

Utjecaj inhibitora korozije kod pripreme površne na prionjivost premaza

Stipan, Mia

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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:235:908042>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-07**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mia Stipan

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Doc. dr. sc. Ivan Stojanović, dipl. ing.

Student:

Mia Stipan

Zagreb, 2019.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem doc. dr. sc. Ivanu Stojanoviću na profesionalnom mentorstvu i danim savjetima tijekom izrade završnog rada.

Zahvaljujem dr. sc. Vesni Alar i svim djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala.

Zahvaljujem svojoj obitelji i svim prijateljima na podršci tijekom cijelog studija.

Mia Stipan



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomске ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Mia Stipan**

Mat. br.: 0035199089

Naslov rada na
hrvatskom jeziku:

**Utjecaj inhibitora korozije kod pripreme površine na prionjivost
premaza**

Naslov rada na
engleskom jeziku:

**Effect of corrosion inhibitor used in surface treatment on the adhesion
performance of protective coating**

Opis zadatka:

Zaštita od korozije premazima je osnovna metoda zaštite metalnih konstrukcija, pri čemu je nužno kvalitetno pripremiti površinu prije nanošenja zaštitnih prevlaka.

U radu je potrebno obraditi zaštitu od korozije premazima te kemijski postupak pripreme površine. Potrebno je opisati mehanizam zaštite inhibitorima korozije koji se koriste u sredstvima za pripremu površine. Detaljnije obraditi hlapljive inhibitore korozije.

U eksperimentalnom dijelu rada ispitati utjecaj sredstva za kemijsku pripremu metalne površine na bazi hlapljivih inhibitora korozije na prionjivost zaštitnih premaza. Pripremiti uzorke, te ispitati prionjivost premaza prije i nakon korozijskih ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori. Analizirati rezultate te dati zaključak. U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

29. studenog 2018.

Zadatak zadao:

Doc. dr. sc. Ivan Stojanović

Rok predaje rada:

1. rok: 22. veljače 2019.

2. rok (izvanredni): 28. lipnja 2019.

3. rok: 20. rujna 2019.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 25.2. - 1.3. 2019.

2. rok (izvanredni): 2.7. 2019.

3. rok: 23.9. - 27.9. 2019.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

SADRŽAJ.....	I
POPIS SLIKA.....	IV
POPIS TABLICA.....	V
POPIS OZNAKA.....	VI
SAŽETAK.....	VII
1. UVOD.....	1
1.1 Klasifikacija korozijskih procesa.....	2
1.1.1 Vrste korozije prema mehanizmu procesa.....	2
1.1.1.1 Kemijska korozija.....	2
1.1.1.2 Elektrokemijska korozija.....	3
1.1.2 Vrste korozije prema geometriji korozijskog razaranja.....	4
1.2 Ekonomski značaj korozije.....	8
2. METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE.....	10
2.1 Konstrukcijsko-tehnološke mjere.....	10
2.2 Primjena korozijski postojanih materijala.....	12
2.3 Elektrokemijska zaštita.....	12
2.4 Zaštita prevlačenjem.....	13
2.4.1 Zaštita metalnim prevlakama.....	14
2.4.2 Zaštita nemetalnim anorganskim prevlakama.....	15
2.4.3 Zaštita nemetalnim organskim prevlakama.....	15
3. ZAŠTITA INHIBITORIMA KOROZIJE.....	16
3.1 Inhibitori prema mehanizmu djelovanja.....	17
3.1.1 Anodni inhibitori.....	17

3.1.2	Katodni inhibitori.....	18
3.1.3	Mješoviti inhibitori.....	18
3.2	Mehanizam inhibiranja korozije.....	19
3.2.1	Metalna površina bez oksida.....	19
3.2.2	Metalna površina prekrivena oksidima.....	20
3.3	Hlapivi inhibitori korozije (<i>VpCI</i>).....	20
4.	ZAŠTITA ORGANSKIM PREMAZIMA.....	22
4.1	Priprema površine.....	22
4.1.1	Odmašćivanje.....	22
4.1.2	Mehanička priprema.....	23
4.1.3	Kemijska priprema.....	23
4.2	Komponente premaza.....	25
4.2.1	Veziva.....	25
4.2.2	Otapala.....	26
4.2.3	Pigmenti.....	26
4.2.4	Punila.....	26
4.2.5	Aditivi.....	27
4.3	Klasifikacija premaza.....	27
4.3.1	Fizikalno sušenje.....	28
4.3.2	Kemijsko sušenje/otvrdnjivanje.....	28
4.4	Sustav premaza.....	29
4.5	Mehanizam zaštitnog djelovanja premaza.....	29
4.5.1	Učinak barijere.....	30
4.5.2	Učinak inhibitora.....	30
4.5.3	Galvanski učinak.....	30
5.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	31

5.1 Mjerenje debljine zaštitnog premaza.....	36
5.2 Korozijsko ispitivanje u slanoj komori.....	37
5.3 Korozijsko ispitivanje u vlažnoj komori.....	41
5.4 Ispitivanje prionjivosti premaza.....	43
5.4.1. Ispitivanje prionjivosti premaza urezivanjem mrežice (Cross-cut test).....	43
5.4.2 Ispitivanje prionjivosti premaza vlačnom metodom (Pull-off test).....	45
5.5 Analiza rezultata eksperimenta.....	47
5.5.1 Debljina zaštitnog premaza.....	47
5.5.2 Ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori.....	47
5.5.3 Prionjivost zaštitnog premaza.....	48
6. ZAKLJUČAK.....	50
LITERATURA.....	51
PRILOZI.....	52

POPIS SLIKA

Slika 1. Oksidacija metala u vrućem zraku, z-valencija metala [4].....	2
Slika 2. Shematski prikaz korozijskog članka u kiselom mediju [4].....	4
Slika 3. a) ravnomjerna b) neravnomjerna korozija [4].....	5
Slika 4. Shematski prikaz galvanske korozije na brodu [4].....	6
Slika 5. Shematski prikaz korozije u procijepu [5].....	6
Slika 6. Shematski prikaz propagacije pita [1].....	7
Slika 7. Mehanizam interkristalne korozije nehrđajućih čelika [4].....	7
Slika 8. a) grafitizacija sivog lijeva b) decinkacija mjedi [1].....	8
Slika 9. Primjeri utjecaja oblikovanja i montaže na pojavu korozije [1].....	11
Slika 10. Utjecaj konstrukcijsko-tehnoloških mjera na karakter strujanja medija [1].....	11
Slika 11. Katodna prevlaka nikla na čeliku [9].....	14
Slika 12. Anodna prevlaka cinka na željezu [9].....	15
Slika 13. Mehanizam djelovanja hlapivog inhibitora korozije [1].....	21
Slika 14. Pjeskarena pločica.....	32
Slika 15. Pločica premazana CorrVerter®-om.....	32
Slika 16. VpCI®-418 L i korišteni omjeri vode i inhibitora.....	33
Slika 17 Pločice prije uranjanja u sumpornu kiselinu prekrivene korozijskim produktima.....	33
Slika 18 Pločice nakon tretiranja sumpornom kiselinom.....	34
Slika 19 Pločica korodirane površine premazana CorrVerter®-om.....	34
Slika 20. Uzorci pripremljeni i premazani VpCI-386® akrilnim premazom.....	35
Slika 21 QuaNix 1500 uređaj za mjerenje debljine zaštitnog premaza.....	36
Slika 22. Grafički prikaz srednjih debljina premaza svih skupina uzoraka.....	37
Slika 23. Slana komora Ascott S450, Laboratorij za zaštitu materijala.....	37
Slika 24. Uzorci prije zatvaranja slane komore.....	38
Slika 25 Urez podijeljen na segmente od 0,5 cm.....	39
Slika 26. Uzorci prije korozijskog ispitivanja u vlažnoj komori.....	41
Slika 27 Referentna skupina pločica s nalijepljenim čunjićima.....	45
Slika 28. Postupno povećanje sile pri vlačnoj metodi.....	45

POPIS TABLICA

Tablica 1. Ispitivane skupine podijeljene prema pripremi površine.....	31
Tablica 2. Izmjerenе debljine premaza.....	36
Tablica 3. Ocjena stupnja korozije uz urez.....	39
Tablica 4. Prikaz uzoraka s pripadajućim izmjerenim i određenim rezultatima ispitivanja....	40
Tablica 5. Uzorci nakon ispitivanja u vlažnoj komori s pripadajućim rezultatima.....	42
Tablica 6. Skala oštećenja premaza.....	43
Tablica 7. Uzorci nakon ispitivanja urezivanjem mrežice s pripadajućom ocjenom oštećenja premaza.....	44
Tablica 8. Uzorci nakon vlačnog ispitivanja prionjivosti i pripadajući tlakovi odvajanja.....	46

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
VpCI	-	Vapor phase Corrosion Inhibitor
BDP	-	Bruto domaći proizvod
PUR	-	Poliuretan
δ	μm	debljina premaza
M	mm	stupanj korozije oko ureza
c	mm	širina zone korozije
w	mm	širina ureza

SAŽETAK

Rad se sastoji od teorijskog i eksperimentalnog dijela.

U teorijskom dijelu obrađene su osnovne metode zaštite od korozije, opisana je zaštita od korozije premazima i kemijski postupak pripreme površine te je obrađen mehanizam zaštite inhibitorima korozije.

U eksperimentalnom dijelu ispitan je utjecaj sredstava za kemijsku pripremu metalne površine na prionjivost zaštitnog premaza na uzorcima od ugljičnog čelika prije i nakon korozijskih ispitivanja u vlažnoj i slanoj komori.

Ključne riječi: korozija, zaštita, kemijska priprema površine, zaštitni premaz, inhibitori korozije

1. UVOD

Rijetki predmeti i konstrukcije koje susrećemo u svakodnevnom životu načinjene su od materijala u obliku u kakvom se oni pronalaze u prirodi. Metali se u prirodi najčešće nalaze u vezanom stanju što znači da je potrebno kroz metalurške procese uložiti energiju da bi se postiglo metalno stanje. Kako sve u prirodi teži najnižem mogućem energetske stanju, tako i dobiveni metalni materijali imaju tendenciju povratku u njihovo prvobitno, najniže energetske stanje kroz reakcije s drugim tvarima uz oslobađanje energije. Takvo smanjivanje slobodne energije je pokretačka sila procesa korozije koja je uzrok štetnoj pojavi ili procesu.

Djelovanju pokretačke sile opiru se fizikalni i kemijski otpori. Veličine pokretačke sile i otpora ovise o unutarnjim i vanjskim čimbenicima oštećivanja. Neki od unutarnjih čimbenika oštećivanja su sastav materijala, prostorni raspored, veličina i oblik kristala te učestalost i vrsta defekata kristalne rešetke. Vanjski čimbenici mogu se podijeliti na kemijske, fizikalne, biološke i električne čimbenike. U kemijske čimbenike spadaju otopljeni plinovi, ravnoteža karbonata, sadržaj soli i pH vrijednost. Fizikalni čimbenici su svojstva medija kao što su brzina strujanja, temperatura i tlak. Obraštanje, mikrobiološka potrošnja kisika i potrošnja ugljičnog dioksida pripadaju biološkim čimbenicima, a od električnih čimbenika najvažnija je pojava stvaranja galvanskih struja i njihov utjecaj na brzinu korozije. [1] Ti ireverzibilni procesi dovode do degradiranja svojstava dobivenih materijala i nazivaju se korozijom pa se korozija može opisati kao nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala uzrokovano fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima koje se odvija od samog trenutka proizvodnje materijala. [2] Takvo oštećivanje konstrukcijskih materijala nastoji se usporiti ili spriječiti mjerama i postupcima posebne tehnološke discipline, zaštite materijala koja se obično naziva površinskom zaštitom jer se štetne pojave i procesi većinom odvijaju na površini tvorevina. Često se zbog tih pojava i procesa u dodiru materijala s fluidnim medijem, odnosno plinom ili kapljevinom, osim degradiranja površine materijala, nerijetko nepoželjno mijenja i sastav fluida, stoga je vrlo važno provesti odgovarajuću površinsku zaštitu konstrukcijskih materijala kako bi se štetne promjene u tehničkim sustavima usporile ili spriječile. [3]

1.1 Klasifikacija korozijskih procesa

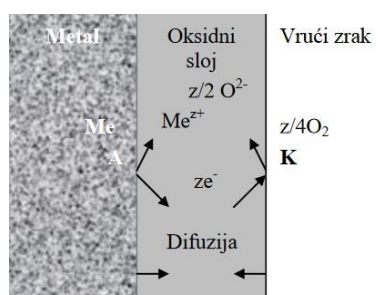
Korozijski procesi mogu se klasificirati prema različitim podjelama s obzirom da svako znanstveno područje zahtijeva određenu klasifikaciju. Pojave korozije klasificiraju se prema mehanizmu procesa, izgledu korozijskog napada, odnosno geometriji korozijskog razaranja i prema korozivnim sredinama. [2]

1.1.1 Vrste korozije prema mehanizmu procesa

Temeljna podjela je prema mehanizmu procesa i mediju u kojem se nalazi, i to na kemijsku i elektrokemijsku koroziju. [1]

1.1.1.1 Kemijska korozija

Kemijska, odnosno neelektrokemijska korozija metala zbiva se u neelektrolitima, medijima koji ne provode električnu struju, pri čemu nastaju spojevi metala s nemetalnim elementima. [1] To je izravna kemijska reakcija između atoma metala i medija pri čemu nastaju različiti spojevi, najčešće oksidi (u vrućim, oksidativnim plinovima nastalim npr. potpunim izgaranjem goriva) i sulfidi (u organskim kapljevinama kao što su bezvodna goriva i maziva). Afinitet, odnosno pokretačka sila za kemijsku koroziju ovisi o vrsti procesa, o koncentraciji, odnosno o parcijalnom tlaku sudionika procesa te o temperaturi. [3] Tok i intenzitet kemijske korozije ovise o metalu koji korodira (sastav, struktura), fizikalnim uvjetima (temperatura, hrapavost površine, naprezanja, brzina gibanja okoline), agresivnoj okolini koja okružuje metal (sastav i koncentracija otopine) te o korozijskim produktima (fizikalna i kemijska svojstva produkata). Na slici 1 prikazana je oksidacija metala u vrućem zraku.[1]



Slika 1. Oksidacija metala u vrućem zraku, z-valencija metala [4]

1.1.1.2 Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija metala je redukcijско-oksидacijski proces pri kojem se metal oksidira gubitkom elektrona prelazeći iz kristalne rešetke u ionsko stanje u kapljevitom elektrolitu, dok se istovremeno oslobođeni elektroni vežu za oksidans iz medija (depolarizator) koji se reducira. [3]

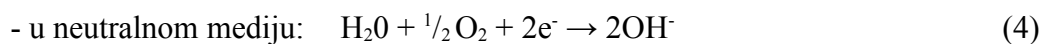
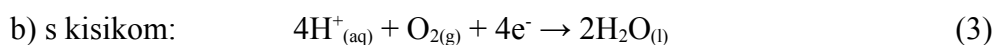
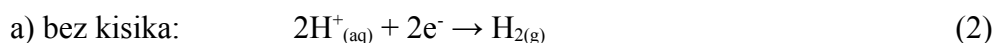
Redukcijsko-oksидacijski proces može se opisati parcijalnim elektrokemijskim procesima koji su prikazani izrazima 1, 2, 3 i 4.

