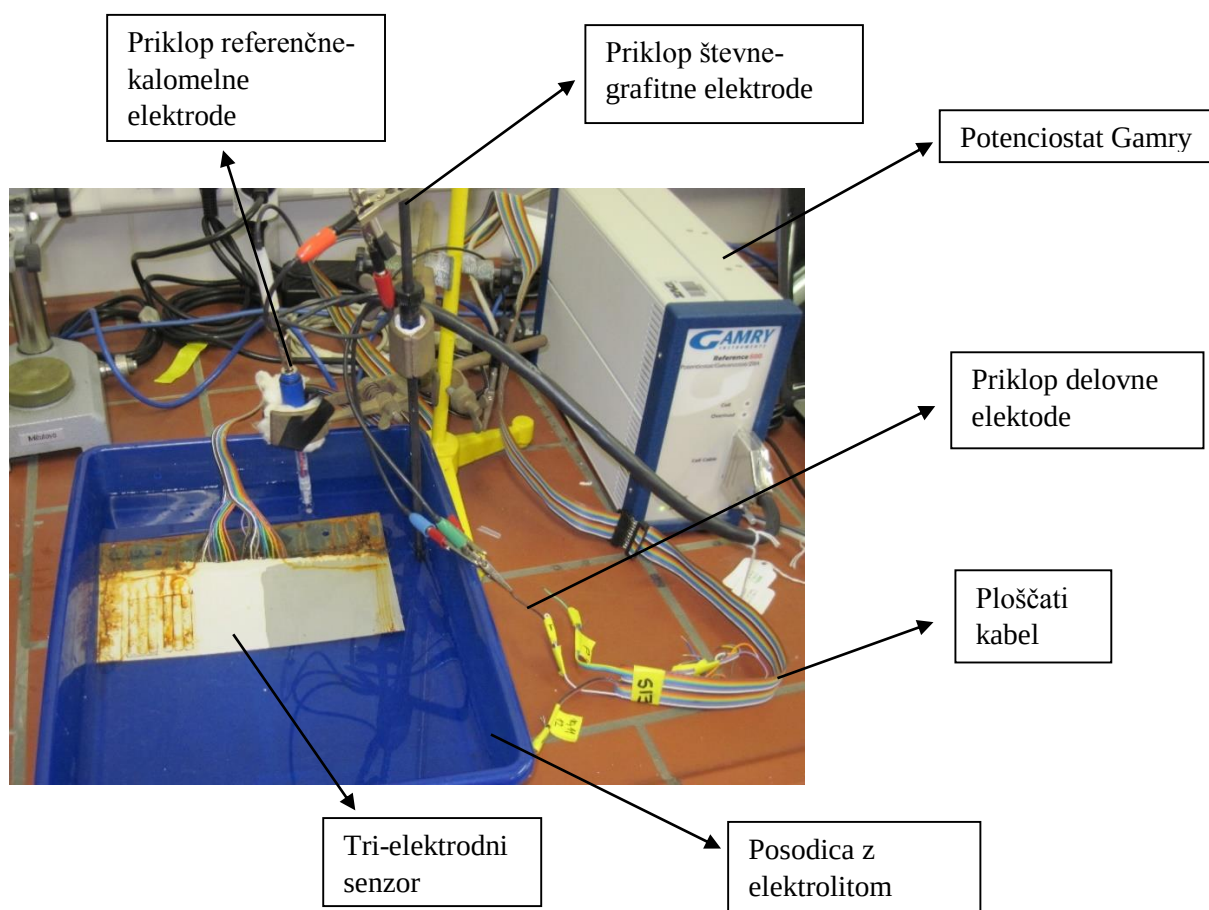
4.2 Meritve elektrokemijske impedančne spektroskopije

Meritve EIS smo lahko izvajali le v laboratoriju, zato smo morali proces v slani komori zaustaviti in senzor vzeti ven. Pripravili smo tri-elektrodno korozijsko celico. V plastično posodico smo nalili 0,1 molaro raztopino natrijevega klorida NaCl, ki nam je služil kot elektrolit. Vanj smo potopili senzor ter nanj priključili konektor, s katerim smo lahko izvajali meritve. V elektrolit smo namestili še standardno vodikovo ali kalomelno elektrodo in grafitno elektrodo. Prva je prevzela vlogo referenčne elektrode, druga vlogo števnice elektrode, obe pa smo povezali s konektorjem na senzorju. Vse skupaj smo priključili na potenciostat Gamry in v programski opremi Gamry Framework pred začetkom merjenja nastavili parametre meritve. Začetna frekvenca je znašala 100 MHz, končna frekvenca pa 10 mHz. Zaporedje frekvenc v tem intervalu podaja enačba:

$$\nu_n = \frac{\nu_0}{1,2576^n}, \quad (22)$$

kjer je ν_0 začetna frekvenca. Vse meritve so potekale pri vzbujevalni napetosti 20 mV (RMS-Root Mean Square). Površina delovne elektrode je bila 7 cm².

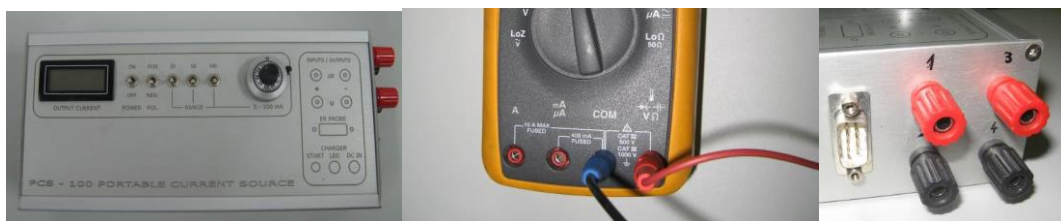
Potenciostat Gamry je povezan z računalnikom, tam pa programska oprema Gamry Framework vodi meritve v celoti avtomatizirano, sproti izrisuje Bodejev diagram, v datoteko pa zapisuje med drugim tudi vmesne vrednosti frekvenc ter realni in imaginarni del impedance. Ob koncu meritve smo v tabelo zapisali velikost najvišje impedance. Druge podatke pa smo obdelali kasneje s programsko opremo Microsoft Excel. V vsakem sklopu meritev smo postopek ponovili trikrat, za vsak premaz posebej. Pogostost meritev ni bila enakomerna, prvih nekaj dni smo merili pogosteje, kasneje pa navadno enkrat mesečno. Eno meritev smo izvedli tudi pred samo izpostavo.



Slika 12: Merjenje elektrokemijske impedančne spektroskopije.

4.3 Meritve na uporovnih senzorjih

Meritve na uporovnih senzorjih so zelo preproste in imajo dobro lastnost, da med meritvijo senzorjev ni potrebno vzeti iz slane komore in tako prekiniti izpostave. Vse, kar potrebujemo za meritve, so tri stvari: prenosni tokovni izvir (PTI), ki napaja senzor z enosmernim električnim tokom poljubne velikosti, voltmeter, ki ga priključimo na prenosni tokovni izvir in s katerim izmerimo obe napetosti U in ΔU , ter pisalo in tabelo, kamor sproti ročno vpisujemo rezultate.



Slika 13: Merilni inštrumenti za metodo uporovnih senzorjev.

Senzor smo preko konektorja priključili na prenosni tokovni izvir in nastavili enosmerni tok 50 mA, voltmeter pa najprej priključili med točkama 1-2 (glej sliko 13) na PTI in tako izmerili napetost U , nato pa še med točkama 3-4 in tako izmerili napetost ΔU . Vse skupaj smo ponovili še pri obratni smeri električnega toka. Tako smo dobili za vsak senzor in s tem premaz štiri podatke, ki smo jih zapisali ročno. Kasneje smo jih vnesli v program Microsoft Excel in jih tam obdelovali dalje. Meritve smo izvajali približno enako pogosto kot meritve EIS. Začetna

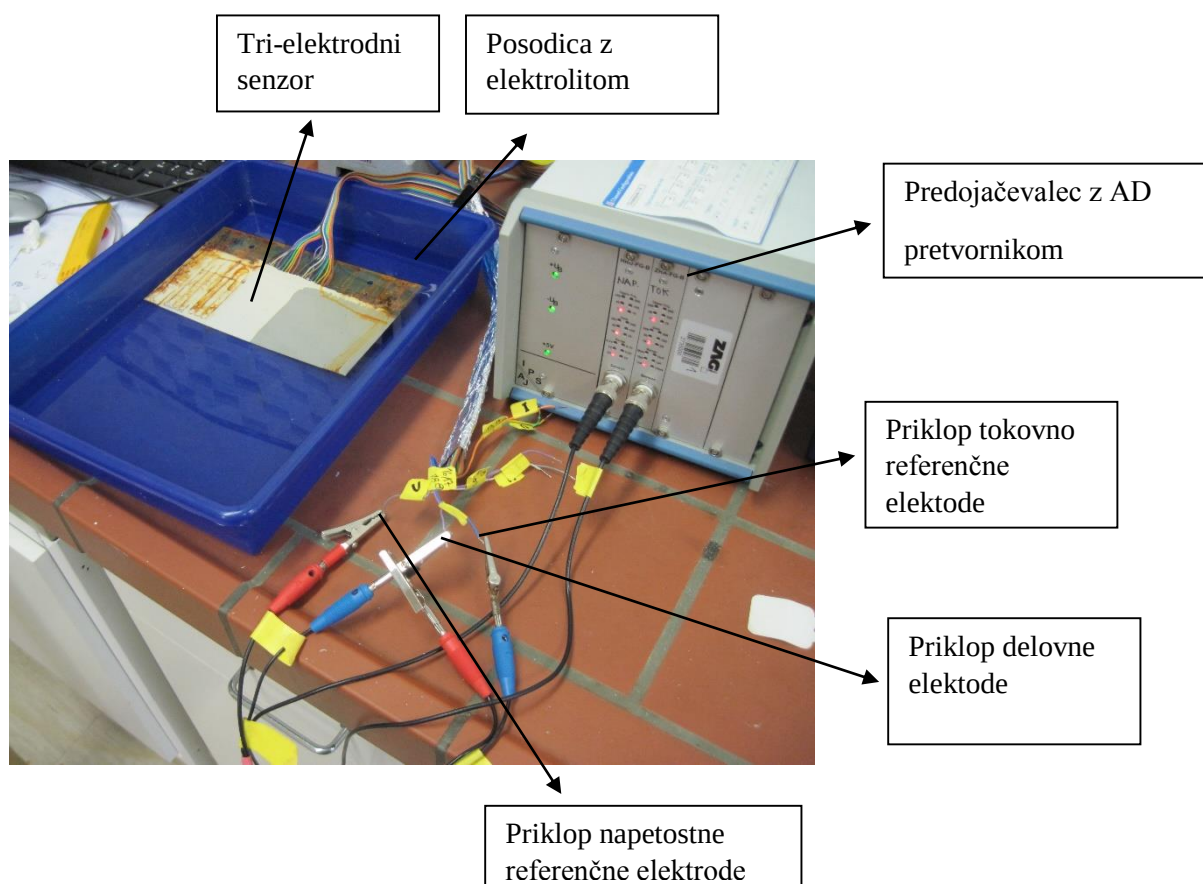
debelina senzorja je bila 240 μm . Čas meritve je izjemno hiter, saj vse podatke izmerimo v približno petnajstih minutah.