Anodni proces:



Katodni proces:

- u kiselom mediju:



Procesi kisikove redukcije prevladavaju u neutralnim otopinama te bez kisika u takvim medijima nije moguće odvijanje katodne reakcije. U elektrolitima do tih procesa najčešće dolazi jer oni sadrže otopljen kisik zbog dodira s atmosferom. [1] [2]

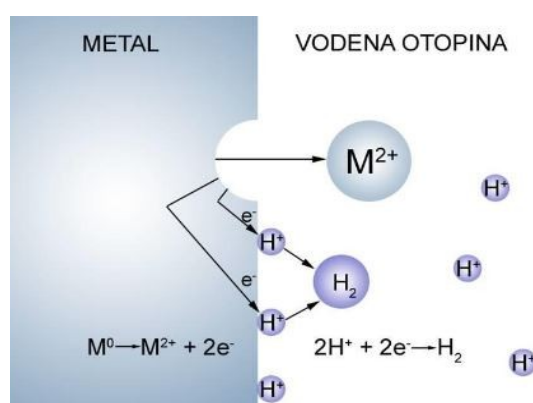
U kiselim medijima bez jakoga oksidacijskog djelovanja vodikova redukcija je osnovni katodni proces pri koroziji metala. Lokalna katoda koju su elektroni s anode katodno polarizirali reducira se. Elektroni koji dolaze na lokalnu katodu privlače suprotno nabijene vodikove ione, tvoreći vodikove atome koji se dalje vežu u molekulu vodika i izlaze iz medija u obliku mjehurića.

Elektrokemijska korozija prema tome nastaje stvaranjem mikročlanka odnosno galvanskog članka na metalnoj površini zbog lokalne razlike potencijala na površini metala kad je uronjen u elektrolit. Metal se u tom slučaju ionizira na neplemenitijim tj. anodnim dijelovima površine, a redukcija teče na plemenitijim, tj. katodnim dijelovima.

Do razlike u potencijalu može doći zbog više razloga, a neki od njih su: vanjska i unutarnja naprezanja i deformacije, kristalografske nehomogenosti metalne površine, nehomogeni filmovi i prevlake na metalnoj površini i nejednaka pristupačnost kisika otopljenog u elektrolitu.

Osnovni parametri za tok i intenzitet procesa elektrokemijske korozije su sastav, struktura i stanje površinske obrade nekog materijala, temperatura i koncentracija vodikovih iona i kisika u elektrolitu. [1]

Na slici 2 prikazan je korozijski članak u kiseljoj otopini.



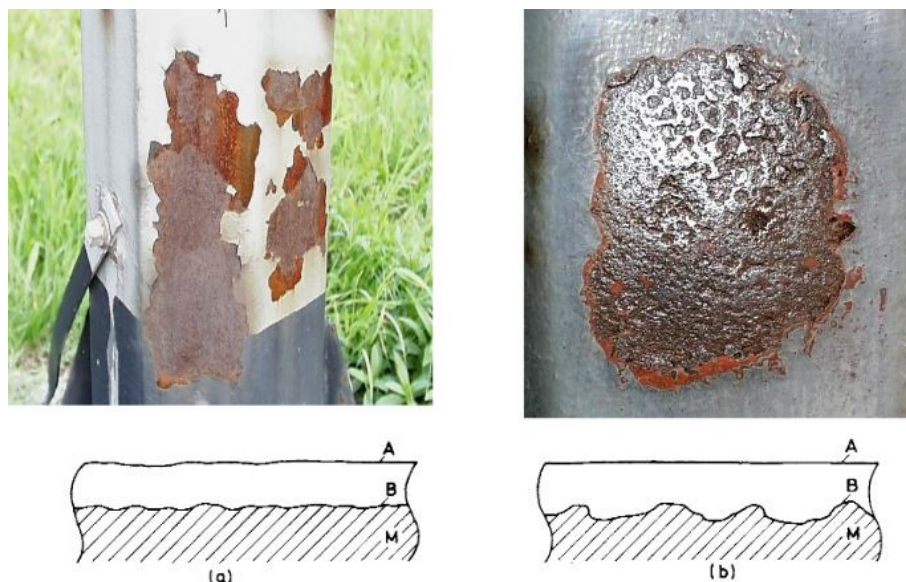
Slika 2. Shematski prikaz korozijskog članka u kiselom mediju [4]

1.1.2 Vrste korozije prema geometriji korozijskog razaranja

Po svojem obliku i raspodjeli na površini materijala, korozija se može podijeliti na osam pojava oblika korozije, a to su:

1. opća korozija
2. galvanska korozija
3. korozija u procjepu
4. rupičasta korozija
5. interkristalna korozija
6. selektivna korozija
7. erozijska korozija
8. napetosna korozija.

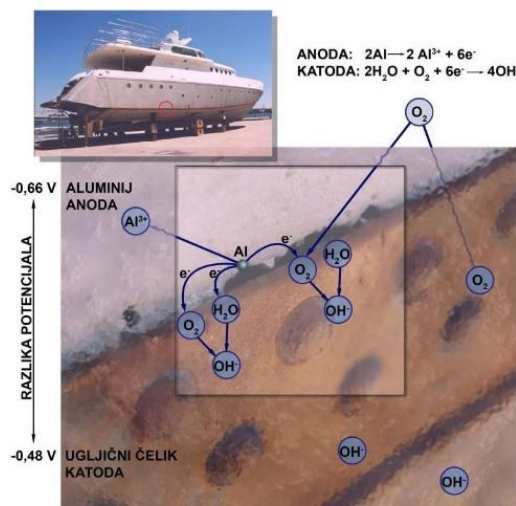
Opća ili jednolika korozija približno jednako zahvaća čitavu površinu materijala izloženu nekoj agresivnoj sredini te je ona najčešći i najrašireniji oblik korozije. Može biti ravnomjerna i neravnomjerna (voluminozni korozijski produkti, opasnija) što je prikazano na slici 3.



Slika 3. a) ravnomjerna b) neravnomjerna korozija [4]

Galvanska ili bimetalna korozija nastaje pri kontaktu dva ili više materijala različitog potencijala u elektrolitu. Zbog razlike potencijala dolazi do toka električne struje od anode prema katodi i oksidacije anode, odnosno do korozije onog metala koji ima niži električni potencijal. Na pojavu i intenzitet galvanske korozije utjecaj imaju i odnos površina anode i katode, temperatura, protok fluida, sastav i vodljivost elektrolita.

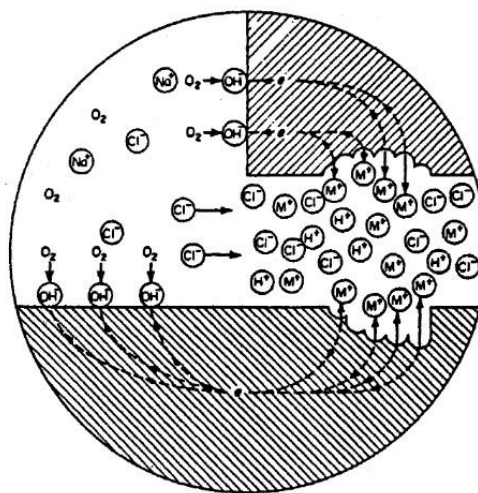
Na slici 4 nalazi se shematski prikaz galvanske korozije na primjeru aluminijskog trupa broda s čeličnim ojačanjem. [1]



Slika 4. Shematski prikaz galvanske korozije na brodu [4]

Korozija u procjepu je naziv za korozijsku pojavu u uskim površinskim pukotinama ili u procijepima konstrukcijske izvedbe materijala istih korozijskih potencijala. Procijepi su mjesta gdje dolazi do nakupljanja vode i nečistoća uslijed čega se povećava kiselost otopine, smanjuje pH - vrijednost te povećava koncentracija agresivnih čimbenika. Tako unutarnji dio procijepa ima ulogu anodnog područja dok se katodni proces odvija na vanjskom dijelu procijepa. [1]

Na slici 5 prikazan je shematski prikaz korozije u procijepu.

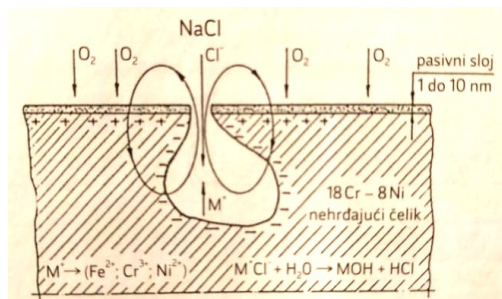


Slika 5. Shematski prikaz korozije u procijepu [5]

Rupičasta korozija (engl. *pitting*) je jedan od najopasnijih oblika korozije. Djeluje destruktivno jer prodire duboko u metal, a perforacija samo jednog "pita" može dovesti do pucanja konstrukcije. Usko je lokalizirana približno kružnog oblika, pri čemu je dubina

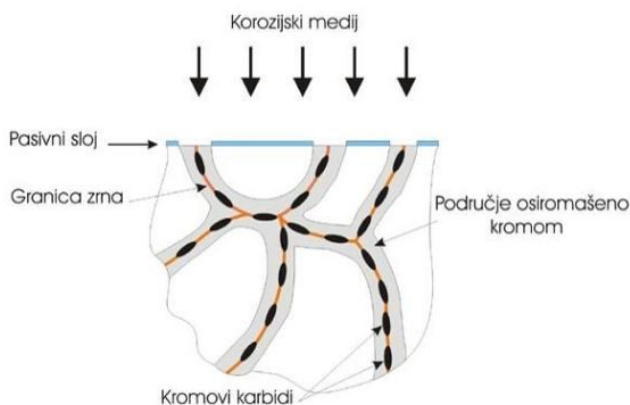
prodiranja nekoliko puta veća od njezine širine na površini materijala. Uzroci takvoj koroziji mogu biti lokalna kemijska ili mehanička oštećenja zaštitnoga pasivnoga filma na površini metala, nehomogenosti u strukturi metala ili lokalno djelovanje mikroorganizama. [1] [2]

Na slici 6. nalazi se shematski prikaz propagacije pita.



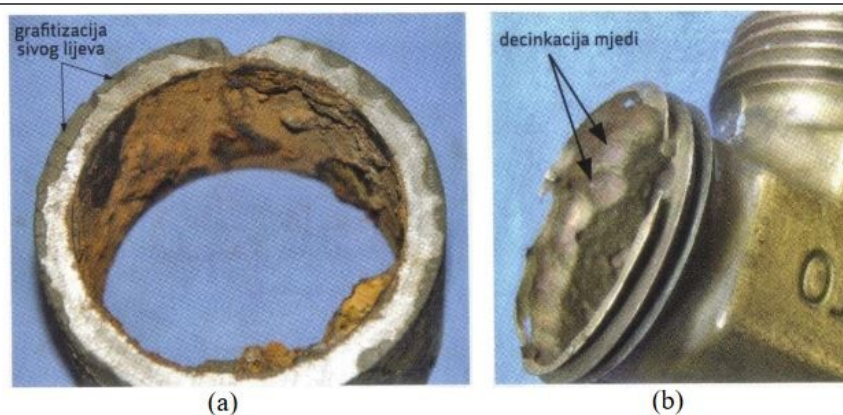
Slika 6. Shematski prikaz propagacije pita [1]

Interkristalna korozija je također jedan od opasnijih oblika korozije jer nevidljivo napreduje duž granica kristalnih zrna čime se izaziva razaranje metalne veze među zrnima u mikrostrukturi čelika i končno raspad čitavog dijela. Može dugo ostati neprimijećena, a naglo smanjuje čvrstoću i žilavost materijala. Interkristalnoj koroziji posebno su podložni austenitni i feritni nehrđajući čelici zbog velikog afiniteta kroma prema stvaranju Cr_{23}C_6 nepoželjnih karbida na granicama kristalnog zrna. Na slici 7 shematski je prikazan mehanizam interkristalne korozije nehrđajućih čelika. [1]



Slika 7. Mehanizam interkristalne korozije nehrđajućih čelika [4]

Selektivna korozija napada neplemenitiju od faza ili komponenata višefaznog ili višekomponentnog materijala. Opasna je jer čvrst i duktilan materijal pretvara u slab i krhak te podložan lomu. Može biti opća i lokalna. Na slici 8. prikazani su primjeri selektivne korozije.



Slika 8. a) grafitizacija sivog lijeva b) decinkacija mjedi [1]

Erozijska korozija istodobno je djelovanje kemijskog i fizikalnog oštećivanja materijala. Erozijska je mehanički potpomognuti proces trošenja materijala koji se pojavljuje uslijed mehaničkog međudjelovanja površine i medija. Djelovanjem u korozivnom mediju pojavljuje se erozijska korozija, često u sustavima za prijenos tekućina. [1]

Napetosna korozija nastaje uslijed istodobnog djelovanja vlačnih naprezanja na materijal konstrukcije i djelovanja korozivnog okruženja. Za pojavu napetosne korozije materijal mora biti sklon napetosnoj koroziji, izložen agresivnom mediju koji pogoduje nastanku tog tipa korozije, te na njega mora djelovati naprezanje. Korozijski procesi teško su uočljivi, a rezultiraju velikim gubitkom čvrstoće te duktilnih svojstava materijala, a poslije i lomom konstrukcije. [1]

1.2 Ekonomski značaj korozije

Korozija umanjuje uporabnu vrijednost i smanjuje masu metala u obliku sirovine, poluproizvoda i proizvoda. Takvo oštećivanje materijala osim smanjenja uporabne vrijednosti skraćuje i vijek trajanja proizvoda, poskupljuje održavanje, uzrokuje zastoje u radu i pogoršava kvalitetu proizvoda. Korodirani materijali često su dijelovi nekih sklopova i konstrukcija sastavljenih od različitih materijala pa se tako dešava da veće količine materijala postanu neupotrebljive zbog korozije iako sami nisu podlegli procesu korozije. Uz troškove zbog korodiranog materijala pojavljuju se i drugi troškovi i gubici kada se uzme u obzir da je za izradu konstrukcije potrošeno mnogo radnog vremena i energije. [1]

Procesi oštećivanja materijala uzrokuju teške gospodarske posljedice što se izražava novčanim gubicima koji se dijele na izravne i neizravne gubitke. Izravni gubici izazvani su povećanjem rashoda zbog ranije zamjene oštećenih proizvoda i opreme, zbog primjene skupljih materijala otpornijih na razaranje te zbog troškova održavanja i provođenja zaštitnih mjera i postupaka. Neizravni gubici uvjetovani su smanjenjem prihoda zbog manje količine ili niže kvalitete proizvoda, odnosno padom njihove tržišne vrijednosti zbog slabijeg korištenja kapaciteta i lošijeg rada oštećene proizvodne opreme. Ukupne gubitke moguće je smanjiti na minimum primjenom optimalnih zaštitnih metoda.

Neki od najvažnijih efekata primjene optimalne zaštite materijala jesu [3]:

- smanjenje troškova popravaka i zamjene oštećene robe
- povećanje prihoda zbog boljeg iskorištenja proizvodnih kapaciteta u smislu većeg opsega proizvodnje i više kvalitete proizvoda
- smanjenje učestalosti kvarova opreme te požara, eksplozija i drugih havarija
- produženje vijeka trajanja opreme i proizvoda
- smanjenje zagađivanja okoliša produktima trošenja materijala
- postizanje trajnijeg estetskog dojma proizvoda.

Globalni troškovi zbog korozije procjenjuju se na 2,5 bilijuna američkih dolara što je ekvivalentno vrijednosti 3,4% globalnog BDP-a (2013.). Procjenjuje se da bi se primjenom dostupnih metoda zaštite i održavanja mogla ostvariti ušteda od 15 do 35% postojećih troškova zbog korozije što bi bilo otprilike 375 do 875 milijardi američkih dolara, na godišnjoj bazi. [6]

2. METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE

Metodama zaštite od korozije obično se istodobno koče ili sprječavaju pojave različitih oblika i vrsta korozijskih razaranja, a temelje se na primjeni dvaju načela:

- smanjenju ili poništenju pokretačke sile, tj. uzroka oštećivanja
- povećanju otpora koji se opiru djelovanju te pokretačke sile.

Ta dva načela mogu se tehnički iskoristiti na tri načina:

- promjenom unutarnjih čimbenika oštećivanja, tj. obilježja konstrukcijskog materijala
- promjenom vanjskih čimbenika oštećivanja, tj. obilježja medija i fizikalnih okolnosti (temperature, naprezanja, brzine gibanja, električnog potencijala)
- odvajanjem konstrukcijskog materijala od medija, odnosno nanošenjem prevlaka.

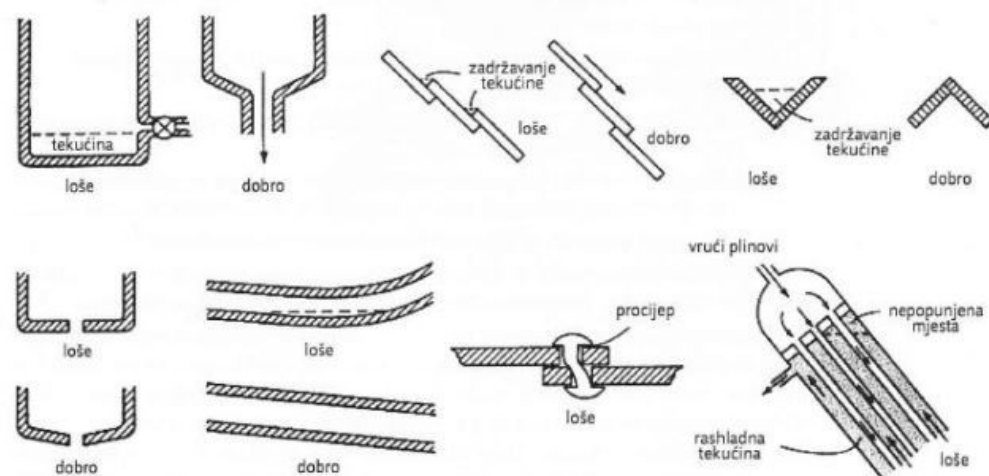
Osnovne metode za zaštitu od korozije su [1]:

- konstrukcijsko-tehnološke mjere
- primjena korozijski postojanih materijala
- elektrokemijska zaštita
- zaštita prevlačenjem
- zaštita inhibitorima korozije koja će biti detaljnije obrađena u poglavlju 3.

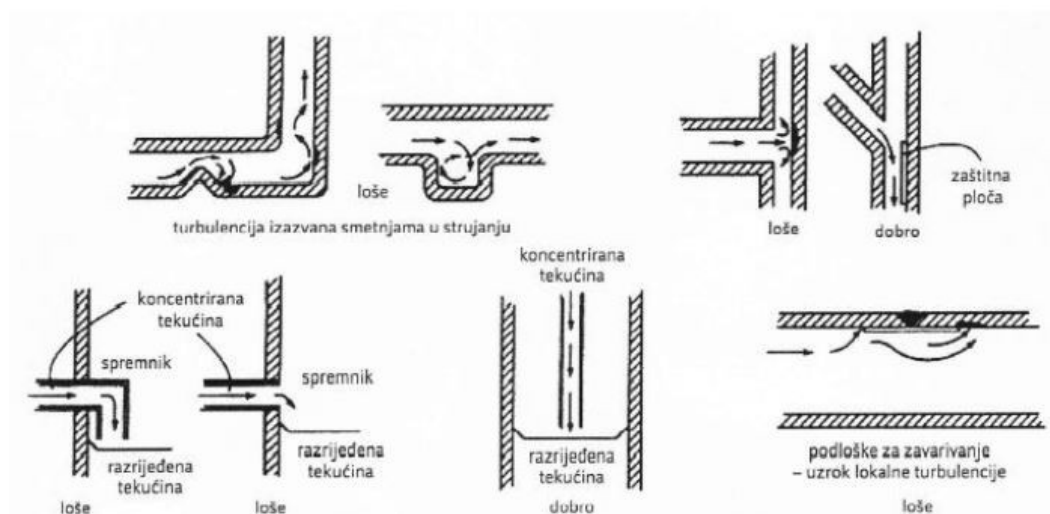
2.1 Konstrukcijsko-tehnološke mjere

Na unutrašnje faktore oštećivanja materijala i koroziju velik utjecaj ima oblikovanje materijala. Pravilnim oblikovanjem čeličnih konstrukcija, raznim projektnim rješenjima i tehnologijom izrade moguće je ukloniti ili usporiti pokretanje mnogih korozijskih procesa jer o oblikovanju ovise vrsta, oblik, intenzitet i tok korozije. S korozijskoga stajališta potrebno je općenito birati onaj tehnološki proces izrade koji daje proizvode što homogenije strukture i teksture, sa što manje zaostalih napetosti i sa što glađom površinom. [1]

Na slici 9 prikazana su konstrukcijska rješenja za sprječavanje nastanka vodenih džepova i stvaranja naslaga, a na slici 10 rješenja za sprječavanje erozijske korozije.



Slika 9. Primjeri utjecaja oblikovanja i montaže na pojavu korozije [1]



Slika 10. Utjecaj konstrukcijsko-tehnoloških mjera na karakter strujanja medija [1]

Korozijske probleme na konstrukciji najčešće uzrokuje voda i njezino nakupljanje i zadržavanje stoga je poradi korozijske otpornosti i trajnosti konstrukcije potrebno oblikovati konstrukciju na način da se na njoj ne zadržava voda, odnosno potrebno je osigurati njezino otjecanje. U protočnim sustavima treba spriječiti jaku turbulenciju kao i lokalnu stagnaciju tekućina jer one potiču rad korozijskih članaka. Turbulencija najčešće nastaje na mjestima

nagle promjene smjera strujanja, naglog suženja presjeka ili loših konstrukcijskih rješenja zbog kojih dolazi do promjena u homogenosti strujanja i pojave erozijske korozije.

Neka od konstrukcijskih rješenja sprječavanja erozijske korozije su ugradnja koljena s blažim radijusom zakrivljenja, blaža sužavanja ili proširenja cjevovoda, uklanjanje lokalnih prepreka strujanju i uklanjanje eventualnih nepravilnosti pri montaži. [1]

2.2 Primjena korozijski postojanih materijala

Prilikom projektiranja nekog objekta (proizvodnog, transportnog, građevinskog i objekata drugih namjena) potrebno je uzeti u obzir sve čimbenike o kojima će ovisiti njegova trajnost i uporabna vrijednost. Objekt tokom predviđenog vremena upotrebe mora zadržati svoja fizička i kemijska svojstva, odnosno tokom predviđenog trajanja ne smije mijenjati svoja upotrebna svojstva više nego što je predviđeno projektom. Zbog toga pri projektiranju treba koristiti materijale i konstrukcijska rješenja kojima će se osigurati tehnološka upotrebljivost proizvoda i njegova ekonomska opravdanost. Afinitet za nastajanje korozije nastoji se smanjiti primjenom korozijski postojanih materijala. Korozijski je postojaniji onaj materijal na kojemu u jednakim vanjskim uvjetima dolazi do manje intenzivnog razaranja na površini ili do manjih neželjenih promjena u mikrostrukturi. Izbor odgovarajućeg materijala ovisi o faktorima kao što su mehanička svojstva, očekivani vijek trajanja, estetski izgled, korozijska postojanost i cijena. [1] [7]

Najčešće primjenjivani korozijski postojani materijali koji se koriste kod strojarских konstrukcija su polimerni materijali i njihovi kompoziti, titan, aluminij, bakar, nikal i njihove legure, plemeniti metali ili legure, visokolegirani čelici i železni ljevovi, porculan, staklo, beton, emajl, tehnička keramika i grafitni (ugljični) materijali. [7]

2.3 Elektrokemijska zaštita

Elektrokemijske metode zaštite od korozije temelje se na održavanju metala u pasivnom stanju (u području potencijala pasivacije) ili u imunom stanju (pri potencijalima nižim od stacionarnih) kada ne korodira. Te metode zaštite upotrebljavaju se kao zaštita uronjenih ili

ukopanih metalnih konstrukcija koje nisu lako pristupačne za održavanje zaštitom premazima (cjevovodi, lučka postrojenja, brodovi, rezervoari, kondenzatori, izmjenjivači topline i različiti uređaji u kemijskoj industriji i rudarstvu). [2] [8]

Ovisno o načinu polarizacije, elektrokemijska korozija može biti katodna i anodna.

Katodna zaštita od korozije temelji se na usporavanju korozije katodnom polarizacijom metala tj. pomakom elektrokemijskog potencijala metala u negativnom smjeru. U praksi se upotrebljavaju dva načina katodne zaštite [2]:

- katodna zaštita u kojoj je zaštićeni predmet katodno polariziran, odnosno djelovanjem vanjskog izvora istosmjerne struje
- katodna zaštita u kojoj se katodna polarizacija ostvaruje kontaktom zaštićenog metala s neplemenitijim metalom – žrtvovanom anodom (protektorom).

Bitne teorijske razlike između ta dva postupka katodne zaštite materijala nema jer se ooba temelje na istim elektrokemijskim principima, odnosno na privođenju elektrona metalu, bilo iz negativnog pola izvora istosmjerne struje, bilo iz neplemenitijeg metala tj. protektora. [1] [2]

Anodna zaštita temelji se na pomaku potencijala metala u elektrolitu u pozitivnom smjeru što načelno ubrzava koroziju no neki metali se iznad određene vrijednosti potencijala pasiviraju (gustoća korozijske struje opada za nekoliko redova veličine) te se takvi mogu anodno zaštititi u ograničenom području potencijala u kojem dolazi do pasivacije. [1]

Slično katodnoj zaštiti, i anodna zaštita se provodi na dva načina [2]:

- izvorom istosmjerne struje (spajanje s pozitivnim polom istosmjerne struje)
- protektorom (spajanje s elektropozitivnijim metalom).

2.4 Zaštita prevlačenjem

Zaštita metalne površine prevlačenjem temelji se na stvaranju fizičke barijere između površine i korozivnog medija. Prevlake mogu biti metalne i nemetalne, a nemetalne mogu biti anorganske i organske. [3] Osim korozivne zaštite, prevlake se često nalaze u funkciji zaštite od mehaničkog trošenja, estetike ili regeneracije istrošenih predmeta. Zaštitno djelovanje ovisi o vrsti i o debljini prevlake, o stupnju njezine kompaktnosti i o čvrstoći prijanjanja pa

tako na kvalitetu prevlake znatno utječe postupak nanošenja koji uključuje predobradbu metalne površine za prevlačenje, nanošenje i završnu obradu prevlake ako je potrebna. [1]

2.4.1 Zaštita metalnim prevlakama

Metalne prevlake se na podlogu nanose fizikalnim ili kemijskim postupcima metalizacije ili platiranja, ovisno o tome događaju li se pri prevlačenju samo fizikalne promjene ili su prevlake produkt kemijskih reakcija. Osim zaštite od korozije, metalne prevlake se nanose u svrhu promjene tvrdoće, otpornosti na trošenje ili električne vodljivosti. Za zaštitu konstrukcija najčešće se primjenjuju postupci prevlačenja galvanizacijom, vrućim uranjanjem i prskanjem metala. [1]

Metalne anorganske prevlake se prema zaštitnim svojstvima mogu podijeliti na katodne i anodne. Katodne imaju pozitivniji elektrodni potencijal od metala koji zaštićuju. One zaštićuju metal mehanički, a dobre su samo ako su kompaktne jer porozne katodne prevlake ne pružaju sigurnu zaštitu zbog najstajanja mikročlanaka. [2] Na slici 11 shematski je prikazana katodna prevlaka nikla na čeliku.