4.4 Meritve elektrokemijskega šuma

Za meritve elektrokemijskega šuma smo uporabili enako posodico, elektrolit in senzor kot pri meritvah elektrokemijske impedančne spektroskopije. Na senzor smo le priklopili drug konektor, ki je za vsak premaz omogočal tri kontakte, enega za delovno elektrodo in dva za referenčni elektrodi. To pomeni, da smo merili tokovne in napetostne fluktuacije med dvema paroma istih elektrod, izpostavljenih korozijskemu procesu. Senzor smo priključili na merilni sistem, sestavljen iz predojačevalca in analogno digitalnega pretvornika, ki je bil priključen na računalnik. Za meritve smo uporabljali programsko opremo ECNoise, kjer smo pred meritvijo nastavili čas meritve in merilni območji za tok in napetost ter ime datoteke, kjer so se shranjevali podatki. Najprej je bilo določeno, da bo meritev potekala deset minut za vsak premaz, a smo kasneje preizkusili tudi precej daljša časovna obdobja, tudi 24-urne meritve elektrokemijskega šuma.

Kasneje smo opazili, da na meritev zelo vplivajo zunanje motnje, zato smo pripravili še Faradayevo kletko in druge ukrepe, s katerimi smo skušali zmanjšati motnje. Vse meritve so potekale v prostokorodirajočem sistemu, brez vzbujanja z zunanjim virom napetosti.

Dobljene podatke smo obdelali v programski opremi Microsoft Excel, SigmaPlot in Matlab.



Slika 14: Merjenje elektrokemijskega šuma.

5.0 Rezultati in analiza meritev

5.1 Rezultati meritev z elektrokemijsko impedančno spektroskopijo

Iz rezultatov meritev z elektrokemijsko impedančno spektroskopijo, ki smo jih skušali izvajati pri čim bolj enakih pogojih, smo za vsak premaz posebej izračunali količine, iz katerih smo sklepali na hitrost korozije in s tem na kvaliteto zaščitnega premaza.

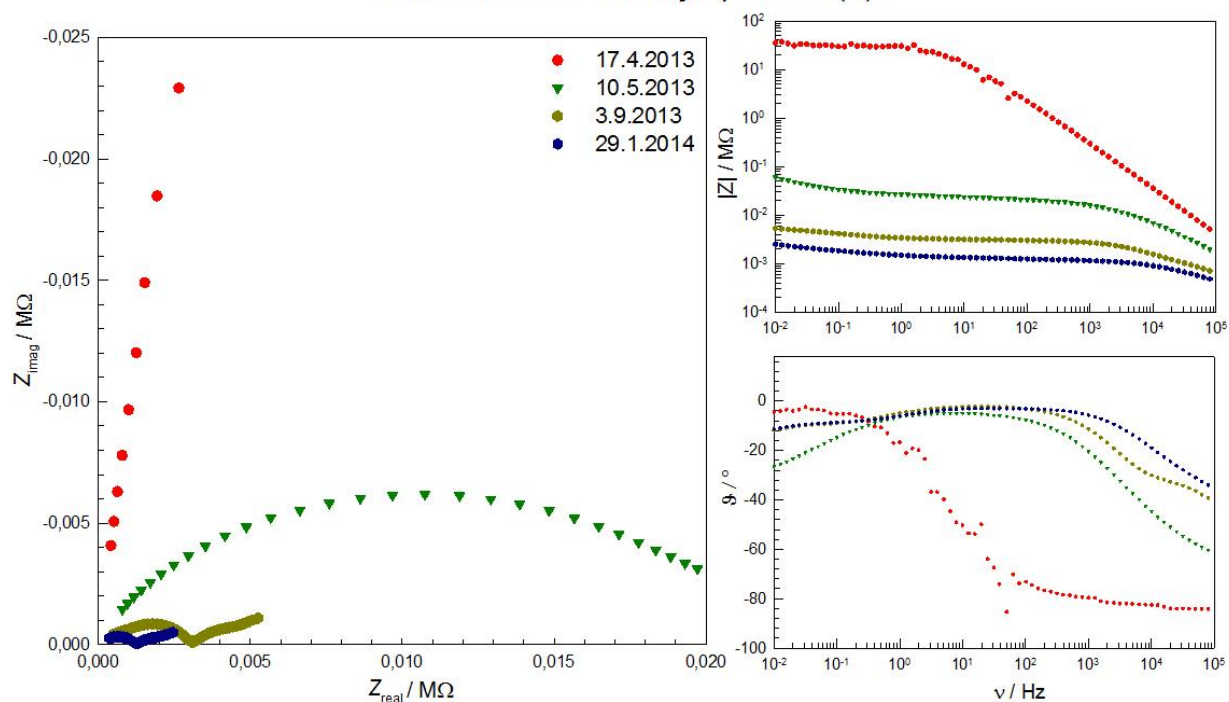
V spodnjih tabelah (1-3) je v prvem stolpcu naveden datum meritve, v drugem stolpcu število dni od izpostave senzorja v slani komori, v tretjem in četrtem sta navedeni maksimalna in minimalna frekvenca impedančnega spektra, v petem pa je navedena velikost najvišje impedance. V šestem stolpcu je navedena polarizacijska upornost R_p , ki smo jo izračunali tako, da smo od realnega dela impedance pri minimalni frekvenci odšteli vrednost realnega dela impedance pri maksimalni frekvenci. V sedmem stolpcu je navedena korozijska hitrost v_{corr} , ki smo jo izračunali po enačbi 9. Za izračun smo poleg že prej izračunane vrednosti R_p uporabili še vrednosti $A_m=55,85$ g, $B=0,023$ V, $F=9,65 \cdot 10^4$ As, $A=7$ cm² in $\rho=7,89$ g/cm³.

Za meritve po dveh dneh, enem mesecu, na polovici in ob zaključku merilnega obdobja, ki je trajalo 289 dni, smo za vsak premaz izrisali celotni impedančni spekter v obliki Bodejevega in Nyquistovega diagrama.

Datum	Št. dni	v_{max} [MHz]	v_{min} [mHz]	$ Z $ [Ω]	R_p [Ω]	v_{corr} [$\mu\text{m}/\text{leto}$]
10.04.2013	-5	100,0781	10,0011	$4,46 \cdot 10^9$	$4,31 \cdot 10^9$	/
17.04.2013	2	100,0781	10,0011	$3,51 \cdot 10^7$	$3,50 \cdot 10^7$	$1,09 \cdot 10^{-3} \pm 2,64 \cdot 10^{-5}$
19.04.2013	4	100,0781	10,0011	$1,82 \cdot 10^7$	$1,81 \cdot 10^7$	$2,10 \cdot 10^{-3} \pm 5,08 \cdot 10^{-5}$
22.04.2013	7	100,0781	10,0011	$7,52 \cdot 10^5$	$7,34 \cdot 10^5$	$5,19 \cdot 10^{-2} \pm 1,26 \cdot 10^{-3}$
25.04.2013	10	100,0781	10,0011	$2,12 \cdot 10^6$	$2,05 \cdot 10^6$	$1,86 \cdot 10^{-2} \pm 4,50 \cdot 10^{-4}$
10.05.2013	25	100,0781	10,0011	$5,95 \cdot 10^4$	$5,25 \cdot 10^4$	$7,25 \cdot 10^{-1} \pm 1,75 \cdot 10^{-2}$
04.06.2013	50	100,0781	10,0011	$2,21 \cdot 10^4$	$1,89 \cdot 10^4$	$2,01 \pm 4,86 \cdot 10^{-2}$
03.07.2013	79	100,0781	10,0011	$8,27 \cdot 10^3$	$7,11 \cdot 10^3$	$5,36 \pm 1,30 \cdot 10^{-1}$
31.07.2013	107	100,0781	10,0011	$6,41 \cdot 10^3$	$5,67 \cdot 10^3$	$6,72 \pm 1,63 \cdot 10^{-1}$
03.09.2013	141	100,0781	10,0011	$5,37 \cdot 10^3$	$4,76 \cdot 10^3$	$8,00 \pm 1,94 \cdot 10^{-1}$
04.10.2013	172	100,0781	10,0011	$1,14 \cdot 10^4$	$1,07 \cdot 10^4$	$3,56 \pm 8,62 \cdot 10^{-2}$
15.11.2013	214	100,0781	10,0011	$4,64 \cdot 10^3$	$4,03 \cdot 10^3$	$9,44 \pm 2,28 \cdot 10^{-1}$
13.12.2013	242	100,0781	10,0011	$5,13 \cdot 10^3$	$4,63 \cdot 10^3$	$8,23 \pm 1,99 \cdot 10^{-1}$
29.01.2014	289	100,0781	10,0011	$2,50 \cdot 10^3$	$2,09 \cdot 10^3$	$18,2 \pm 4,40 \cdot 10^{-1}$

Tabela 1: V tabeli so navedeni podatki in izračuni meritev elektrokemijske impedančne spektroskopije za temeljni premaz.

Slana komora - temeljni premaz (T)

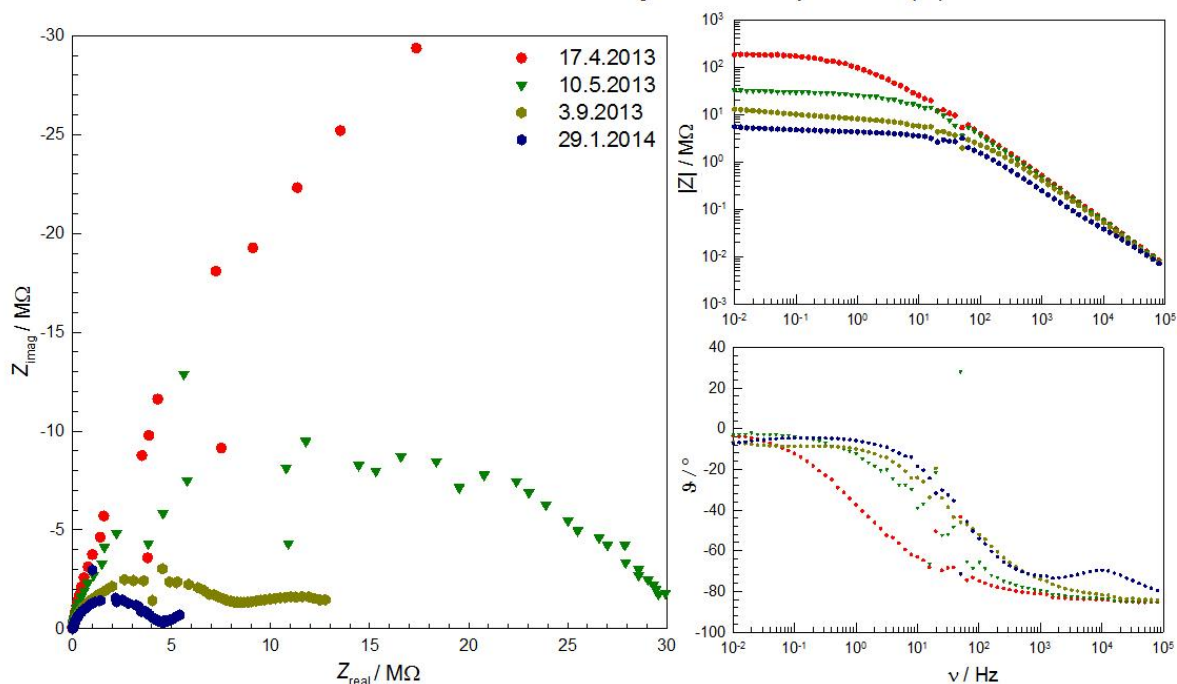


Slika 15: Impedančni spektri za izbrane meritve v Nyquistovem in Bodejevem diagramu za temeljni premaz.

Datum	Št. dni	$\nu_{\max}$ [MHz]	$\nu_{\min}$ [mHz]	$ Z $ [Ω]	R_p [Ω]	ν_{corr} [$\mu\text{m}/\text{leto}$]
10.04.2013	-5	100,0781	10,0011	$5,41 \cdot 10^9$	$5,29 \cdot 10^9$	/
17.04.2013	2	100,0781	10,0011	$1,83 \cdot 10^8$	$1,82 \cdot 10^8$	$2,09 \cdot 10^{-4} \pm 5,06 \cdot 10^{-6}$
19.04.2013	4	100,0781	10,0011	$1,19 \cdot 10^8$	$1,18 \cdot 10^8$	$3,22 \cdot 10^{-4} \pm 7,79 \cdot 10^{-6}$
22.04.2013	7	100,0781	10,0011	$9,04 \cdot 10^7$	$8,92 \cdot 10^7$	$4,27 \cdot 10^{-4} \pm 1,03 \cdot 10^{-5}$
25.04.2013	10	100,0781	10,0011	$7,15 \cdot 10^7$	$7,14 \cdot 10^7$	$5,34 \cdot 10^{-4} \pm 1,29 \cdot 10^{-5}$
10.05.2013	25	100,0781	10,0011	$3,26 \cdot 10^7$	$3,26 \cdot 10^7$	$1,17 \cdot 10^{-3} \pm 2,38 \cdot 10^{-5}$
04.06.2013	50	100,0781	10,0011	$2,18 \cdot 10^7$	$2,17 \cdot 10^7$	$1,75 \cdot 10^{-3} \pm 4,24 \cdot 10^{-5}$
03.07.2013	79	100,0781	10,0011	$1,53 \cdot 10^7$	$1,53 \cdot 10^7$	$2,49 \cdot 10^{-3} \pm 6,03 \cdot 10^{-5}$
31.07.2013	107	100,0781	10,0011	$3,47 \cdot 10^4$	$3,39 \cdot 10^4$	1,12
03.09.2013	141	100,0781	10,0011	$1,28 \cdot 10^7$	$1,28 \cdot 10^7$	$2,98 \cdot 10^{-3} \pm 7,21 \cdot 10^{-5}$
04.10.2013	172	100,0781	10,0011	$1,46 \cdot 10^7$	$1,46 \cdot 10^7$	$2,61 \cdot 10^{-3} \pm 6,32 \cdot 10^{-5}$
15.11.2013	214	100,0781	10,0011	$4,70 \cdot 10^6$	$4,66 \cdot 10^6$	$8,16 \cdot 10^{-3} \pm 1,97 \cdot 10^{-4}$
13.12.2013	242	100,0781	10,0011	$4,59 \cdot 10^6$	$4,41 \cdot 10^6$	$8,64 \cdot 10^{-3} \pm 2,09 \cdot 10^{-4}$
29.01.2013	289	100,0781	10,0011	$5,46 \cdot 10^6$	$5,42 \cdot 10^6$	$7,03 \cdot 10^{-3} \pm 1,70 \cdot 10^{-4}$

Tabela 2: V tabeli so navedeni podatki in izračuni meritev elektrokemijske impedančne spektroskopije za temeljni in vmesni premaz.

Slana komora - temeljni+vmesni premaz (V)



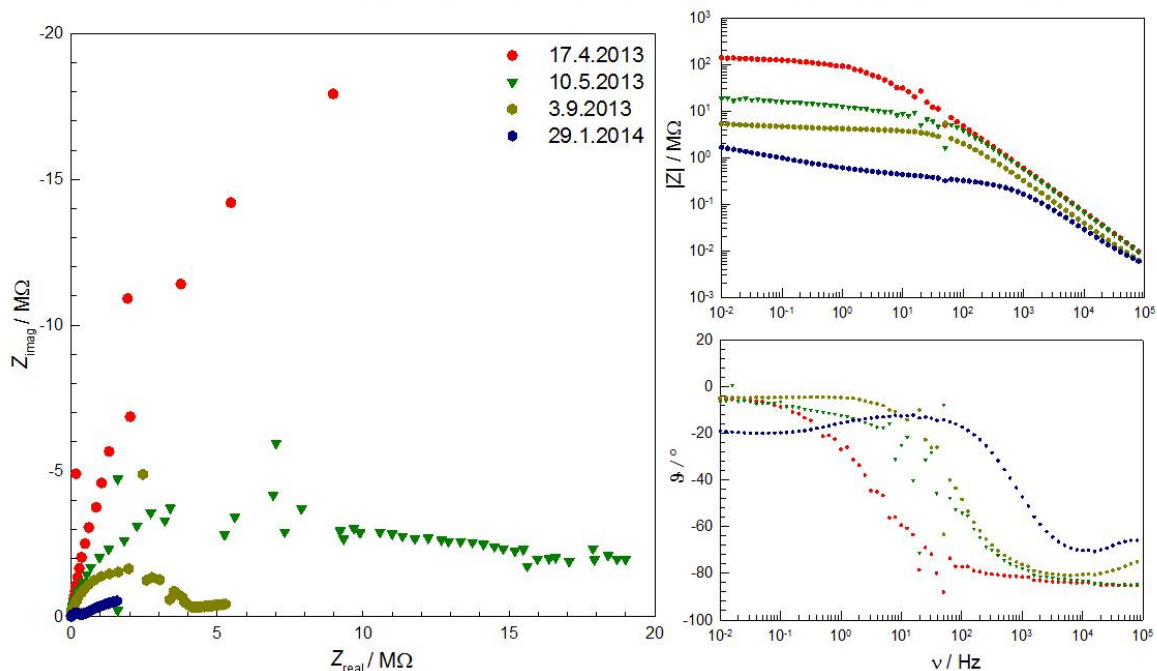
Slika 16: Impedančni spektri za izbrane meritve v Nyquistovem in Bodejevem diagramu za temeljni in vmesni premaz.

Datum	Št. dni	$\nu_{\max}$ [MHz]	$\nu_{\min}$ [mHz]	$ Z $ [Ω]	R_p [Ω]	ν_{corr} [$\mu\text{m}/\text{leto}$]
10.04.2013	-5	100,0781	10,0011	$3,25 \cdot 10^{10}$	$3,21 \cdot 10^{10}$	/
17.04.2013	2	100,0781	10,0011	$1,37 \cdot 10^8$	$1,37 \cdot 10^8$	$2,79 \cdot 10^{-4} \pm 6,75 \cdot 10^{-6}$
19.04.2013	4	100,0781	10,0011	$6,99 \cdot 10^7$	$6,94 \cdot 10^7$	$5,48 \cdot 10^{-4} \pm 1,33 \cdot 10^{-5}$
22.04.2013	7	100,0781	10,0011	$3,34 \cdot 10^7$	$3,30 \cdot 10^7$	$1,15 \cdot 10^{-3} \pm 2,78 \cdot 10^{-5}$
25.04.2013	10	100,0781	10,0011	$2,56 \cdot 10^7$	$2,53 \cdot 10^7$	$1,51 \cdot 10^{-3} \pm 3,65 \cdot 10^{-5}$
10.05.2013	25	100,0781	10,0011	$1,85 \cdot 10^7$	$1,84 \cdot 10^7$	$2,07 \cdot 10^{-3} \pm 5,01 \cdot 10^{-5}$
04.06.2013	50	100,0781	10,0011	$1,42 \cdot 10^7$	$1,41 \cdot 10^7$	$2,70 \cdot 10^{-3} \pm 6,53 \cdot 10^{-5}$
03.07.2013	79	100,0781	10,0011	$9,62 \cdot 10^6$	$9,57 \cdot 10^6$	$3,98 \cdot 10^{-3} \pm 9,63 \cdot 10^{-5}$
31.07.2013	107	100,0781	10,0011	$3,30 \cdot 10^4$	$3,25 \cdot 10^4$	1,17
03.09.2013	141	100,0781	10,0011	$5,30 \cdot 10^6$	$5,28 \cdot 10^6$	$7,21 \cdot 10^{-3} \pm 1,74 \cdot 10^{-4}$
04.10.2013	172	100,0781	10,0011	$6,45 \cdot 10^6$	$6,43 \cdot 10^6$	$5,92 \cdot 10^{-3} \pm 1,43 \cdot 10^{-4}$
15.11.2013	214	100,0781	10,0011	$1,28 \cdot 10^6$	$1,21 \cdot 10^6$	$3,15 \cdot 10^{-2} \pm 7,62 \cdot 10^{-4}$
13.12.2013	242	100,0781	10,0011	$1,82 \cdot 10^6$	$1,73 \cdot 10^6$	$2,20 \cdot 10^{-2} \pm 5,32 \cdot 10^{-4}$
29.01.2014	289	100,0781	10,0011	$1,66 \cdot 10^6$	$1,56 \cdot 10^6$	$2,43 \cdot 10^{-2} \pm 5,88 \cdot 10^{-4}$