Slika 11. Katodna prevlaka nikla na čeliku [9]

Anodne prevlake, osim mehanički, štite osnovni materijal i elektrokemijski jednakim mehanizmom katodne zaštite kao i kod katodne zaštite anodnim protektorom. Korozija temeljnog materijala prestaje pri uspostavljanju potencijala koji je negativniji od ravnotežnog potencijala temeljnog metala. [2] Na slici 12 nalazi se shematski prikaz anodne prevlake cinka na željezu.



Slika 12. Anodna prevlaka cinka na željezu [9]

2.4.2 Zaštita nemetalnim anorganskim prevlakama

Nemetalne anorganske prevlake nanose se fizikalnim ili kemijskim postupcima. Fizikalno se prevlake nanose izvana, odnosno bez sudjelovanja podloge (npr. emajliranje), a kemijski se prevlake najčešće oblikuju procesom u kojem sudjeluje površina podloge (konverzijske prevlake) pri čemu se površinski sloj metala mijenja u novi sloj jednog ili više oksida koji ima bolja antikorozivna svojstva (npr. fosfatiranje, bruniranje, eloksiranje). [1]

2.4.3 Zaštita nemetalnim organskim prevlakama

Zaštita metalnih površina organskim prevlakama jedan je od najraširenijih postupaka u tehnici. Čak 75 % ukupnih metalnih površina zaštićeno je organskim prevlakama.

Zaštita od korozije nanošenjem organskih premaznih sredstava detaljnije će biti obrađena u poglavlju 4.

3. ZAŠTITA INHIBITORIMA KOROZIJE

Brzina korozije metalnih konstrukcija u otopinama koje se ne obnavljaju ili se samo povremeno obnavljaju, može se smanjiti obradom korozivne sredine. Smanjenje korozivnosti vanjske sredine koja djeluje na metale i legure može se provesti na dva načina [2]:

- uklanjanjem aktivatora korozije iz agresivne sredine
- uvođenjem inhibitora korozije u agresivnu sredinu.

Korozijsko djelovanje agresivnih iona u elektrolitu u praksi se vrlo često smanjuje primjenom inhibitora korozije.

Inhibitori korozije se definiraju kao tvari anorganskoga ili organskog podrijetla koje u vrlo malim koncentracijama smanjuju brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih vrijednosti (0,1 mm /god). [1]

Mogući načini djelovanja inhibitora su [10]:

1. adsorpcija u obliku tankog filma na površini korozivnog materijala
2. induciranje formiranja debelog sloja korozijskog produkta
3. mijenjanje karakteristika okoline stvaranjem zaštitnih precipitata ili uklanjanjem i onesposobljavanjem agresivnog konstituenta na način da materijal ne korodira.

Većinom se primjena inhibitora odnosi na:

- atmosfersku koroziju
- vodene sustave, i to na dva glavna tipa
 - o prirodne, vodovodne, industrijske vode (pH=5-9)
 - o vodene otopine kiselina koje se upotrebljavaju u procesima čišćenja metala u industriji (dekapiranje)
- primarnu i sekundarnu tehnologiju nafte.

Pri odabiru inhibitora treba voditi računa o metalu koji se štiti kao i o sredini i uvjetima u kojima se on nalazi (temperatura, tlak, protok).

Postoje brojne metode klasifikacije inhibitora, ali niti jedna od njih nije cjelovita jer se uzajamno ne isključuju i jer nema uvijek generalne suglasnosti u svezi svrstavanja inhibitora u pojedine grupe. [2]

Inhibitori korozije mogu se dijeliti prema [2]:

- sastavu i svojstvima u više kategorija:
 - anorganski i organski
 - alkalni i neutralni
 - hlapivi i nehlapivi
 - oksidirajući i neoksidirajući
- sigurnosti (“sigurni“ i “opasni“)
- mehanizmu djelovanja.

3.1 Inhibitori prema mehanizmu djelovanja

Prema mehanizmu djelovanja inhibitori mogu biti anodni, katodni i mješoviti. U suvremenoj primjeni inhibitori se rijetko upotrebljavaju kao pojedinačni spojevi. Najčešće se kombiniraju dva, tri ili više inhibitora i to iz više razloga. Upotreba dvaju ili više inhibitora zajedno često daje veći učinak od sume njihovih pojedinačnih djelovanja. Ova pojava se naziva sinergističkim efektom, a temelji se najčešće na kombinaciji katodnih i anodnih inhibitora. Osim toga, pojedinačni inhibitori su djelotvorni za ograničen broj metala pa zaštita višemetalnih sustava zahtijeva prisutnost više inhibitora. Također, pojedinačne prednosti anodnih i katodnih inhibitora razlog su primjene njihovih smjesa koje rezultiraju boljom inhibicijom uz manju koncentraciju inhibitora.

3.1.1 Anodni inhibitori

Anodni inhibitori koče anodnu reakciju odnosno ionizaciju metala. Na anodnim mjestima stvaraju filmove oksida ili slabo topljivih soli i tako čine barijeru koja izolira osnovni metal. Stvoreni filmovi su toliko tanki da su oku nevidljivi. Funkcija anodnih inhibitora je i održavanje, obnavljanje ili pojačanje prirodnog oksidnog filma koji se već nalazi na metalima i legurama. Prilikom izbora anodnih inhibitora treba voditi računa o njihovoj koncentraciji jer pri određenoj nižoj koncentraciji stimuliraju neke oblike korozije pa su stoga klasificirani kao “opasni“ i “nesigurni“. [2]

3.1.2 Katodni inhibitori

Katodni inhibitori mogu dovesti do smanjenja brzine korozije metala na dva moguća načina; kočenjem katodne reakcije korozijskog procesa (redukcije vodika ili kisika) ili smanjenjem površine katodnih dijelova metala tvoreći na lokalnim katodama netopljive produkte (taložni inhibitori). Za razliku od anodnih, katodni inhibitori dodani u bilo kojoj količini smanjuju brzinu korozije i nisu opasni. [1]

3.1.3 Mješoviti inhibitori

Mješoviti inhibitori imaju dvostruko djelovanje, anodno i katodno. Najčešće su organski spojevi koji se adsorbiraju na metalnu površinu tvoreći spojeve u obliku zaštitnih monomolekulskih filmova, pa se često nazivaju i adsorpcijski inhibitori. Glavne vrste međudjelovanja između organskih inhibitora i metalne površine predstavljaju fizikalna adsorpcija i kemisorpcija. Fizikalna adsorpcija je uzrokovana intermolekulskim silama privlačenja koje su različite po vrsti i po jakosti. Kemisorpcija je proces vezivanja molekula na čvrstu površinu jačim vezama od fizikalnih, a koje uključuju prijenos elektrona između adsorbata i adsorbiranih molekula. Molekule na površini su vezane valentnim vezama istog tipa kao i u pravoj kemijskoj vezi. Za razliku od fizikalne adsorpcije, kemisorpcija je sporiji proces i ima veću energiju aktivacije. Djelotvornost mješovitih inhibitora ovisi o vrsti i veličini metalne površine na kojoj su adsorbirani, sastavu i strukturi organskog spoja, gustoći elektronskog naboja molekule, prirodi funkcionalnih grupa kao i veličini adsorbirane molekule. Organski inhibitori mijenjaju strukturu elektrokemijskog dvojsloja i kinetiku elektrokemijskih reakcija, utječu na smanjenje anodnog otapanja metala, kao i na kinetiku katodne reakcije. [2]

3.2 Mehanizam inhibiranja korozije

Inhibiranje korozije nije moguće objasniti jedinstvenim mehanizmom zbog mnoštva varijabli koje utječu na inhibiranje različitih metala u različitim okolinama i s različitim spojevima. Inhibirajuće djelovanje nastoji se racionalizirati odvojenim promatranjem pojedinih situacija u kojima je [2]:

- metalna površina bez oksida, obično povezana kiselim medijem
- metalna površina prekrivena oksidima, hidroksidima ili solima, obično u neutralnim sredinama.

3.2.1 Metalna površina bez oksida

Između metala i kiselog medija uranjanjem se stvara potencijalna razlika između metala i kiseline. Taj skok potencijala je trenutačan ($1 - 0,0001$ s), kod neplemenitih metala za posljedicu ima prijelaz metalnih iona u otopinu pa zbog toga prevladava tendencija izlaženja metalnih iona iz metalne rešetke što rezultira nabijanjem metala negativnim nabojem. Pozitivni ioni koji su pritom prešli u otopinu tvore prema elektrostatičkim zakonima dvosloj metal – kiselina koji se u interakciji s vodikovim ionima obnavlja i tako troši metalni materijal. Dodavanjem organskog inhibitora u kiselinu, on se protonira i organska molekula nabija se pozitivnim nabojem. Takva molekula inhibitora difundira iz područja više koncentracije (otopina) u područje niže koncentracije (površina metala). Pozitivnim molekulama inhibitora koje se adsorbiraju na površini metala u monomolekularnom sloju neutralizira se negativni naboj na površini metala. Na mjestima neutraliziranog negativnog naboja, zbog adsorpcije inhibitora, proces inhibicije je završen, a metalnim ionima koji su izašli iz rešetke onemogućeno je difuzijsko pomicanje jer molekule inhibitora pokrivaju površinu metala. U odsutnosti bilo kakvog prethodnog filma na površini metala, inhibitor može djelovati samo ako se najprije adsorbira na metalnoj površini i zatim djeluje na anodnu ili katodnu reakciju ili na obadvije reakcije istodobno. [2]

3.2.2 Metalna površina prekrivena oksidima

Površine metala obično su prekrivene oksidnim filmom već na zraku, i prije izlaganja nekoj vodenoj sredini koja će djelovati agresivno ili inhibirajuće, ovisno o sastavu otopine kao i o stupnju oštećenja početnog filma u reakciji sa sastojcima otopine. Inhibitori koji djeluju u kiselim otopinama ne djeluju nužno u neutralnim otopinama zbog razlike u mehanizmima korozijskih procesa. Korozijski procesi metala u neutralnim otopinama rezultiraju nastajanjem teško topljivih korozijskih produkata kao što su oksidi i hidroksidi.

Mehanizam inhibirajućeg djelovanja uključuje

- stabiliziranje pasivnog oksidnog filma smanjenjem njegove brzine otapanja
- obnavljanje oksidnog filma stvaranjem netopljivih površinskih spojeva koji uzrokuju začepljenje pora.

Inhibirajući ion u nekim slučajevima može djelovati kao pufer i sprječavati smanjenje pH vrijednosti u porama ili olakšati taloženje netopljive komponente. [2]

3.3 Hlapivi inhibitori korozije (*VpCI*)

Hlapivi inhibitori korozije čine posebnu skupinu inhibitora koji se najčešće koriste za sprječavanje atmosferske korozije u zatvorenim prostorima, za vrijeme skladištenja ili transporta. Organske su tvari u čvrstom stanju koje imaju dovoljno visok tlak para da sublimiraju. Koriste se u obliku praha ili se njihovom alkoholnom otopinom natapaju papiri, odnosno spužvaste tvari. [1]

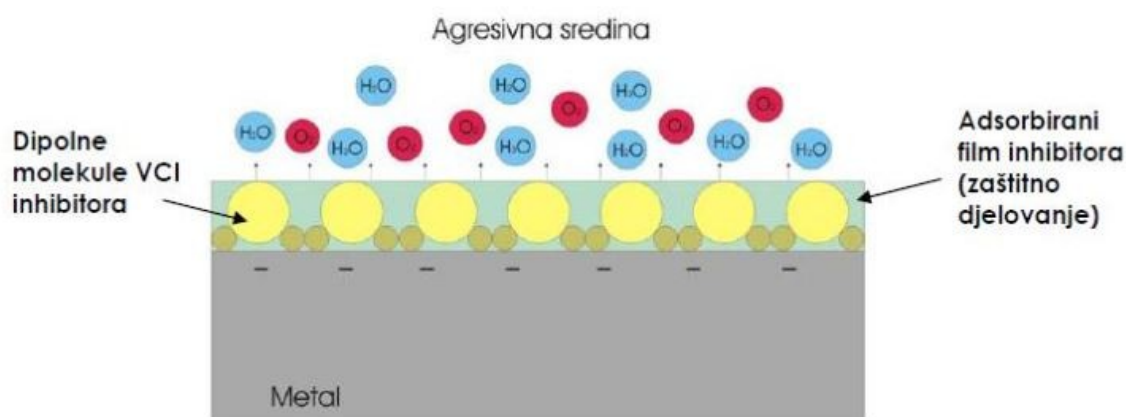
Prednost hlapivih inhibitora korozije je u tome da sublimirane molekule mogu dospjeti do teško dostupnih prostora koji se često pojavljuju kod npr. elektroničke opreme. [11]

Sastoje se od alifatskih i cikličkih amina, karboksilata i nitrita s visokim tlakom para. Zaštitno djelovanje ove skupine inhibitora je u usporavanju anodnog ili katodnog procesa adsorpcijom na površini metala. Često doprinose pasiviranju metala. Da bi bio djelotvoran, komponente parnofaznog inhibitora moraju imati optimalan tlak para jer previsok tlak za posljedicu ima brzo oslobađanje velike količine inhibitora što osigurava samo kratkotrajnu zaštitu, a s druge strane niski tlak, iako može osigurati dužu i postojaniju zaštitu, zahtijeva

puno više vremena za postizanje zaštitne koncentracije. [2] Hlapivi inhibitori nastaju reakcijom derivata amina i organskih kiselina. Rezultat takve reakcije najčešće je stvaranje aminokarboksilata koji se najviše upotrebljavaju kao parnofazni inhibitori. Osim karboksilata, mogu biti i karbonati, nitriti i benzoati. [3] Hidroksilni ioni i anioni kiselina koji nastaju kao produkti disocijacije i hidrolize amina i njihovih soli određuju način inhibiranja korozijskog procesa. [2]

Površina metala, u zatvorenim sustavima, podvrgnuta djelovanju hlapivih inhibitora, pokrivena je hidrofobnim adsorbiranim slojevima. Isparavanjem, inhibitori putuju prema svim dijelovima metalne površine. Adsorpcija takvih inhibitora nije trenutačan proces što ukazuje na kemisorpciju. Pri dodiru s metalnom površinom para inhibitora se kondenzira u tanki monomolekulski sloj koji putem ionskog djelovanja štiti metal. Hlapivi inhibitori najčešće su organski spojevi s dušikovim atomom koji, zbog slobodnog elektronskog para, stvara koordinativne veze s metalima, odnosno radi se o dipolnim molekulama čiji se pozitivni dio veže za površinu, a negativan je okrenut prema okolini, odnosno mediju, i on je hidrofoban pa odbija vodu i kisik iz okoline. Takav sloj inhibitora adsorbiran na površini metala predstavlja difuzijsku barijeru kisiku i smanjuje reakciju katodne redukcije. Nastali adsorbirani sloj se održava i nadomješta daljnjom kondenzacijom pare. Djelotvornost hlapivih inhibitora raste s porastom duljine lanca alifatskih kiselina. [1] [2]

Na slici nalazi se shematski prikaz mehanizma djelovanja hlapivog inhibitora korozije.



Slika 13. Mehanizam djelovanja hlapivog inhibitora korozije [1]

4. ZAŠTITA ORGANSKIM PREMAZIMA

Organskim prevlakama se smatraju sve one prevlake koje kompaktnima čini organska tvar tvorbom opne. Takvi se slojevi dobiju nanošenjem organskih premaznih sredstava (bojenjem i lakiranjem), uobičajenim podmazivanjem, plastifikacijom, gumiranjem i bitumenizacijom. [1] Premaz je općeniti naziv za jedan ili više međusobno povezanih slojeva na nekoj podlozi koji stvaraju 'suhi' film. [1] Kako bi premaz mogao štiti konstrukciju od korozije, potrebno je osigurati njegovu postojanost i što čvršće prijanjanje na podlogu. Da bi se to postiglo, metalnu podlogu je potrebno pripremiti prije nanošenja premaza

4.1 Priprema površine

Priprema površine provodi se u cilju čišćenja i kondicioniranja površine konstrukcijskog materijala. Prije nanošenja zaštitnog premaza, potrebno je s površine ukloniti sva rahla oštećenja i nečistoće kao što su produkti korozije, masne tvari, oštećene prevlake, prašina i čađa. Nečistoće se uklanjaju postupcima čiji karakter i redoslijed ovise o stupnju onečišćenja, vrsti prevlake i željenom izgledu površina.

Postupke pripreme površine obično čine operacije odmašćivanja te mehaničke i kemijske pripreme podloge. [3]

4.1.1 Odmašćivanje

Odmašćivanje obradaka služi kako bi se odstranile biološke i mineralne masne tvari, odnosno teški ugljici iz nafte, trigliceridi iz biljki, životinja ili ljudi. Te tvari potječu od sredstava za hlađenje i podmazivanje pri mehaničkom oblikovanju obradaka odvajanjem čestica ili plastičnom deformacijom, od masnih prevlaka za privremenu zaštitu i od rukovanja golim rukama. [3]

Postupci odmašćivanja su:

- pomoću lužnatih otopina
- pomoću organskih otopina
- elektrokemijsko odmašćivanje
- odmašćivanje ultrazvukom.

4.1.2 Mehanička priprema

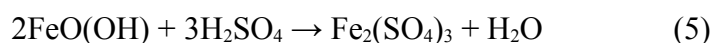
Mehaničkom obradom skidaju se korozijski produkti i ona se može sastojati od brušenja (grubog i finog), poliranja, obrade u bubnjevima, četkanja, pjeskarenja, čišćenja suhim ili mokrim mlazom abraziva, i sačmarenja. [2] Čišćenje površine navedenim mehaničkim postupcima najčešće se postiže odvajanjem čestica s obrađivanih ploha trenjem s manje-više oštrobriđnim zrnima tvrdih materijala (abraziva). [3]

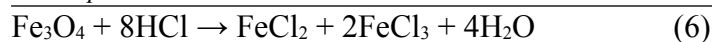
4.1.3 Kemijska priprema

Kemijska priprema podloga za prevlačenje provodi se kroz spontane i elektrolitičke reakcije pa se postupci dijele na obične kemijske i elektrokemijske. Tim se postupcima odstranjuju korozijski produkti (dekapiranje ili nagrivanje) ili se kondicionira površina podloge (nemehaničko poliranje i posvajivanje te najedanje)

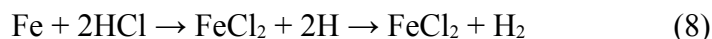
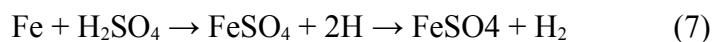
Najvažniji postupak kemijskog odstranjivanja korozijskih produkata je otapanje hrđe i okujine s ugljičnog i niskolegiranog čelika te s lijevanog željeza kiselinskim dekapiranjem odnosno nagrivanjem, pri čemu se oksidi i hidroksidi željeza otapaju kao soli uz nastajanje vode kao nusprodukta. Najčešće se izvodi 3 do 20 %-tnom sumpornom ili klorovodičnom kiselinom. Otopine za dekapiranje pripremaju se dodavanjem koncentriranih kiselina (96 do 98 %-tne sumporne, odnosno 32 do 37 %-tne klorovodične) u vodu. Sulfatna kiselina se koristi na 40 do 80 °C jer pri sobnoj temperaturi djeluje presporo. Kloridnom se kiselinom dekapira na 20 do 35 °C jer više temperature nisu dozvoljene zbog razvijanja otrovnih para. [3]

Glavni sastojci hrđe, $2\text{FeO}(\text{OH})$, odnosno okujine, Fe_3O_4 , otapaju se u sulfatnoj ili kloridnoj kiselini prema jednadžbama 5 i 6 koje odgovaraju trošenju kiselina na korisni učinak dekapiranja:





Do nepoželjnih reakcija dolazi kada kiselina dođe u dodir sa željezom prodiranjem kroz porozni sloj korozijskih produkata ili lokalnim otapanjem tog sloja prema reakcijama prikazanim u jednadžbama 7 i 8:



Te reakcije nepotrebno troše kiselinu, uzrokuju vodikovu bolest i oštećuju obratke smanjujući im dimenzije i ohrapvljujući im površinu. Da bi se ove reakcije usporile, kiselinama se dodaju inhibitori korozije koji već u niskim koncentracijama (obično <5 g/L) usporavaju koroziju 5 do 25 puta. Osim korozije, smanjuje se i zagađenost zraka u radionici jer inhibitori koče razvijanje mjehurića vodika koji povlače za sobom kapljice kiseline. Takvom primjenom inhibitora može se uštedjeti do 35% kiseline pa se rad s inhibiranom otopinom naziva štednim dekapiranjem. [3]

Željezni materijali se osim u razrjeđenoj sulfatnoj ili kloridnoj kiselini mogu dekapirati u otopinama fluoridne, fosfatne, amidosulfonske i nekih organskih kiselina. Fluoridna kiselina je pogodna za skidanje slojeva u kojima ima SiO_2 , npr. s odljevaka iz kremenog pijeska. Nakon dekapiranja fosfatnom kiselinom na površini zaostaje tanak sloj željeznog fosfata što onemogućava kvalitetno nanošenje metalnih i nekih nemetalnih prevlaka, ali čini dobru podlogu za fosfatiranje i premazivanje organskim premazima. [3]

Kiselinsko dekapiranje provodi se uranjanjem, često uz pokretanje obradaka ili miješanje otopine. Dekapirani obratci temeljito se ispiru vodom, uranjanjem ili mlazom. Kisele otopine za dekapiranje povremeno treba mijenjati ili regenerirati. Na dekapiranim površinama ponekad zaostaje mulj koji čine slabije topljive faze korozijskih produkata ili metala. Mulj se uklanja četkanjem, izlaganjem ultrazvuku, razrijeđenim oksidativnim kiselinama odnosno ispiranjem snažnim mlazom vode.

Ponekad se umjesto kiselinskog primjenjuje lužnato dekapiranje ili dekapiranje talinama. Za lužnato dekapiranje željeznih metala služe vruće 10 do 20 %-tne otopine NaOH uz dodatak oksidansa, reducensa ili liganda koji daju topljive komplekse. Kao oksidans se najčešće koristi KMnO_4 , a kao reducens suspendirana zrnca Zn ili Al. Oksidacijom odnosno redukcijom produkata korozije željeza nastaju čestice koje djelomično zaostaju kao mulj na površini obradaka pa je nužno naknadno čišćenje. [3]

Za dekapiranje mogu poslužiti i paste kojima se predmeti premazuju uz pomoć kista ili krpa i nakon određenog vremena se ispiru vodenim mlazom uz eventualno četkanje. Paste se prave od netopljivih prašaka ili od želatinoznih tvari, koje otapaju korozijske produkte, i od vode. Najčešće se primjenjuju kisele paste za skidanje hrđe i okujine.

Elektrolitičko dekapiranje temelji se na primjeni istosmjerne struje iz izvora niskog napona. Cikličkim promjenama smjera struje djelomično se izbjegavaju nedostaci katodnog (vodikova bolest) odnosno anodnog procesa (otapanje metala). Postupak završava anodno da bi se izbjegla vodikova bolest.

Smanjivanje hrapavosti metala kemijskim postupkom naziva se kemijskim poliranjem, a ako se time dobiva i sjajna površina, naziva se kemijskim posjajivanjem. Postupak se temelji na geometrijski uvjetovanom otapanju metala u elektrolitu, tj. na bržem otapanju izbočina nego udubina mikropfila. Geometrijsko uvjetovano otapanje, tj. povećanje glatkoće uzrokuju otopine koje oblikuju viskozni sloj uz metal ili čine njegovu površinu polupasivnom. Zbog tankog viskoznog sloja, odnosno zbog nepostojanja pasivnog filma na mikroizbočinama, one se brže otapaju. Najčešće se primjenjuju smjese dvije kiseline, npr. H_3PO_4 i HNO_3 , HNO_3 i H_2SO_4 . [3]

4.2 Komponente premaza

Sva premazna sredstva sadržavaju vezivo, koje čini opnu prevlake, i otapalo odnosno razrjeđivač, koji obično otapa vezivo, a regulira viskoznost. Osim toga, premazna sredstva mogu sadržavati netopljive praškove (pigmente i punila) koji daju nijansu i čine premaze neprozirnim, i različite dodatke odnosno aditive.

4.2.1 Veziva

Veziva su organske tvari u tekućem ili praškastom stanju koje povezuju sve komponente premaznog sredstva, a nakon nanošenja stvaraju tvrdi zaštitni sloj. Po sastavu mogu biti razne smjese na bazi sušivih ulja, poliplasta, derivata celuloze, prirodnih smola i bituminoznih tvari. Vezivo premaznog sredstva bitno se razlikuje od tvari koja čini opnu prevlake ako ona nastaje kemijskim otvrdnjivanjem. [1]

4.2.2 Otapala

Otapala (razrjeđivači) su hlapivi organski spojevi u kojima se vezivo otapa, a da pritom ne dolazi do kemijskih promjena. Upotrebljavaju se za postizanje određene viskoznosti zaštitnih sredstava, tako da se ona mogu lako nanijeti na metalnu površinu. [2]

Otapala su uvijek niskoviskozne i lakohlapive smjese na osnovi alifatskih, aromatskih i kloriranih ugljikovodika, alkohola, ketona i estera. Te organske kapljevine često služe kao i razrjeđivači za sniženje viskoznosti premaznih sredstava i kao otapala za njihova veziva. Otapalo je komponenta koja se dodaje u premaz pri proizvodnji, a razrjeđivač se po potrebi dodaje neposredno prije nanošenja. [1]

4.2.3 Pigmenti

Pigmenti su prirodne ili umjetne, organske ili anorganske, obojene ili neobojene netopljive čestice u obliku praha, paste ili vlakana koje su obično već u proizvodnji raspršene u premaznu sredstvu i koje se ne otapaju u vezivu, čime se postiže neprozirnost i obojenje naliča, a redovito poboljšava i njihovo zaštitno djelovanje, otpornost na svjetlo i grijanje te mehanička svojstva. [1]

Pigmenti mogu biti dekorativni, antikorozijski i pigmenti koji imaju obje funkcije. Prema mehanizmu djelovanja postoje aktivni i inertni zaštitni pigmenti. Aktivnost zaštitnih pigmenata zasniva se na inhibiciji korozije, pasivaciji površine, na katodnoj zaštiti metalne podloge te na neutralizaciji kiselih tvari iz okoline. Inertnost se zasniva na barijernom učinku. [1]

4.2.4 Punila

Punila su anorganske tvari, bijele ili slabo obojene, netopljive u primijenjenu mediju. Dodaju se u premaze zbog poboljšavanja mehaničkih svojstava, mazivosti i svojstava tečenja, zbog povećanja i smanjenja sjaja i zbog poboljšanja barijernih svojstava filma, odnosno zbog otpornosti filma prema difuziji vode i agresivnih medija. Dobivaju se iz prirodnih minerala ili

sintetskim taloženjem iz vodenih otopina. Prema kemijskom sastavu mogu biti sulfati, karbonati, oksidi i silikati. [1]

4.2.5 Aditivi

Aditivi se dodaju premaznim sredstvima u malim udjelima (ispod 5% masenih), a najvažniji među njima su katalizatori oksidativne polimerizacije, odnosno umrežavanja, omekšivači veziva i organski inhibitori korozije. [3] Unatoč malom udjelu, imaju značan utjecaj na svojstva. Dodaju se kako bi se spriječili nedostaci u premazima (npr. sedimentacija, pjena) ili da daju specifična svojstva (npr. klizavost, vatrousposorenje) koja se inače teško postižu. Treba obratiti pažnju na koncentraciju pri dodavanju aditiva jer s većom koncentracijom raste i broj nepoželjnih nuspojava. [1]

Prema nedostatku na koji djeluju, aditivi mogu biti [1]:

- disperzanti i okvašivači
- reološki aditivi
- aditivi protiv pjenjenja
- aditivi za poboljšanje izgleda površine
- katalizatori i sušila
- konzervansi
- svjetlosni stabilizatori
- korozijski inhibitori

4.3 Klasifikacija premaza

Premazna sredstva mogu se podijeliti na više glavnih načina i to [1]:

- prema sastavu (prema vrsti veziva, pigmenta ili prema vrsti razrjeđivača otapala)
- prema osnovnoj namjeni (sredstva za zaštitu od korozije, mehaničkog oštećivanja, požara, biološkog obraštanja, sredstva za dekoraciju, električnu izolaciju)
- prema izgledu (bezbojna i obojena, mutna i sjajna)
- prema podlogama na koje se nanose (crni i obojeni metali, beton, drvo)

- prema broju sastojaka koji se miješaju prije nanošenja (jednokomponentna, dvokomponentna, višekomponentna sredstva)
- prema ulozi u premaznu sustavu (temeljna, međuslojna i pokrivna sredstva)
- prema mehanizmu sušenja (fizikalno isparivanje razrjeđivača/otapala, kemijsko otvrdnjavanje reakcijama u vezivu ili s vezivom).