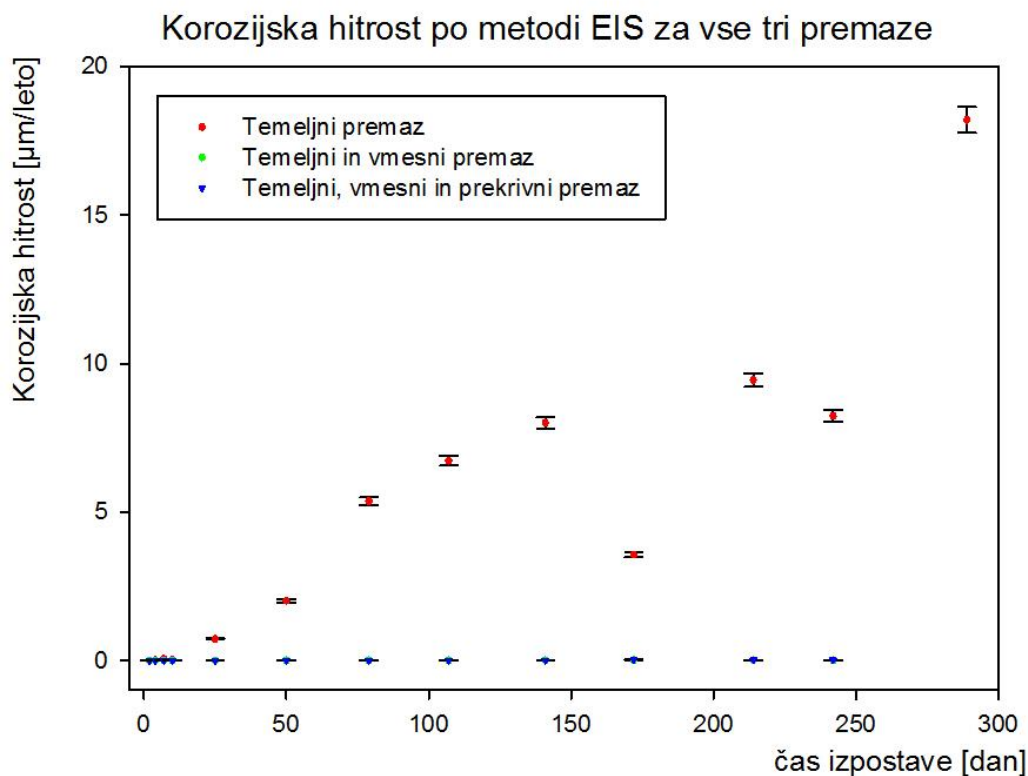
Tabela 3: V tabeli so navedeni podatki in izračuni meritev elektrokemijske impedančne spektroskopije za temeljni, vmesni in prekrivni premaz.

Pri vmesnem in prekrivnem premazu rezultati meritev z dne 31. 7. 2013 nekoliko odstopajo od splošnega trenda. Lahko je prišlo do slabega kontakta pri priklopu elektrod ali kake druge napake, zaradi katere meritev ne daje realne vrednosti.

Slana komora - temeljni+vmesni+prekrivni premaz (P)



Slika 17: Impedančni spektri za izbrane meritve v Nyquistovem in Bodejevem diagramu za temeljni, vmesni in prekrivni premaz.



Slika 18: Primerjava izračunanih korozijskih hitrosti s pripadajočimi napakami za vse tri premaze po metodi EIS.

Iz izračunov korozijskih hitrosti, meritev velikosti najvišje impedance in iz Nyquistovih in Bodejevih diagramov je jasno vidno, da samo temeljni premaz ne nudi zadovoljive protikorozijske zaščite, saj je že po enem mesecu izpostave degradacijski proces jasno zaznaven, korozijska hitrost pa samo še narašča. Iz Nyquistivega diagrama za temeljni premaz

opazimo še, da se v kasnejših fazah korozije pojavi nov proces pri nizkih frekvencah, ki zahteva modeliranje z drugačno nadomestno električno shemo. Jasno tudi opazimo, da se procesi lahko prekrivajo, zato so nekatere vrednosti iz nadomestne električne sheme težko določljive.

Vmesni in prekrivni premaz nudita precej boljšo protikorozijsko zaščito, bistvene razlike med njima pa ni zaznati, čeprav bi pri uporabi še tretjega prekrivnega premaza pričakovali boljšo zaščito. Korozijska hitrost je zelo majhna, vrednost najvišje impedance pa skozi celotno meritveno obdobje ostaja približno istega reda velikosti, oziroma je njen padec le postopen in počasen. Proces korozije senzorja se še ni pojavil, potreben bi bil precej daljši čas izpostave.

Negotovosti izračunanih korozijskih hitrosti smo določili tako, da smo sešteli relativno napako meritve polarizacijske upornosti R_p (podatek proizvajalca: 1 %) in relativno napako meritve površine delovne elektrode (1,42 %). Relativna napaka izračunov korozijske hitrosti je tako 2,42%.

5.2 Rezultati meritev na uporovnih senzorjih

V tabelah 4-9 so podane vse meritve, ki smo jih izvajali v merilnem obdobju na uporovnih senzorjih. Iz izmerjenih vrednosti padcev napetosti smo po enačbi (20) in (21) izračunali korozijsko hitrost in jo primerjali z vrednostmi, dobljenimi iz meritev elektrokemijske impedančne spektroskopije.

V tabelah 4, 6 in 8 je v prvem stolpcu podan datum meritve, v drugem število dni izpostave senzorja, v tretjem in četrtem stolpcu so podane meritve ΔU pri obeh smereh enosmernega toka. V četrtem in petem stolpcu sta podani meritvi U , spet pri obeh smereh enosmernega toka. V šestem stolpcu pa je izračunani koeficient u iz povprečja pri obeh napetostih.

V tabelah 5, 7 in 9 je v drugem stolpcu podana relativna, v tretjem pa dejanska sprememba debeline senzorja v μm . V četrtem stolpcu pa je podana sprememba debeline senzorja glede na prejšnjo meritev. V petem stolpcu je časovni interval med posameznimi meritvami, v šestem pa je podana korozijska hitrost.

Datum	Št. dni	$\Delta U^+[\text{mV}]$	$\Delta U^-[\text{mV}]$	$U^+[\text{mV}]$	$U^- [\text{mV}]$	$\Delta U/U$ (u)
08.04.2013	-7	2,516	2,422	29,183	29,095	0,085
15.04.2013	0	2,617	2,624	30,887	30,884	0,085
16.04.2013	1	2,609	2,631	30,852	30,874	0,085
17.04.2013	2	2,606	2,640	30,869	30,904	0,085
18.04.2013	3	2,601	2,648	30,864	30,910	0,085
19.04.2013	4	2,612	2,634	30,882	30,901	0,085
22.04.2013	7	2,639	2,602	30,870	30,832	0,085
25.04.2013	10	2,609	2,640	30,879	30,905	0,085
30.04.2013	15	2,621	2,628	30,894	30,905	0,085
10.05.2013	25	2,612	2,634	30,864	30,882	0,085
04.06.2013	50	2,613	2,646	30,870	30,905	0,085
02.07.2013	78	2,664	2,678	30,901	30,916	0,086
31.07.2013	107	2,730	2,742	31,087	31,099	0,088
03.09.2013	141	2,819	2,789	31,196	31,166	0,090
09.10.2013	177	2,995	2,883	31,180	31,150	0,094
13.11.2013	212	3,078	3,082	31,459	31,470	0,098
20.12.2013	249	3,222	3,212	31,620	31,617	0,102
23.01.2014	283	3,230	3,182	30,650	30,602	0,105

Tabela 4: Podatki meritev na uporovnih senzorjih za temeljni premaz.

Datum	$2 \cdot u / (1 + u)$	$\Delta d [\mu\text{m}]$	$\Delta d_n - \Delta d_{n-1} [\mu\text{m}]$	$\Delta t_n - \Delta t_{n-1} [\text{leto}]$	$v_{\text{corr}} [\mu\text{m}/\text{leto}]$
08.04.2013	0,156	37,493	-	-	-
15.04.2013	0,156	37,541	-	-	-
16.04.2013	0,156	37,559	0,019	0,0027	$6,78 \pm 1,29$
17.04.2013	0,157	37,573	0,013	0,0027	$4,82 \pm 0,92$
18.04.2013	0,157	37,592	0,019	0,0027	$6,99 \pm 1,33$
19.04.2013	0,157	37,567	-0,025	0,0027	$-9,01 \pm 1,72$
22.04.2013	0,157	37,579	0,012	0,0082	$1,50 \pm 0,12$
25.04.2013	0,157	37,586	0,007	0,0082	$0,84 \pm 0,07$
30.04.2013	0,157	37,578	-0,008	0,0137	$-0,61 \pm 0,03$
10.05.2013	0,157	37,588	0,010	0,0274	$0,36 \pm 0,01$
04.06.2013	0,157	37,657	0,069	0,0685	$1,01 \pm 0,03$
02.07.2013	0,159	38,180	0,523	0,0767	$6,82 \pm 0,19$
31.07.2013	0,162	38,821	0,641	0,0795	$8,06 \pm 0,22$
03.09.2013	0,165	39,603	0,782	0,0932	$8,40 \pm 0,23$
09.10.2013	0,172	41,365	1,762	0,0986	$17,86 \pm 0,48$
13.11.2013	0,178	42,797	1,432	0,0959	$14,93 \pm 0,40$
20.12.2013	0,185	44,327	1,530	0,1014	$15,10 \pm 0,40$
23.01.2014	0,190	45,486	1,159	0,0932	$12,43 \pm 0,33$

Tabela 5: Izračuni korozijske hitrosti in drugih količin iz meritev na uporovnih senzorjih za temeljni premaz.