S tehničkoga gledišta, najvažnija je podjela prema mehanizmu sušenja.

4.3.1 Fizikalno sušenje

Pri fizikalno sušenim premazima filmovi se formiraju hlapljenjem otapala u tri faze [1]:

1. faza – brzo hlapljenje otapala s površine čija je posljedica povećanje koncentracije polimera, a uslijed toga i smanjenje aktine površine isparavanja
2. faza – hlapljenje otapala difuzijom kroz slojeve koncentrirane polimerne otopine što uzrokuje daljnje povećanje koncentracije polimera, a time i nepokretnost prisutnih makromolekula
3. faza – hlapljenje preostalog otapala u filmu

Nakon te tri faze stvara se polimer, suh na prašinu. Takav postupak sušenja filma isključivo je ostvaren hlapljenjem otapala što znači da je za tu vrstu sušenja izbor otapala bitan. Fizikalnim se načinom suše visokomolekulski termoplastični polimeri, boje na bazi otapala i boje na bazi vode.

4.3.2 Kemijsko sušenje/otvrdnjivanje

Kemijsko sušenje može se biti oksidacijsko i dvokomponentno sušenje, ali i na temelju drugih polimerizirajućih reakcija. Kod oksidacijskog sušenja film nastaje hlapljenjem organskog ili vodenog otapala uz reakciju kisika i veziva koji stvara konačni film. Takvom sušenju potvrđena su ulja bilo kao samostalna veziva ili kao modifikacija u složenijim vezivima. Sušenje je duže pri nižim temperaturama jer je i reakcija kisika i veziva pri nižim temperaturama sporija. Zbog sporosti reakcije pri sobnim temperaturama dodaju se katalizatori koji ubrzavaju stvaranje filma. Dvokomponentnom sušenju podliježu boje koje se sastoje od osnove (baze) i sredstva za otvrdnjivanje (komponente). Film nastaje hlapljenjem otapala, ako je ono prisutno, i naknadnom kemijskom reakcijom između veziva i sredstva za

otvrdnjivanje koja se zamiješaju neposredno prije upotrebe. Na taj način otvrdnjuju epoksidi, PUR poliesteri, PUR akrilne i epoksi smole i slične tvari. Od drugih polimerizirajućih reakcija na kojima se temelji sušenje, to su reakcije veziva s vlagom u zraku, ugljičnim dioksidom u zraku ili polimerizacije pri povišenim temperaturama u trajanju od nekoliko sati pri 200°C (silikon) [1].

4.4 Sustav premaza

Premazi se u višeslojnu sustavu prema namjeni dijele na [1]:

- temeljne premaze koji osiguravaju adheziju na podlogu i sprječavaju koroziju
- međupremaze koji daju neprozirnost, povećavaju debljinu filma i poboljšavaju zaštitni učinak sustava
- završne premaze koji zadovoljavaju estetske zahtjeve i zahtjeve na npr. otpornost na abraziju, utjecaj okoline.

Značajke temeljnog premaza su prionjivost, kohezija, inertnost, vezivanje s međupremazom i elastičnost. Temeljni premazi moraju biti kompatibilni s velikim brojem pokrivnih premaza te omogućiti dugi vremenski interval premazivanja. Glavna svrha međupremaza je osigurati potrebnu debljinu sustava premaza, jaku kemijsku otpornost, nepropusnost na vlagu, povećani električni otpor, jaku koheziju i jaku vezu između temeljnoga i završnog sloja. Neke od glavnih funkcija završnog premaza su osiguravanje otpornosti sustava premaza na kemikalije, vodu, trošenje, tvoriti barijeru prema utjecajima okoline i osigurati lijep izgled. [1] [12]

4.5 Mehanizam zaštitnog djelovanja premaza

Premazi svoju zaštitnu funkciju ostvaruju na temelju tri glavna principa dodavanjem odgovarajućih pigmenata [1]:

- učinkom barijere
- učinkom inhibitora
- galvanskim učinkom.

4.5.1 Učinak barijere

Učinak barijere postiže se primjenom premaza debljine od 250 do 500 μm s vrlo niskom propusnošću na vodu. Formirana barijera zadržava nabijene ione i usporava prodor vode i kisika prema površini. Pigmenti u listićima u premazu utječu na način da se učinak barijere može postići i pri manjim debljinama premaza zbog njihove usporedne orijentacije s površinom, odnosno prethodnim slojem. Učinak barijere je temelj zaštite premazima za čelik koji je neprekidno uronjen. [1]

4.5.2 Učinak inhibitora

Učinak inhibitora postiže se primjenom temeljnih premaza s inhibitorским pigmentima koji koče ionizaciju metala na način da pasiviraju površinu, tvore netopljive slojeve korozijske produkte te neutraliziraju kisele tvari iz okoline. Kako bi inhibitorски pigmenti mogli kočiti koroziju metala u vodenim elektrolitima, moraju biti barem slabo topljivi u vodi, no ne smiju biti lako topljivi jer bi se brzo potrošili. Neki od inhibirajućih pigmenata imaju tendenciju reagiranja s vodom što bi u premazu na uronjenim konstrukcijama rezultiralo pojavom mjehurića i ranim propadanjem pa se iz tog razloga uglavnom primjenjuju za zaštitu u atmosferskim uvjetima. [1]

4.5.3 Galvanski učinak

Galvanski učinak ostvaruje se kugličastim pigmentom od praškastog cinka u temeljnim premazima čelika i lijevanog željeza. Time nastaje članak u kojem cink predstavlja neplemenitiji metal pa će tako on biti izložen koroziji, a čelična odnosno željezna podloga će biti zaštićena. Primjenom kugličastih pigmenata sa širokim rasponom ekvivalentnih promjera postiže se bolja popunjenost međuprostora između pigmentnih čestica pa tako i manja propusnost. Temeljni premazi sa Zn-prahom su neupotrebljivi u jače kiselim elektrolitima ($\text{pH} < 4,5$) jer je Zn u njima lako topljiv. Premazi pigmentirani Zn-prahom koriste se za privremenu zaštitu konstrukcija od nelegiranih konstrukcijskih čelika u proizvodnji, tijekom skladištenja i transporta, kada se završno premazivanje sustava obavlja nakon montaže. [1]

5. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu ovog rada provedena su ispitivanja prionjivosti zaštitnog premaza na različito pripremljenim površinama pločica od općeg konstrukcijskog čelika dimenzija 150 mm x 100 mm x 5 mm prije i nakon korozijskih ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori. Cilj eksperimenta je utvrđivanje utjecaja različitih sredstava za kemijsku pripremu površine na prionjivost zaštitnog premaza. Sve pripreme i ispitivanja provedeni su u Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

Pripremljeno je pet različitih skupina uzoraka od po tri pločice. Tri su skupine pločica pjeskarene, s njihove površine su uklonjeni prethodno nastali korozijski produkti, dok su preostale dvije skupine dodatno korodirane u slanoj komori.

Od sredstava za kemijsko tretiranje površine prije nanošenja premaza korištena je sumporna kiselina (20%), te CorrVerter® i VpCI®-418 L, proizvođača Cortec Corporation.

U tablici 1 navedene su ispitivane skupine uzoraka prema pripremi površine i korištenim sredstvima.

Tablica 1. Ispitivane skupine podijeljene prema pripremi površine

SKUPINA	MEHANIČKA PRIPREMA	KEMIJSKA PRIPREMA
A	pjeskareno	-
B	pjeskareno	CorrVerter®
C	pjeskareno	VpCI® 418 L
D	-	H ₂ SO ₄ (20%)
E	-	CorrVerter®

Skupina pločica A nije kemijski pripremljena prije nanošenja premaza, već je zaštitni premaz nanešen direktno na pjeskarenu površinu.

Slika 14 prikazuje pločicu pjeskarene površine.



Slika 14. Pjeskarena pločica

U skupini B, na pjeskarenu površinu je prije nanošenja premaza nanešen CorrVerter®. CorrVerter® je brzosušajući jednokomponentni premaz na bazi vode koji na korodiranoj površini s korozivskim produktima formira hidrofobni pasivni sloj koji sprječava daljnje procese korozije. Prije nanošenja CorrVerter®-a površina mora biti odmašćena te očišćena od labavih korozivskih produkata i bilo kojih nečistoća koje bi mogle utjecati na prionjivost premaza.

Na slici 15 prikazana je pločica premazana CorrVerter®-om.



Slika 15. Pločica premazana CorrVerter®-om

Skupina C je nakon pjeskarenja isprana desetpostotnom otopinom teško alkalnog sredstva za čišćenje i odmašćivanje površine VpCI®-418 L koje sadrži inhibitore korozije kako bi zaštitilo metalne dijelove od korozije nakon čišćenja. Nakon tretiranja s VpCI®-418 L, površina nije dodatno ispirana.

Na slici 16 prikazan je VpCI®-418 L te korišteni omjeri vode i VpCI®-418 L



Slika 16. VpCI®-418 L i korišteni omjeri vode i inhibitora

Pločice u skupini D nisu mehanički pripremljene, njihova površina je korodirana te su kemijski pripremljene uranjanjem u dvadesetpostotnu sumpornu kiselinu u trajanju od dvadeset minuta. Na slikama 17 i 18 prikazane su pločice prije i nakon uranjanja u sumpornu kiselinu.



Slika 17. Pločice prije uranjanja u sumpornu kiselinu prekrivene korozijskim produktima



Slika 18. Pločice nakon tretiranja sumpornom kiselinom

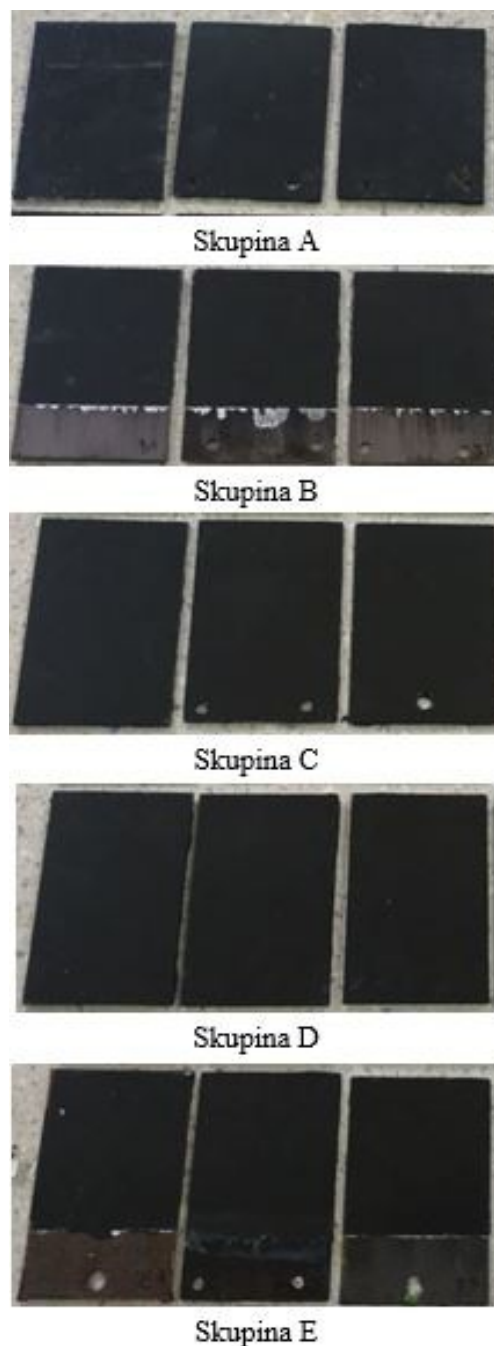
Skupina E također je mehanički neobrađena, osim uklanjanja pokretljivih korozivskih produkata s površine što je zahtjev za nanošenje prethodno opisanog CorrVerter®-a.

Na slici 19 prikazana je pločica skupine E tretirana CorrVerter®-om.



Slika 19. Pločica korodirane površine premazana CorrVerter®-om

Nakon pripreme površine, na sve pločice nanešen je zaštitni premaz VpCI-386® proizvođača Cortec Corporation. VpCI-386® akrilni je premaz na bazi vode sa sadržajem mješavine neotrovnih organskih inhibitora korozije koji na površini tvori polimernu barijeru što značajno umanjuje procese ionizacije metala. Uzorci nakon sušenja prikazani su na slici 20.



Slika 20. Uzorci pripremljeni i premazani VpCI-386® akrilnim premazom

5.1 Mjerenje debljine zaštitnog premaza

Nakon sušenja uzoraka, provedeno je mjerenje debljine zaštitnog premaza na svim uzorcima. Debljina premaza mjerena je uređajem QuaNix 1500, sukladno normi EN ISO 2808 prikazanim na slici 21.

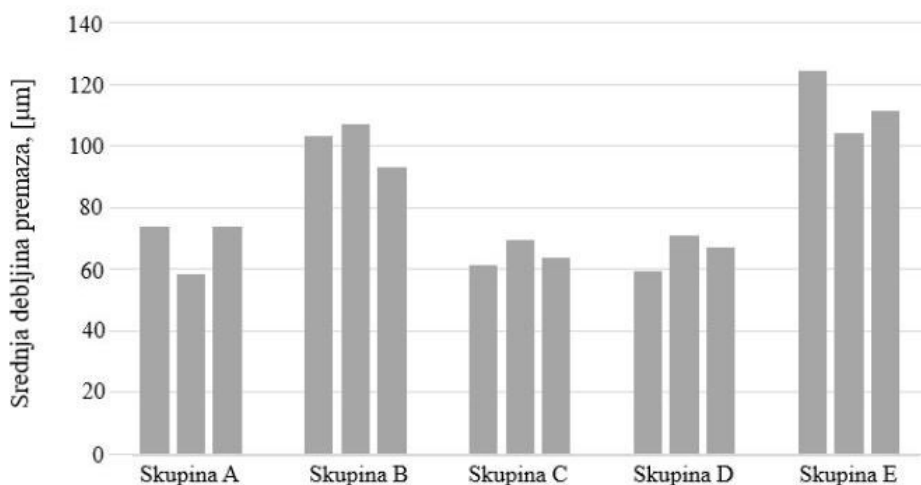


Slika 21. QuaNix 1500 uređaj za mjerenje debljine zaštitnog premaza

Rezultati mjerenja prikazani su u tablici 2, a na slici 22 nalazi se grafički prikaz srednjih debljina premaza za svaku pločicu svake skupine uzoraka.

Tablica 2. Izmjerene debljine premaza

Skupina uzoraka	Broj uzorka	Izmjerena debljina premaza δ , [μm]										Srednja debljina, [μm]
A	1	67,9	64,4	81,2	71,9	65,1	72,9	69,8	67,2	85,4	92,8	73,86
	2	92,8	51,6	50,2	56,8	47,5	72,5	54,5	49,7	48,2	60,5	58,43
	3	78,1	93,3	62,3	88,6	74,6	78,5	62,7	66,9	74,2	58,3	73,75
B	1	109	106	121	91,6	89,8	88,8	128	91,3	88,7	120	103,42
	2	122	112	96,2	115	97,8	93	116	107	111	100	107,00
	3	103	93,9	72,3	84,5	100	96,1	118	112	64,1	86,6	93,05
C	1	61,4	60,6	70,9	60,8	53,8	65,9	64,6	61,9	49,3	63,8	61,30
	2	55,6	50,9	80,2	56,9	65,9	61,8	66,2	69,1	63,9	69,2	69,27
	3	74,9	82,2	95,4	66,1	90,1	55,5	56,3	60,3	75,7	68,5	63,57
D	1	61,8	57,1	49,0	47,9	60,5	74,6	52,0	66,0	67,2	58,8	59,49
	2	77,0	59,2	80,8	49,8	77,5	66,3	67,0	66,6	72,3	91,2	70,77
	3	63,5	59,6	62,2	72,2	84,8	60,1	61,9	80,7	70,1	56,4	67,15
E	1	154	97,1	107	111	154	115	170	107	114	115	124,41
	2	106	121	126	130	95,8	95,7	78,7	92,6	110	85,4	104,12
	3	102	97,8	107	146	125	109	116	107	95,5	111	111,63



Slika 22. Grafički prikaz srednjih debljina premaza svih skupina uzoraka

Uzroci odstupanja u debljini premaza su ručno nanošenje premaza kistom te različita stanja površine pločica prije nanošenja premaza.

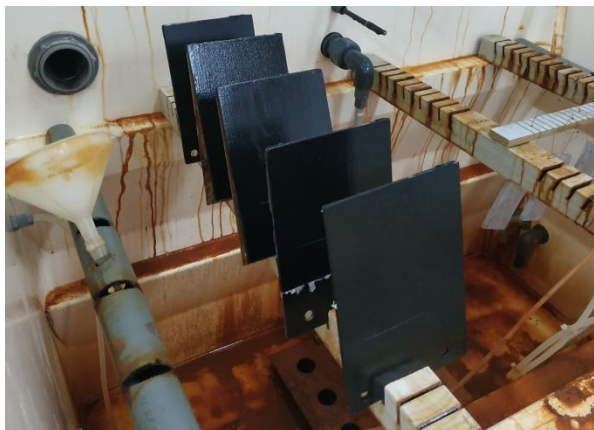
5.2 Korozijsko ispitivanje u slanoj komori

Ispitivanjem u slanoj komori oponaša se morska atmosfera na način da se otopina natrijevog klorida raspršuje po ispitnim uzorcima. Ispitivanje je provedeno u slanoj komori Ascott S450, sukladno normi HRN EN ISO 9227:2012 u trajanju od 7 dana, odnosno 168 sati. Temperatura u komori je 35 °C, koncentracija otopine NaCl je 5%. Slana komora prikazana je na slici 23.



Slika 23. Slana komora Ascott S450, Laboratorij za zaštitu materijala

Prije stavljanja u komoru, po jedna pločica od svake skupine uzoraka zarezana je skalpelom u duljini od 5 cm kako bi se nakon ispitivanja moglo ocijeniti širenje korozije ispod područja oštećenog premaza. Na slici 24 prikazani su uzorci prije stavljanja u komoru.



Slika 24. Uzorci prije zatvaranja slane komore

Neposredno nakon vađenja uzoraka iz slane komore potrebno je ocijeniti mjehuranje jer se s vremenom mjehuri povuku. Ispitivanje mjehuranja provedeno je sukladno normi ISO 4628-2. Ocjena mjehuranja provodi se usporedbom površine ispitnih uzoraka s fotografijama koje se nalaze u normi. Norma dijeli mjehure u četiri veličine s oznakama 2, 3, 4 i 5 koje se navode u zagradama te u četiri stupnja gustoće mjehura s oznakama 2, 3, 4 i 5. [norma blistering] Nakon vađenja uzoraka iz slane komore, primijećeno je mjehuranje na uzorcima iz skupina A, C i D. Na pjeskarenom uzorku bez kemijske pripreme površine (skupina A) mjehuri su ocijenjeni ocjenom 2(S2), na pjeskarenom uzorku tretiranim sredstvom VpCI®-418 L

(skupina C) ocjena mjehura je 3(S2), te je na uzorku nepjeskarene površine kemijski tretirane u sumpornoj kiselini (skupina D) ocjena 4(S2). Vidljivi mjehuri nastali su stvaranjem korozijskih produkata ispod površine premaza što će utjecati na prionjivost istog.

Na uzorcima je provedeno ocjenjivanje stupnja korozije uz urez sukladno normi ISO 4628-8. Stupanj korozije izračunava se prema jednadžbi:

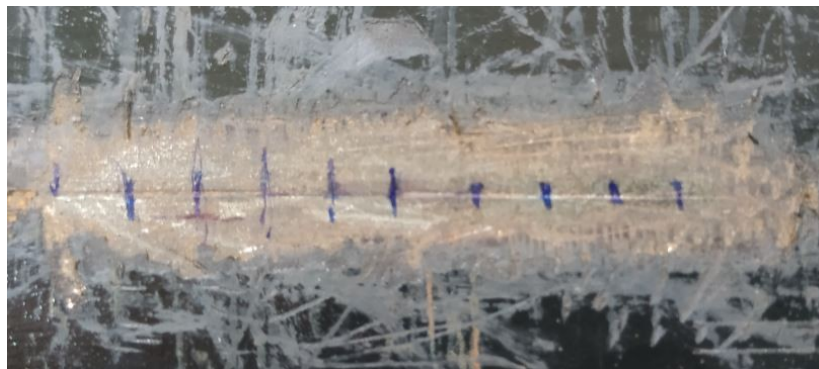
$$M = \frac{w - c}{2} \quad [9]$$

gdje je: - M – ocjena stupnja korozije

- c – širina zone korozije, mm

- w – širina ureza, mm

Širina ureza jednaka je debljini oštice skalpela, a iznosi 0,2 mm. Širina zone korozije mjeri se na svakih 0,5 cm po duljini ureza, isključujući početnih i krajnjih 0,5 cm, dakle na 8 jednako udaljenih intervala. Na slici 25 prikazan je urez podijeljen na segmente od 0,5 cm.



Slika 25. Urez podijeljen na segmente od 0,5 cm

Rezultati mjerenja dani su u tablici 3 zajedno s izračunatom ocjenom stupnja korozije.

Tablica 3. Ocjena stupnja korozije uz urez

Skupina uzoraka	Izmjerena širina zone korozije w , [mm]								Širina zone korozije	Ocjena stupnja korozije
									c , [mm]	M , [mm]
A	1,2	3,4	4,7	3,9	1,8	6,4	3,4	5,0	3,725	1,76
B	0,3	0,2	0,3	2,8	3,2	0,6	2,2	0,4	1,25	0,525
C	0,4	0,5	0,3	0,3	0,2	0,4	2	0,2	0,5375	0,1688
D	0,9	2,1	0,8	0,4	1,2	1,8	0,6	0,8	1,075	0,4375
E	0,2	0,3	0,2	0,3	0,4	0,2	0,2	0,3	0,2625	0,0313

Na uzorcima iz slane komore ocijenjeno je i hrđanje (*rusting*) sukladno normi ISO 4628 – 3. Hrđanje se ocijenjuje vizualno, uspoređujući uzorke s fotografijama danim u normi, u šest stupnjeva s oznakom R_i i znamenkama 0, 1, 2, 3, 4 i 5, s obzirom na površinu zahvaćenu hrđom. Na uzorku iz skupine A (pjeskareno + VpCI® 386) hrđanje je ocijenjeno s R_i 2, na uzorku iz skupine B (pjeskareno + CorrVerter® + VpCI® 386) ocjena je R_i 0, dok je na ostalim uzorcima ocjena R_i 1, s tim da je hrđa na uzorku iz skupine E (korodirano + CorrVerter® + VpCI 386®) primjećena na samo 2 lokaliteta.

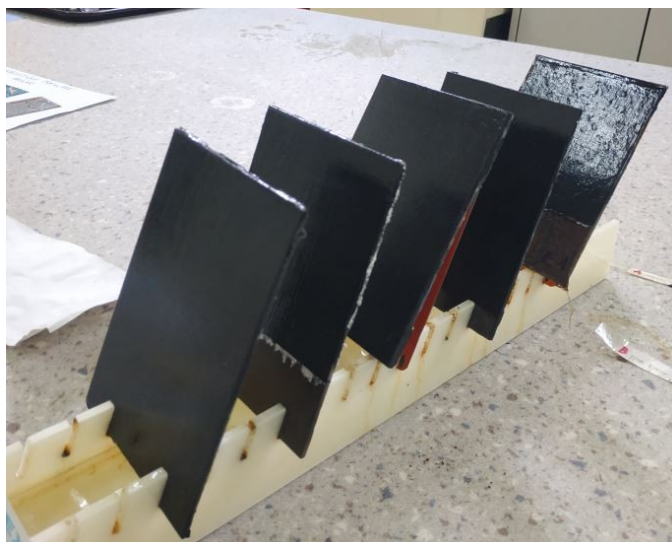
Tablica 4 prikazuje uzorke nakon ispitivanja u slanoj komori s rezultatima ispitivanja.

Tablica 4. Prikaz uzoraka s pripadajućim izmjerenim i određenim rezultatima ispitivanja

Skupina uzoraka	Uzorak nakon 168 h u komori	Srednja debljina premaza, [μm]	Mjehuranje (ISO 4628-2)	Korozija oko ureza, M (ISO 4628-8)	Hrđanje (ISO 4628-3)
A		73,75	2(S2)	1,76	Ri 2
B		93,05	-	0,525	Ri 0
C		63,57	3(S2)	0,1688	Ri 1
D		67,15	4(S2)	0,4375	Ri 1
E		111,63	5(S2)	0,0313	Ri 1

5.3 Korozijsko ispitivanje u vlažnoj komori

Vlažna komora oponaša uvjete tople i vlažne atmosfere uz vodeni kondenzat. Ispitivanja u vlažnoj komori provedena su u uređaju Humidity Cabinet Model AB6, proizvođača C&W, sukladno normi HRN EN ISO 6270-2:2007. Temperatura ispitivanja je 40 °C, relativna vlažnost zraka je oko 100 %, s orošavanjem uzoraka. Na slici 26 prikazani su uzorci prije korozijskog ispitivanja u vlažnoj komori.



Slika 26. Uzorci prije korozijskog ispitivanja u vlažnoj komori

Mjehuranje se na uzorcima iz vlažne komore pojavilo na pločici iz skupine E, odnosno pločici korodirane površine na koju je prije premaza VpCI 386 nanešen CorrVerter®-om, s ocjenom 5(S2) što ukazuje na visoki stupanj procesa korozije ispod zaštitnog premaza.

Hrđanje se među uzorcima iz vlažne komore pojavilo također samo na uzorku iz skupine E s ocjenom Ri 4.

U tablici 5 prikazani su uzorci nakon korozijskog ispitivanja u vlažnoj komori u trajanju od 168 sati s pripadajućim rezultatima ispitivanja.

Tablica 5. Uzorci nakon ispitivanja u vlažnoj komori s pripadajućim rezultatima

Skupina	Uzorak nakon 168 h u komori	Srednja debljina premaza, [μm]	Mjehuranje (ISO 4628-2)	Hrđanje (ISO 4628-3)
A		58,43	-	-
B		107	-	-
C		69,27	-	-
D		70,77	-	-
E		104,12	5(S2)	Ri 4

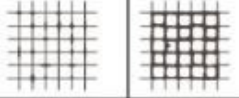
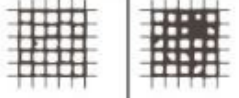
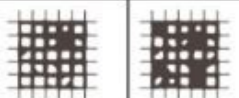
5.4 Ispitivanje prionjivosti premaza

Prionjivost premaza na podlogu utječe na kvalitetu njegovog zaštitnog djelovanja i dužinu vijeka trajanja zaštite metalne podloge. Provedena su ispitivanja prionjivosti premaza urezivanjem mrežice (*engl. Cross-cut test*) i vlačnom metodom (*engl. Pull-off test*).

5.4.1. Ispitivanje prionjivosti premaza urezivanjem mrežice (*Cross-cut test*)

Prionjivost premaza na podlogu određuje se metodom urezivanja mrežice prema normi ISO 2409. Ispitivanje se obavlja na način da se uz pomoć instrumenta ureže 2 x 6 ureza pod pravim kutem što rezultira mrežom od 25 kvadratića. Prema normi, za debljine premaza od 60 µm do 120 µm potreban razmak između rezova je 2 mm. Nakon urezivanja četkom se uz lagani pritisak prijeđe preko mrežice u oba smjera, priljepi ljepljiva vrpca te se nakon uklanjanja vrpce promatra postotak slobodne površine. U tablici 6 prikazana je skala oštećenja premaza kojom se opisuju rezultati ispitivanja sukladno s normom.