Datum	Št. dni	$\Delta U+ [\text{mV}]$	$\Delta U- [\text{mV}]$	$U+ [\text{mV}]$	$U- [\text{mV}]$	$\Delta U/U (u)$
08.04.2013	-7	0,650	0,601	32,421	32,370	0,019
15.04.2013	0	0,634	0,617	34,245	34,225	0,018
16.04.2013	1	0,621	0,629	34,209	34,216	0,018
17.04.2013	2	0,612	0,644	34,222	34,252	0,018
18.04.2013	3	0,604	0,651	34,215	34,262	0,018
19.04.2013	4	0,620	0,638	34,231	34,249	0,018
22.04.2013	7	0,652	0,606	34,220	34,172	0,018
25.04.2013	10	0,619	0,643	34,228	34,250	0,018
30.04.2013	15	0,629	0,637	34,248	34,257	0,018
10.05.2013	25	0,630	0,644	34,227	34,240	0,019
04.06.2013	50	0,637	0,661	34,228	34,253	0,019
02.07.2013	78	0,646	0,664	34,217	34,237	0,019
31.07.2013	107	0,667	0,677	34,387	34,394	0,020
03.09.2013	141	0,703	0,675	34,450	34,407	0,020
09.10.2013	177	0,729	0,683	34,359	34,307	0,021
13.11.2013	212	0,712	0,722	34,478	34,493	0,021
20.12.2013	249	0,723	0,729	34,526	34,540	0,021
23.01.2014	283	0,729	0,679	33,396	33,347	0,021

Tabela 6: Podatki meritev na uporovnih senzorjih za temeljni in vmesni premaz.

Datum	$2 \cdot u / (1 + u)$	$\Delta d [\mu\text{m}]$	$\Delta d_n - \Delta d_{n-1} [\mu\text{m}]$	$\Delta t_n - \Delta t_{n-1} [\text{leto}]$	$v_{\text{corr}} [\mu\text{m}/\text{leto}]$
08.04.2013	0,038	9,09	-	-	-
15.04.2013	0,036	8,61	-	-	-
16.04.2013	0,036	8,61	-0,480	0,0027	$-0,43 \pm 0,08$
17.04.2013	0,036	8,65	-0,001	0,0027	$12,56 \pm 2,40$
18.04.2013	0,036	8,64	0,034	0,0027	$-2,65 \pm 0,51$
19.04.2013	0,036	8,66	-0,007	0,0027	$7,33 \pm 1,40$
22.04.2013	0,036	8,67	0,020	0,0082	$1,31 \pm 0,10$
25.04.2013	0,036	8,69	0,011	0,0082	$2,01 \pm 0,16$
30.04.2013	0,036	8,71	0,017	0,0137	$1,73 \pm 0,10$
10.05.2013	0,037	8,77	0,024	0,0274	$2,15 \pm 0,08$
04.06.2013	0,037	8,93	0,059	0,0685	$2,34 \pm 0,07$
02.07.2013	0,038	9,01	0,160	0,0767	$1,10 \pm 0,03$
31.07.2013	0,038	9,20	0,085	0,0795	$2,35 \pm 0,07$
03.09.2013	0,039	9,42	0,186	0,0932	$2,34 \pm 0,06$
09.10.2013	0,040	9,67	0,218	0,0986	$2,57 \pm 0,07$
13.11.2013	0,041	9,78	0,254	0,0959	$1,10 \pm 0,03$
20.12.2013	0,041	9,88	0,105	0,1014	$1,05 \pm 0,03$
23.01.2014	0,041	9,92	0,107	0,0932	$0,36 \pm 0,01$

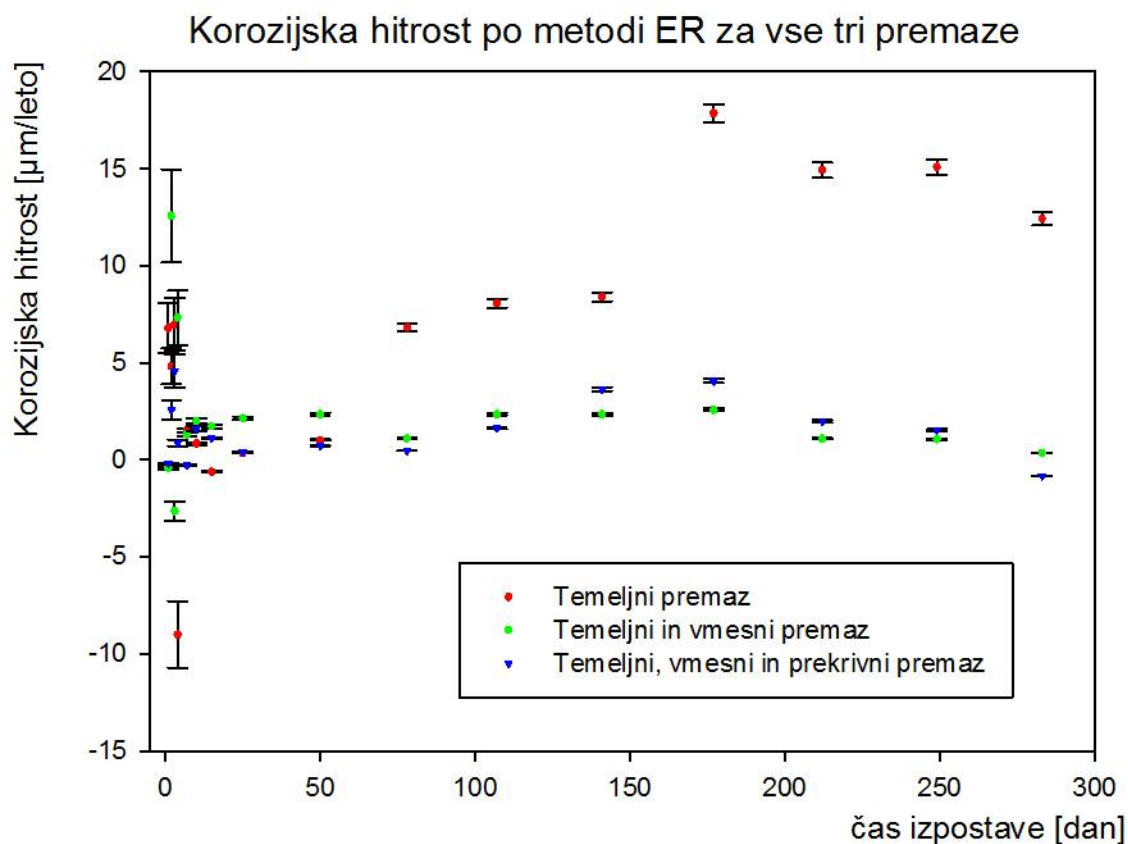
Tabela 7: Izračuni korozijskih hitrosti in drugih količin iz meritev na uporovnih senzorjih za temeljni in vmesni premaz.

Datum	Št. dni	$\Delta U+ [\text{mV}]$	$\Delta U- [\text{mV}]$	$U+ [\text{mV}]$	$U- [\text{mV}]$	$\Delta U/U (u)$
08.04.2013	-7	1,348	1,300	27,200	27,163	0,049
15.04.2013	0	1,390	1,361	28,712	28,680	0,048
16.04.2013	1	1,375	1,374	28,678	28,674	0,048
17.04.2013	2	1,361	1,391	28,683	28,712	0,048
18.04.2013	3	1,356	1,398	28,680	28,722	0,048
19.04.2013	4	1,369	1,385	28,690	28,706	0,048
22.04.2013	7	1,402	1,348	28,688	28,630	0,048
25.04.2013	10	1,370	1,385	28,686	28,701	0,048
30.04.2013	15	1,382	1,376	28,700	28,708	0,048
10.05.2013	25	1,375	1,383	28,685	28,693	0,048
04.06.2013	50	1,373	1,392	28,685	28,703	0,048
02.07.2013	78	1,372	1,395	28,655	28,677	0,048
31.07.2013	107	1,396	1,401	28,799	28,801	0,049
03.09.2013	141	1,436	1,409	28,847	28,817	0,049
09.10.2013	177	1,465	1,425	28,782	28,722	0,050
13.11.2013	212	1,460	1,469	28,880	28,898	0,051
20.12.2013	249	1,477	1,477	28,930	28,932	0,051
23.01.2014	283	1,447	1,397	27,975	27,927	0,051

Tabela 8: Podatki meritev na uporovnih senzorjih za temeljni, vmesni in prekrivni premaz.

Datum	$2 \cdot u / (1 + u)$	$\Delta d [\mu\text{m}]$	$\Delta d_n - \Delta d_{n-1} [\mu\text{m}]$	$\Delta t_n - \Delta t_{n-1} [\text{leto}]$	$v_{\text{corr}} [\mu\text{m}/\text{leto}]$
08.04.2013	0,038	22,29	-	-	-
15.04.2013	0,036	21,96	-	-	-
16.04.2013	0,036	21,96	-0,001	0,0027	$-0,19 \pm 0,04$
17.04.2013	0,036	21,96	0,007	0,0027	$2,57 \pm 0,49$
18.04.2013	0,036	21,97	0,013	0,0027	$4,58 \pm 0,88$
19.04.2013	0,036	21,98	0,002	0,0027	$0,87 \pm 0,01$
22.04.2013	0,036	21,97	-0,002	0,0082	$-0,28 \pm 0,17$
25.04.2013	0,036	21,99	0,013	0,0082	$1,61 \pm 0,02$
30.04.2013	0,036	22,00	0,015	0,0137	$1,11 \pm 0,13$
10.05.2013	0,037	22,01	0,011	0,0274	$0,40 \pm 0,06$
04.06.2013	0,037	22,06	0,050	0,0685	$0,72 \pm 0,02$
02.07.2013	0,038	22,10	0,036	0,0767	$0,47 \pm 0,02$
31.07.2013	0,038	22,23	0,129	0,0795	$1,63 \pm 0,01$
03.09.2013	0,039	22,57	0,340	0,0932	$3,65 \pm 0,05$
09.10.2013	0,040	22,97	0,400	0,0986	$4,06 \pm 0,10$
13.11.2013	0,041	23,16	0,190	0,0959	$1,98 \pm 0,11$
20.12.2013	0,041	23,31	0,156	0,1014	$1,54 \pm 0,04$
23.01.2014	0,041	23,24	-0,078	0,0932	$-0,83 \pm 0,02$

Tabela 9 : Izračuni korozijske hitrosti in drugih količin iz meritev na uporovnih senzorjih za temeljni, vmesni in prekrivni premaz.



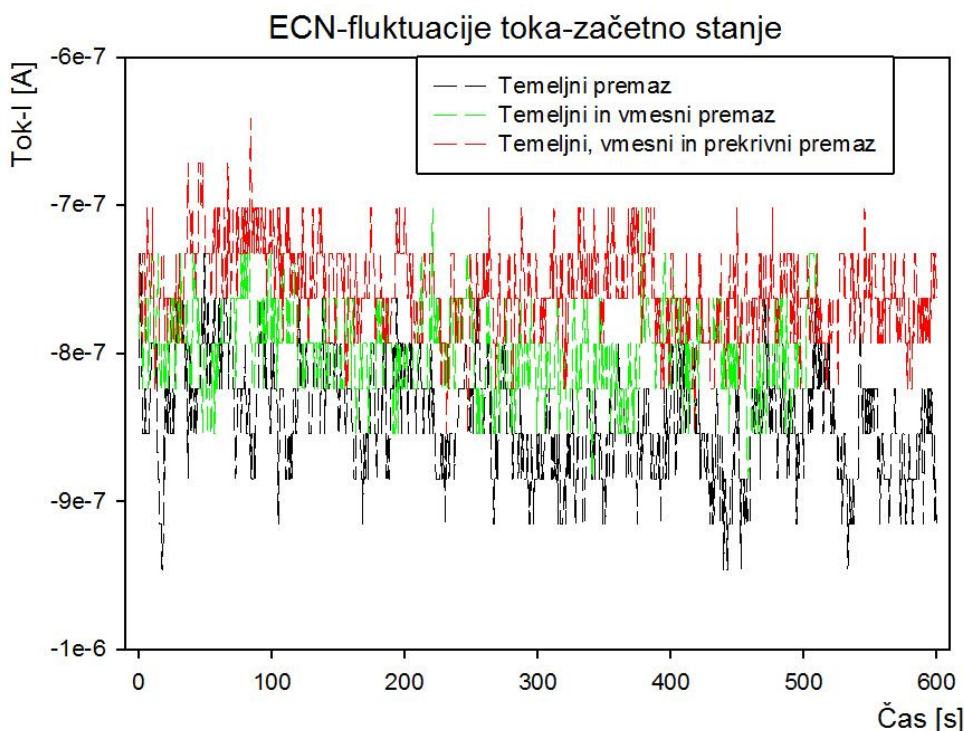
Slika 19: Primerjava izračunanih korozijskih hitrosti s pripadajočimi napakami za vse tri premaze po metodi ER.

Rezultati potrjujejo ugotovitve, ki smo jih dobili iz analize meritev elektrokemijske impedančne spektroskopije. Korozija senzorja, premazanega zgolj s temeljnim premazom, se jasno pokaže v izračunani korozijski hitrosti, katere velikostni red je v napredovalni fazi primeljav s tistim, izmerjenim z metodo EIS. Koeficient u pri temeljnem premazu tudi narašča hitreje kot pri drugih dveh premazih, kjer meritve ne kažejo, da bi prišlo do korozijskega procesa.

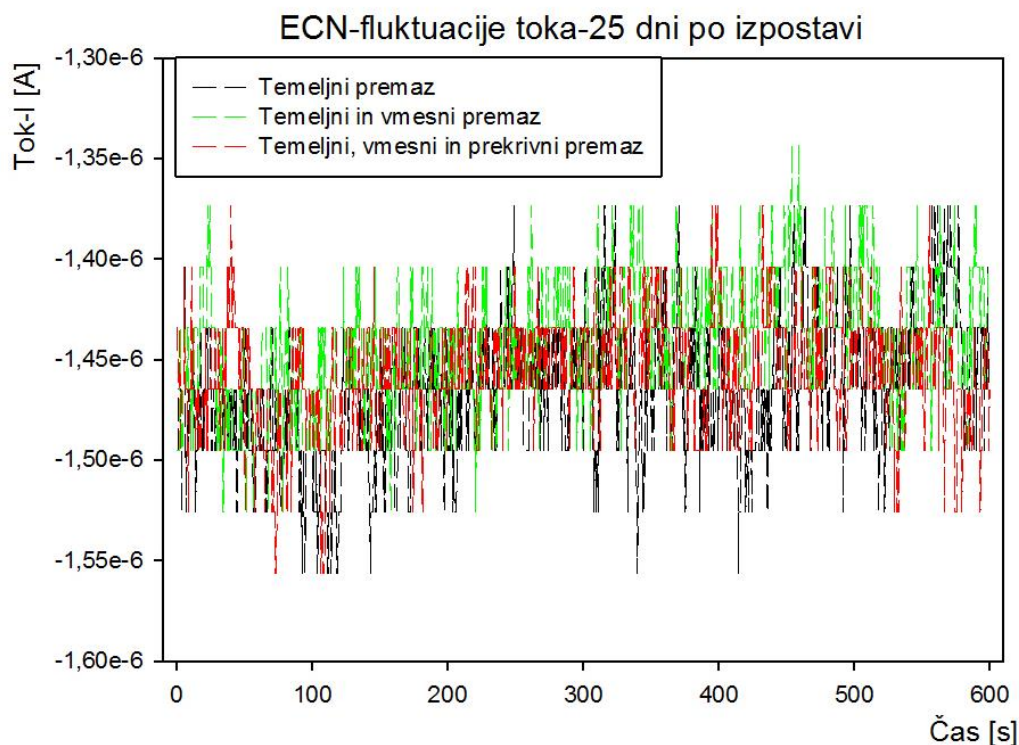
Negotovosti korozijskih hitrosti smo določili tako, da smo sešteli relativni napaki obeh merjenih napetosti U in ΔU (podatek proizvajalca: 1,3 %) ter relativno napako, s katero smo določili čas med posameznimi meritvami, saj nismo merili vedno ob istem dnevnem času. To napako smo ocenili kot ± 4 ure, zato je skupna relativna napaka korozijskih hitrosti, izračunanih za prvih nekaj dni po izpostavi, zelo velika. Kasneje, ko je čas med posameznimi meritvami naraščal, pada tudi skupna relativna napaka izračunanih korozijskih hitrosti oziroma se ustali pri natančnosti voltmetra. Z natančnostjo voltmetra smo tudi omejeni pri zaznavanju zelo majhnih sprememb debeline senzorja, zato tudi ne moremo meriti zelo majhnih korozijskih hitrosti. Zelo velik vpliv imajo tudi slučajne napake zaradi lezenja voltmetra in morebitne napake pri ročnem vpisovanju v tabelo, zaradi česar se pojavijo tudi negativne korozijske hitrosti. Napako bi zmanjšali, če bi vsako merjeno napetost izmerili večkrat in napako določili še iz statističnih metod.

5.3 Rezultati meritev elektrokemijskega šuma

Med merjenjem elektrokemijskega šuma se nam je pojavilo več težav, nekatere med njimi smo odkrili šele med analizo rezultatov. Značilnost te metode je, da za podlago nima jasnega matematičnega modela, zato lahko na korozijske procese sklepamo le iz oblike grafov in uporabimo statistične metode. V tem poglavju podajamo nekaj grafov iz meritev fluktuacij toka in napetosti, posnetih ob različnih časih od izpostave senzorja za vse tri premaze, in jih primerjamo med seboj. Iz izmerjenih tokov in napetosti smo izračunali upor šuma R_n , ki je analogna količina polarizacijski upornosti. Pričakujemo, da bo upor šuma večji za vmesni in prekrivni premaz.

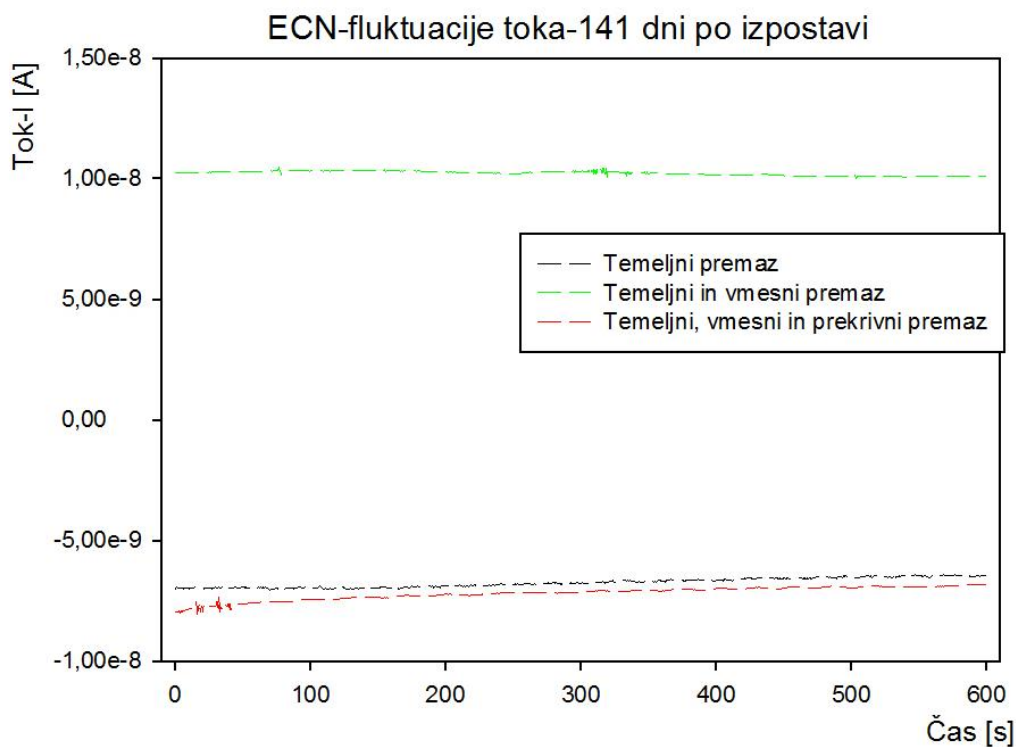


Slika 20: Fluktuacije električnega toka za vse tri premaze pred izpostavo. Meritve so potekale 10. 4. 2013.