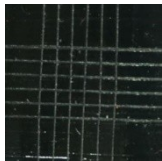
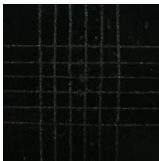
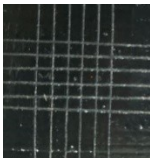
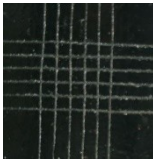
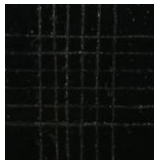
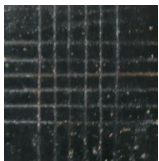
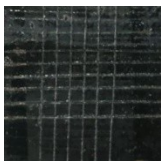
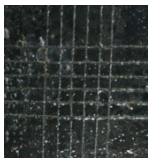
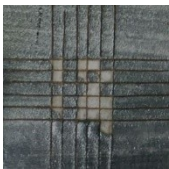
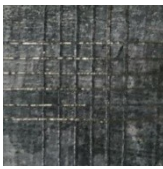
Tablica 6. Skala oštećenja premaza

	Rubovi su potpuno glatki, niti jedan kvadratić mrežice nije oštećen ni oljušten	0
	Vrlo malo premaza je oštećeno i oljušteno na području sjecišta ureza. Manje od 5 % površine je oštećeno.	1
	Dio premaza oštećen je i oljušten na rubovima i sjecištima ureza u mrežici. 5 do 15 % površine je oštećeno.	2
	Premaz je oljušten na rubovima i po sjecištima ureza. 15 do 35 % površine je oljušteno.	3
	Premaz je oljušten duž rubovija cijelih ureza, neki kvadratići su potpuno oljušteni. Sveukupno je oljušteno 35 do 65 % površine.	4
	Više od 65 % površine je oljušteno	5

Ispitivanje je provedeno na uzorcima iz slane i vlažne komore te na referentnim uzorcima koji nisu bili ispitivani u vlažnoj i slanoj komori.

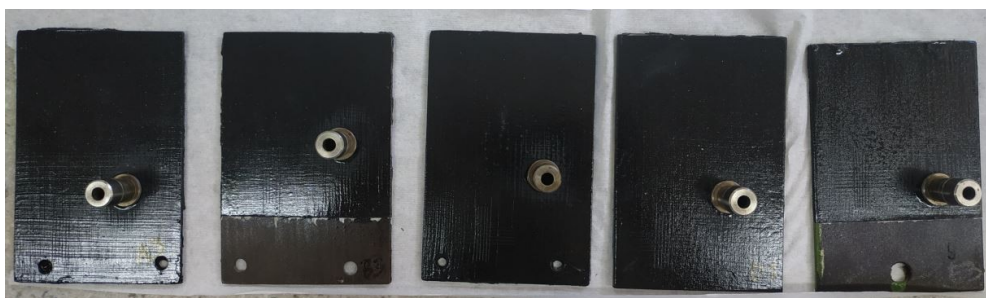
U tablici 7 prikazani su uzorci nakon ispitivanja metodom urezivanja mrežice s pripadajućim ocjenama prionjivosti premaza.

Tablica 7. Uzorci nakon ispitivanja urezivanjem mrežice s pripadajućom ocjenom oštećenja premaza

Ocjena oštećenja premaza referentne skupine				
A	B	C	D	E
				
0	0	0	0	0
Ocjena oštećenja premaza skupine ispitivane u slanoj komori				
A	B	C	D	E
				
1	0	0	0	5
Ocjena oštećenja premaza skupine ispitivane u vlažnoj komori				
A	B	C	D	E
				
0	4	0	0	3

5.4.2 Ispitivanje prionjivosti premaza vlačnom metodom (Pull-off test)

Ispitivanje prionjivosti premaza vlačnom metodom provodi se u skladu s normom ISO 4624, lijepljenjem čunjića na premazanu podlogu. Nakon što se ljepilo osuši (oko 20 minuta) kroz sredinu čunjića se posebnim alatom uklanja ljepilo koje se nije stvrdnulo kako se vrh mjernog uređaja ne bi zaljepio za površinu uzorka. Na slici 27 nalaze se pločice referentne skupine s nalijepljenim čunjićima.



Slika 27. Referentna skupina pločica s nalijepljenim čunjićima

Kada se ljepilo u potpunosti osuši, mjerni uređaj pričvršćuje se na nalijepljene čunjiće odnosno uzorke. Polaganim postupnim povećanjem sile, čunjići se odvajaju od površine uzorka te se očitava tlak pri kojem dolazi do odvajanja što je prikazano na slici 28.

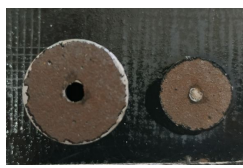
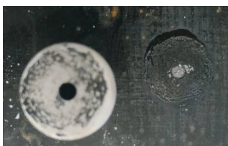


Slika 28. Postupno povećanje sile pri vlačnoj metodi

Ispitivanje je provedeno na referentnoj skupini uzoraka te na uzorcima koji su ispitivani u vlažnoj i slanoj komori.

U tablici 8 prikazani su uzorci nakon ispitivanja prionjivosti premaza vlačnom metodom uz pripadajuće vrijednosti tlakova koji su doveli do odvajanja čunjića od površine.

Tablica 8. Uzorci nakon vlačnog ispitivanja prionjivosti i pripadajući tlakovi odvajanja

Tlak odvajanja od površine referentne skupine, [MPa]				
A	B	C	D	E
				
5,11	6,23	5,31	6,35	4,40
Tlak odvajanja od površine skupine ispitivane u slanoj komori, [MPa]				
A	B	C	D	E
				
4,81	5,79	5,70	9,36	2,15
Tlak odvajanja od površine skupine ispitivane u vlažnoj komori, [MPa]				
A	B	C	D	E
				
5,99	6,35	5,52	6,78	1,08

5.5 Analiza rezultata eksperimenta

Nakon provedenih mjerenja i ispitivanja potrebno je analizirati rezultate kako bi bilo moguće utvrditi utjecaj različitih priprema površine i korištenih sredstava na prionjivost zaštitnog premaza.

5.5.1 Debljina zaštitnog premaza

Srednje debljine premaza između skupina poprilično variraju. Skupine B i E imaju najveće debljine premaza jer je na njih prije zaštitnog premaza nanešen CorrVerter® koji zajedno s korozijskim produktima na površini također stvara zaštitni sloj određene debljine. Skupina E pokazuje veće debljine od skupine E zbog mehanički nepripremljene površine, odnosno zbog visokog stupnja oštećenja površine pa tako i hrapavosti. Varijacije u debljini premaza unutar skupina javljaju se zbog ručnog nanošenja premaza kistom.

5.5.2 Ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori

Nakon 168 sati u slanoj i vlažnoj komori na uzorcima je ocjenjeno mjehuranje i hrđanje, a na uzorcima koji su bili u slanoj komori je ocjenjena i korozija oko ureza.

Što se tiče mjehuranja, kod uzoraka iz vlažne komore ono se pojavilo samo u skupini E čija je oštećena korodirana površina prije zaštitnog premaza premazana CorrVerter®-om. S obzirom na visoki stupanj korozije početne površine, nanešeni CorrVerter® nije uspio formirati pasivni film od apsolutno svih korozijskih produkata te su na taj način preostali korozijski produkti uzrokovali daljnje korozijske procese ispod površine premaza. Kod uzoraka iz slane komore mjehuranje se nije pojavilo u skupini B koja je pjeskarena i tretirana CorrVerter®-om i u skupini E korodirane površine tretirane CorrVerter®-om iz čega se može zaključiti da je CorrVerter® uspio izgraditi pasivan sloj koji je u slanoj komori uspio spriječiti daljnji napredak korozije. U ostalim skupinama mjehuranje se pojavilo, najvišeg stupnja (4) kod skupine D uzoraka korodirane površine, od korozijskih produkata očišćene uranjanjem u dvadesetpostotnu sumpornu kiselinu, bez nanešenih zaštitnih sredstava prije nanošenja zaštitnog premaza.

Hrđanje se u blagom obliku na uzorcima iz slane komore pojavilo u svim skupinama uzoraka osim kod skupine B koja je prije zaštitnog premaza zaštićena i CorrVerter®-om. Viši stupanj hrđanja Ri 2 pokazuje uzorak skupine A pjeskarene površine premazane zaštitnim premazom. Od uzoraka iz vlažne komore hrđanje se pojavilo samo kod uzorka iz skupine E, korodirane površine premazane CorrVerter®-om i zaštitnim premazom, u najblažem obliku. Stupanj korozije oko ureza ocjenjen je kod uzoraka ispitivanih u slanoj komori. Svi uzorci imaju vrijednost korozije manju od 1 čime zadovoljavaju normu, osim uzorka iz skupine A čija je vrijednost korozije oko ureza 1,76 mm iz razloga što njegova hrapava pjeskarena površina prije nanošenja zaštitnog premaza nije tretirana nikakvim dodatnim sredstvima pa je smanjen, odnosno nije povećan otpor napredovanju korozijskog procesa oko ureza. Najmanju vrijednost korozije oko ureza pokazuje uzorak iz skupine E (korodirano + CorrVerter®) što znači da je CorrVerter® formiranjem pasivnog sloja s korozijskim produktima uspio zaustaviti daljnje korodiranje.

5.5.3 Prionjivost zaštitnog premaza

Ispitivanjem prionjivosti premaza urezivanjem mrežice na referentnoj skupini uzoraka nije došlo do oštećivanja premaza što ukazuje na odličnu prionjivost premaza u normalnoj, suhoj atmosferi. Kod uzoraka iz vlažne komore oštećenja stupnjeva redom 4 i 3 pojavila su se kod uzoraka skupina B i E koje su obje tretirane CorrVerter®-om što ukazuje na loš utjecaj CorrVerter®-a na prionjivost premaza u vlažnim uvjetima. Tako i uzorak iz skupine E iz slane komore ima najviši stupanj oštećenja premaza, 5.

Ispitivanjem prionjivosti premaza vlačnom metodom generalno su dobivene ujednačene vrijednosti tlakova odvajanja od površine s iznimkom skupine E (korodirana površina premazana CorrVerter®-om) koja nakon ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori daje višestruko manje vrijednosti tlaka odvajanja od ostalih skupina, a i u referentnoj skupini ima nešto nižu vrijednost nego ostali uzorci. Razlog tomu je loše početno stanje površine i moguć loš utjecaj CorrVerter®-a na prionjivost premaza.

Od ostatka rezultata najviše iskače vrijednost tlaka odvajanja kod uzorka iz skupine D iz slane komore (čak 9,36 MPa u usporedbi s ostalima od oko 6 MPa). Uzorci skupine D korodiranih su površina i prije nanošenja premaza uronjeni su u sumpornu kiselinu uslijed čijeg je nagrivanja moglo doći do formiranja mikrohrapavosti na postojećoj hrapavoj površini uzorka čime je povećana dodirna površina premaza i podloge pa tako i značajno poboljšana

prionjivost premaza kod te skupine. Što se tiče mjesta odvajanja premaza, kod uzoraka iz skupina B i E (premazane CorrVerter®-om) došlo je do otkidanja cjelovitog sloja premaza s podloge, dok je u ostalim skupinama do odvajanja došlo između slojeva premaza što se vidi na površini uzorka nakon ispitivanja i ostacima premaza na čunjićima.

Rezultati ispitivanja metodom urezivanja mrežice i vlačnom metodom podudaraju se.

6. ZAKLJUČAK

Na prionjivost zaštitnog premaza veliki utjecaj ima postupak pripreme površine te sva sredstva korištena za istu pa tako i inhibitori korozije.

Prema rezultatima eksperimentalnoga dijela ovog rada može se zaključiti da različite pripreme površine i sredstva za pripremu iste, u različitim uvjetima različito djeluju na prionjivost zaštitnog premaza.

Prema uzorcima ispitivanim u slanoj komori, koja oponaša morsku atmosferu, što se tiče pojave mjehuranja i hrđanja najboljim se pokazao uzorak iz skupine B, pjeskarene površine premazane CorrVerter®-om. Njegova vrijednost korozije oko ureza je 0,525 mm što je skoro upola manje od 1 pa i u tom ispitivanju pokazuje zadovoljavajuć rezultat. Što se tiče prionjivosti premaza najbolje rezultate pokazuju skupine B (pjeskareno + CorrVerter®), C (pjeskareno + VpCI® - 418 L) i D (korodirano + H₂SO₄) pri čemu skupina D pokazuje najbolje rezultate no ne pokazuje dobru postojanost kod ispitivanja mjehuranja i hrđanja pa se može zaključiti da u morskim uvjetima, od ispitanih skupina sveukupno najbolje rezultate daje skupina B.

Nakon korozijskih ispitivanja u vlažnoj komori, ocjene mjehuranja i hrđanja pokazuju dobru postojanost sviju od skupina uzoraka osim skupine E koja pokazuje loše rezultate zbog lošeg stanja početne površine. Ta skupina pokazuje i višestruko lošije rezultate ispitivanja vlačnom metodom. Rezultati prionjivosti premaza vlačnom metodom minimalno se razlikuju od rezultata ispitivanja početne skupine uzoraka, no kod uzoraka premazanih CorrVerter®-om (skupina B i E) došlo je do potpunog odvajanja premaza od površine. Te skupine i u rezultatima ispitivanja metodom urezivanja mrežice jedine daju loše, nezadovoljavajuće rezultate pa se može zaključiti da CorrVerter® nepovoljno utječe na prionjivost zaštitnog premaza u uvjetima vlažne atmosfere. U takvim uvjetima, ispitivanjem vlačnom metodom, najbolje rezultate prionjivosti premaza pokazuje skupina D, korodirane površine nagrizane sumpornom kiselinom, dok nešto malo niže, no slične vrijednosti, pokazuju skupine A (pjeskareno bez kemijske pripreme) i C (pjeskareno + VpCI® - 418 L).

LITERATURA

- [1] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović: Korozija i zaštita premazima, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [2] E. Stupnišek-Lisac: Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [3] I. Esih: Osnove površinske zaštite, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.
- [4] V. Alar: Kemijska postojanost materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [5] <https://canteach.candu.org/ContentLibrary/20053205.pdf>, Corrosion for Engineers, preuzeto 17.09.2019.
- [6] <http://impact.nace.org/documents/Nace-International-Report.pdf>, International Measures of Prevention, Application and Economics of Corrosion Technologies Study, NACE International
- [7] Filetin T.: Izbor materijala pri razvoju proizvoda, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2000.
- [8] Levanić T.: Zaštita konstrukcije od korozije primjenom premaza, Diplomski rad, Fakultet Strojarsstva i Brodogradnje, Zagreb, 2009.
- [9] https://www.fsb.unizg.hr/korozija/PROIZVODNI_POSTUPCI.pdf, Juraga I., Alar V., Stojanović I., Šimunović V.: Korozija i metode zaštite od korozije, Fakultet Strojarsstva i Brodogradnje, Zagreb, pristupljeno: 18.9.2019.
- [10] C.C. Nathan: Corrosion inhibitors, NACE press, Texas, 1973.
- [11] ASM Handbook Volume 13A Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, ASMInternational, SAD, 2003.
- [12] C.G. Munger: Corrosion prevention by protective coatings, 2nd edition, NACE International, Houston, SAD, 1999.

PRILOZI

I. CD-R disc