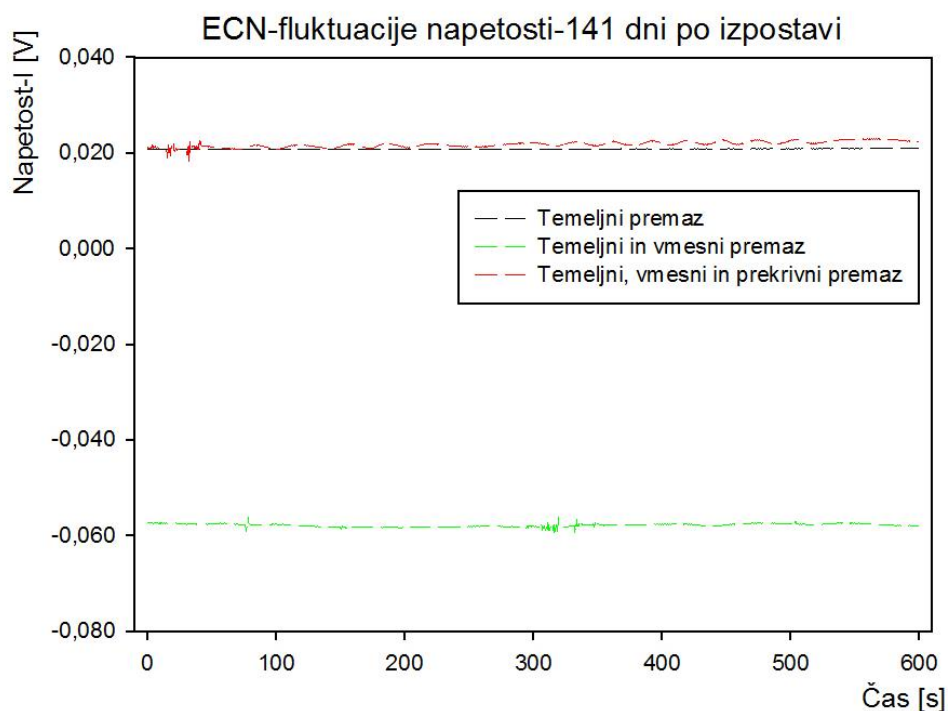


Slika 21: Fluktuacije električnega toka za vse tri premaze 25 dni po izpostavi. Meritve so potekale 10. 5. 2013.

Za prva dva datuma lahko podamo samo fluktuacije toka, saj smo kasneje ugotovili, da fluktuacij napetosti nismo merili pravilno, ker celoten tokokrog ni bil sklenjen in priključen na ADC, tako da se je merjena napetost spreminjala povsem po svoje. To težavo smo odpravili šele po treh mesecih. Tako tudi ne moremo izračunati upora šuma.

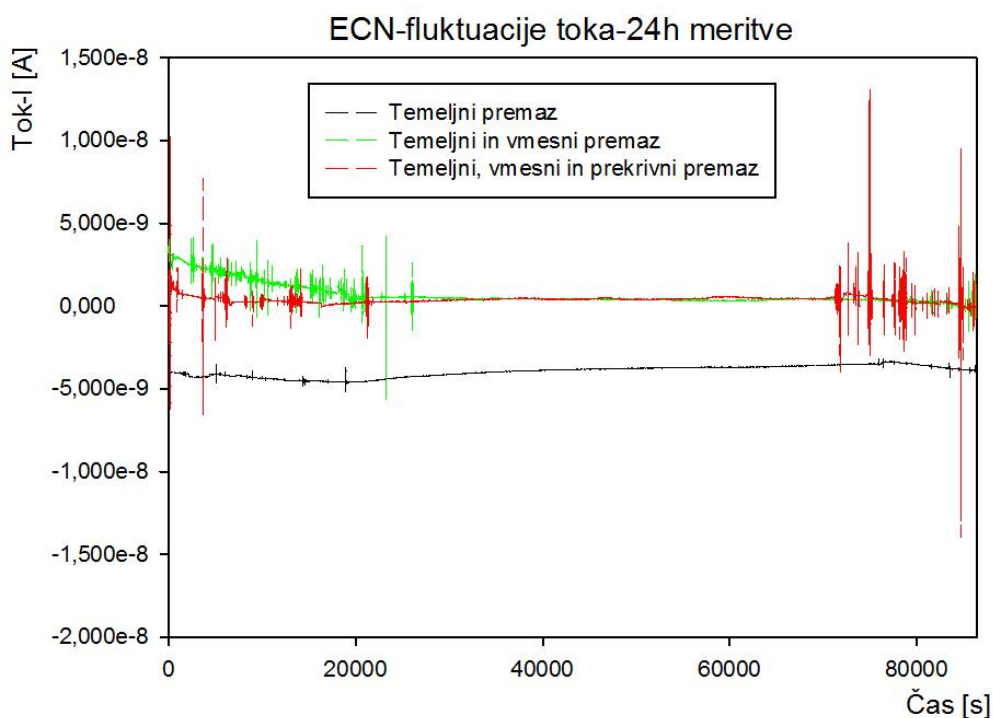


Slika 22: Fluktuacije električnega toka za vse tri premaze 141 dni po izpostavi. Meritve so potekale 3. 9. 2013.

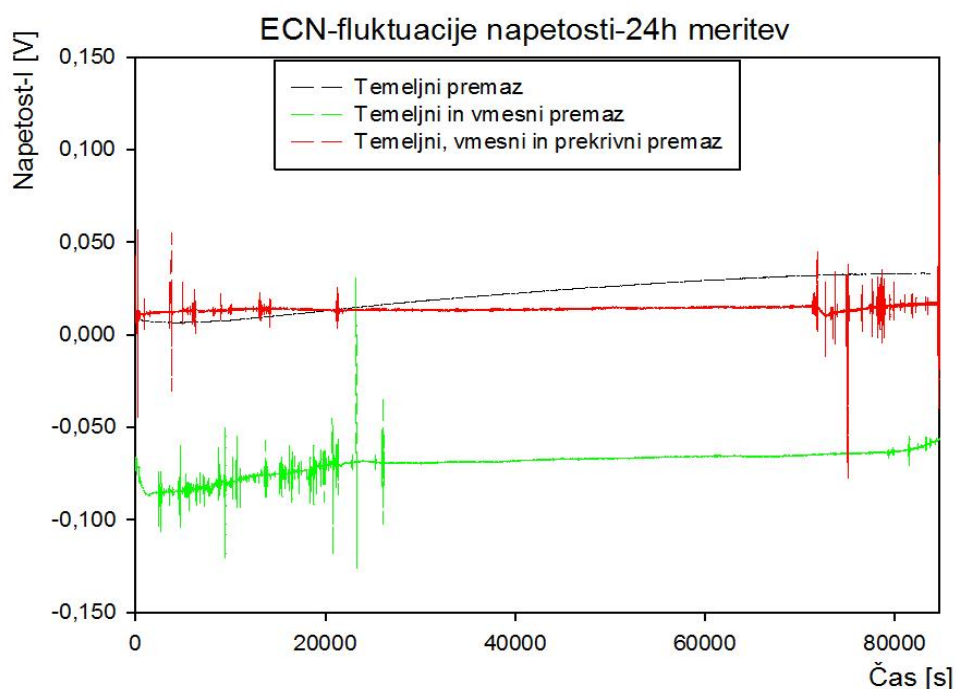


Slika 23: Fluktuacije električne napetosti za vse tri premaze 141 dni po izpostavi. Meritve so potekale 3. 9. 2013.

Kasneje smo tudi opazili, da program ECNoise med meritvijo ne prilagaja reda velikosti merilnega območja, tako da vedno meri samo do območja, ki ga nastaviš predhodno. To se je izkazalo kot težava, saj nismo dobili pravih vrednosti, ko so vrednosti toka in napetosti prerasle obseg območja. Med posameznimi meritvami, se je povsem naključno spreminjala tudi polariteta toka in napetosti. Iskali smo tudi primerno časovno obdobje merjenja, zato smo za vse premaze izvedli 24-urno meritev.

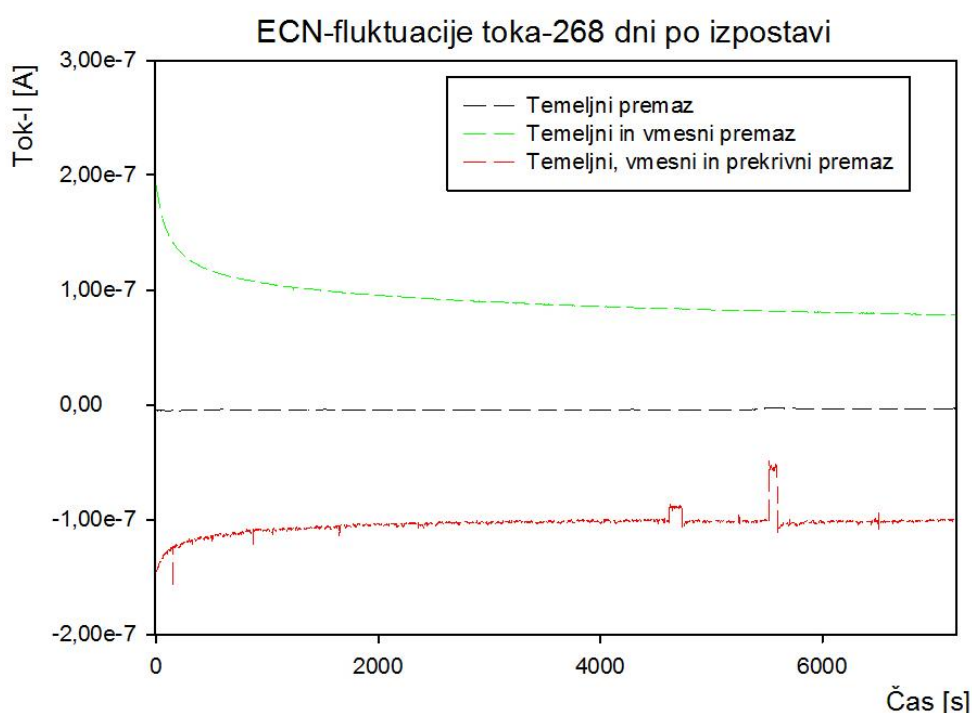


Slika 24: Fluktuacije električnega toka v 24-urnem časovnem obdobju za vse tri premaze. Meritve so potekale v mesecu oktobru 2013.

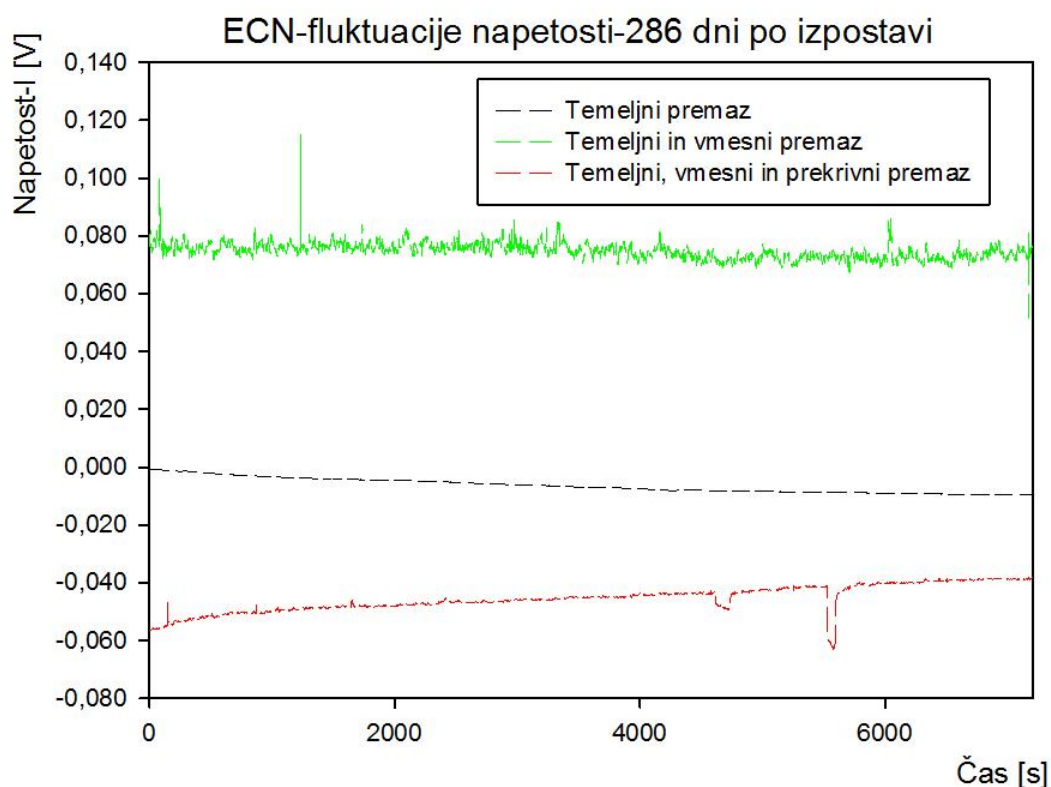


Slika 25: Fluktuacije električne napetosti v 24-urnem časovnem obdobju za vse tri premaze. Meritve so potekale v mesecu oktobru 2013.

Pri 24-urnih meritvah dobimo podobne rezultate kot pri prejšnjih dveh merilnih tehnikah, saj sta si grafa za vmesni in prekrivni premaz po obliki precej podobna, graf za temeljni premaz pa je drugačen. Pri teh meritvah smo prišli tudi do spoznanja, da je meritve elektrokemijskega šuma neprimerno izvajati v dnevnem času in v laboratoriju, saj ravna črta v sredini sovпада s časom poznega popoldneva in noči, ko je bil laboratorij prazen. Ko smo bili prisotni, pa smo predvsem pri vmesnem in prekrivnem premazu zaznali veliko od zunaj povzročenih fluktuacij in motenj, medtem ko se je temeljni premaz zdel manj občutljiv.



Slika 26: Fluktuacije električnega toka za vse tri premaze 268 dni po izpostavi. Meritve so potekale 8. 1. 2014.



Slika 27: Fluktuacij električne napetosti vse tri premaze 268 dni po izpostavi. Meritve so potekale 8. 1. 2014.

Merjenje smo kasneje poskušali izboljšati, tako da smo posodico s senzorjem, žice in kontakte postavili v improvizirano Faradayevo kletko in podložili z vrečko z zračnimi mehurčki, s čimer smo skušali zmanjšati od zunaj povzročene motnje.

Za tri meritve, ki so predstavljene grafično, sem lahko izračunal tudi upor šuma, ang. noise resistance. Za to sem uporabil program Matlab in funkcijo detrend, ki nekemu signalu odšteje splošni trend, tako da dobimo čimbolj ravno črto fluktuacij, ki nas zanimajo in ki bodo pokazale vrednost standardne deviacije toka in napetosti.

$R_n[\Omega]$	Temeljni premaz	Vmesni premaz	Prekrivni premaz
Datum meritve			
3. 9. 2013	$7,60 \cdot 10^5$	$8,56 \cdot 10^6$	$3,84 \cdot 10^6$
2., 4., 8. 10. 2013	$8,30 \cdot 10^6$	$1,11 \cdot 10^7$	$8,00 \cdot 10^6$
8. 1. 2014	$2,40 \cdot 10^6$	$2,47 \cdot 10^5$	$3,38 \cdot 10^5$

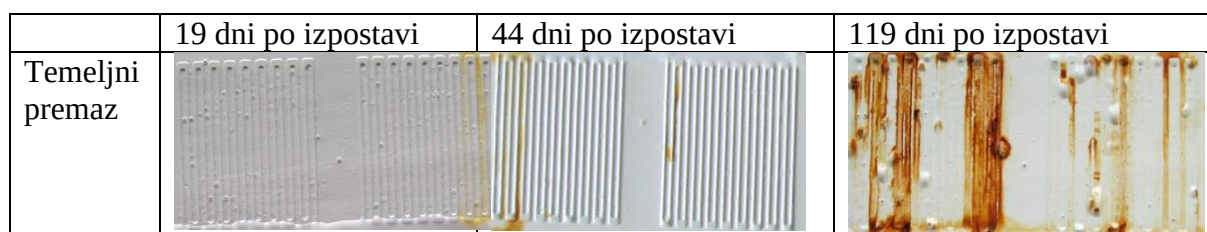
Tabela 10: Izračunani upor šuma pri meritvah elektrokemijskega šuma za vse tri premaze. Napake pri merjenju toka in napetosti so bile reda velikosti 1 %, prispevka slučajnih fluktuacij pa ni bilo mogoče ugotoviti.

Velikostni red izračunanega upora šuma je primerljiv z vrednostmi polarizacijske upornosti R_p , sicer bi pričakovali bolj opazen trend padanja upora šuma pri vseh premazih, kar pa se ne zgodi, zaradi slabe kakovosti meritev. Razlika med posameznimi premazi je manj opazna, kar je tudi pričakovano glede na kakovost opravljenih meritev, iz katerih pa lahko kljub temu povzamemo ugotovitve, ki smo jih dobili že iz meritev elektrokemijske impedančne spektroskopije in uporovnih senzorjev.

6.0 Zaključek

V zaključni nalogi sem opisal načela, delovanje in rezultate meritev elektrokemijske impedančne spektroskopije, metode uporovnih senzorjev in elektrokemijskega šuma, torej treh merilnih metod, s katerimi sem preiskoval lastnosti jeklenega senzorja, ki je bil premazan s tremi različnimi zaščitnimi premazi in izpostavljen korozivnemu okolju pršice slane komore. Tako sem poskušal oceniti, kateri premaz nudi boljšo protikorozijsko zaščito.

Z analizo meritev vseh treh metod smo prišli do ugotovitve, da del senzorja, ki je bil premazan zgolj s temeljnim premazom Epolor special B, ne nudi zadostne protikorozijske zaščite. Na to lahko sklepamo iz velikosti najvišje impedance, polarizacijske upornosti, oblike impedančnih spektrov ter predvsem iz izračunane korozivne hitrosti, ki smo jo določili iz meritev elektrokemijske impedančne spektroskopije in z metode uporovnih senzorjev, ter iz oblike grafov fluktuacij toka in napetosti pri meritvah elektrokemijskega šuma. Razvoj korozivnega procesa pod premazom pa je jasno viden tudi s prostim očesom.



Slika 28: Senzor, premazan s temeljnim premazom v različnih časovnih obdobjih po izpostavi.

Deli senzorjev, ki so bili poleg temeljnega premaza Epolor Special B premazani še z vmesnim premazom Epolor HB in prekrivnim premazom Bukolit emajl HBB, so bili bistveno boljše protikorozijsko zaščiteni. V času izpostave se korozija tam ni nikjer pojavila v večjem obsegu. Vrednost najvišje impedance in polarizacijska upornost sta bili nekaj velikostnih redov večji, korozivna hitrost pa je bila manjša kot pri meritvi za temeljni premaz. Tako vmesni kot prekrivni premaz sta zagotavljala približno enako kvaliteto zaščite, čeprav bi za prekrivni premaz pričakovali še boljše rezultate. Za oceno kvalitete vmesnega in prekrivnega premaza bi bil potreben daljši čas izpostave, vendar se je moje delo v laboratoriju izteklo prej.

Kot najbolj zanesljiva, udobna in natančna metoda za naše raziskave se je pokazala metoda elektrokemijske impedančne spektroskopije, saj v relativno kratkem času meritev dobimo veliko parametrov, iz katerih lahko sklepamo na lastnosti korozivnega procesa. V našem primeru smo ga s to metodo tudi najhitreje zaznali, meritev je bila tudi v celoti avtomatizirana, obdelava podatkov pa preprosta. Metoda uporovnih senzorjev je prikladna zaradi hitrosti in preprostosti samega postopka merjenja, je pa manj natančna in iz nje lahko izračunamo manj parametrov, zgolj korozivno hitrost. Merjenje elektrokemijskega šuma pa se je pokazalo kot najmanj zanesljiva metoda za naše potrebe. Težave so bile tako z dolžino časovnega intervala merjenja kot z veliko občutljivostjo na zunanje motnje in s samo programsko opremo, ki je zelo odvisna od zunanjih nastavitev. Meritve elektrokemijskega šuma bi morali od vsega začetka izvajati izven laboratorija, v čim bolj mirnem okolju. Iz meritev elektrokemijskega šuma lahko izračunano tudi manj za korozijo pomembnih parametrov.

Svoje delo bi ocenil kot delno uspešno; menim, da bi moral že med samim postopkom merjenja boljše razumeti osnove in delovanje merilnih tehnik, vendar je pri preučevanju korozivnih procesov teh mnogo, tako da sem med prakso na hitro spoznal le postopke merjenja in se ukvarjal s pridobivanjem podatkov, analiziral pa sem kasneje, kar zagotovo ni bilo idealno.

7.0 Literatura

1. McCafferty, E. Introduction to corrosion science. New York, 2010.
2. Gartner, N. Študij inhibitorjev korozije v simulirani porni vodi betona: diplomsko delo. Fakulteta za matematiko in fiziko. Ljubljana, 2006
3. Kosec T., Milošev I. Korozijske procesi, vrste korozije in njihove zaščite. IJS, Ljubljana, 2004.
4. Peljhan, S. Kratek uvod v korozijo: seminarska naloga. Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo. Ljubljana, 2008.
5. Vavpetič, P. Študij korozijskih procesov v betonskem jeklu z elektrokemijsko impedančno spektroskopijo: diplomsko delo. Fakulteta za matematiko in fiziko. Ljubljana, 2005
6. Cottis, R., Turgoose, S. Electrochemical Impedance and noise, NACE international, Huston, 1999.
7. Legat, A., Kuhar, V. Senzor, naprava in postopek za ugotavljanje hitrosti korozije kovinske armature v armirano betonskih konstrukcijah: patentna listina. Urad Republike Slovenije za intelektualno lastnino, Ljubljana, 2008.