Ocjena djelotvornosti zaštitnih premaza na ručno očišćenim metalnim površinama u uvjetima visoke korozivnosti

Matulić, Marko

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:547668

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

ZAVRŠNI RAD

Marko Matulić

Zagreb, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKOG INŽENJERSTVA

Ocjena djelotvornosti zaštitnih premaza na ručno očišćenim metalnim površinama u uvjetima visoke korozivnosti

ZAVRŠNI RAD

MARKO MATULIĆ

Zagreb, rujan 2015.

Rad je izrađen u Zavodu za elektrokemiju, pod nadzorom dr. sc. Sanja Martinez, red. prof. u vremenskom razdoblju od 3. ožujka do 24. travnja 2015.

Zahvale upućujem prof. dr. sc. Sanji Martinez na stručnom vodstvu pruženom prilikom izrade ovog rade, ukazanom povjerenju, susretljivosti i razumijevanju.

Zahvaljujem asistentu Antoniu Ivankoviću koji mi je boravak u laboratoriju učinio zanImljivim i, nadasve, edukativnim.

Veliko hvala i asistentu doc. dipl. ing. Ivanu Stojanoviću s Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu na pruženoj pomoći prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada.

U konačnici, najveće hvala iskazujem svojoj obitelji i prijateljima bez kojih ništa od ovoga ne bi bilo moguće.

SAŽETAK

U modernoj industrijskoj infrastrukturi današnjice korozija predstavlja jedan od najvećih i najzanimljivijih problema. Brojna znanstvena istraživanja stavljaju poseban naglasak na antikorozivnu zaštitu, a sve s ciljem povećanja učinkovitosti, ekonomičnosti i sigurnosti industrijskih procesa. U teorijskom dijelu ovog završnog rada detaljno su opisani razni oblici korozije, te je objašnjena učinkovitost zaštite metala od korozije primjenom premaza.

U eksperimentalnom dijelu su vršena laboratorijska ispitivanja na zahrđalim i pjeskarenim pločicama izrezanim s jako zahrđalog industrijskog objekta. Uzorci su temeljito ručno očišćeni te je u hrđi uklonjenoj s površine izmjerena koncentracija kloridnih iona. Zahrđale i pjeskarene ploče tretirane su pretvaračima hrđe na osnovi fosfatne kiseline i tanina. Na ukupno 12 ploča, s različitim kombinacijama podloge i pripreme površine, nanesen je temeljni dvokomponentni epoksidni premaz debljine 50 μm te dva sloja pokrivnog premaza istog tipa i debljine 125 μm + 125 μm. Obzirom da je specifičnost jako zahrđalih uzoraka nejednolika debljina i nepravilna površina, mjereni su hrapavost površine pjeskarenog i zahrđalog uzorka te debljina premaza na zahrđaloj pločici. Po jedan od dva identična uzorka izložen je zraku sa 100% vlažnosti pri 30° C u periodu od 720 sati. Na uzorcima je na kraju eksperimenta mjerena prionjivost premaza.

Rezultati su pokazali važnost pripreme površne jako zahrđalih objekata pjeskarenjem kao jedinog rješenja za njihovu uspješnu zaštitu od korozije premazima.

Ključne riječi: korozija, zaštitni premaz, prionjivost premaza

ABSTRACT

In modern industrial infrastructure nowadays, corrosion is depicted as one of its greatest and most interesting problems. Numerous scientific research highlights anticorrosive protection, aiming towards increased effectiveness, economy and safety of industrial processes. Theoretical section of this paper contains description of various forms of corrosion. Also, metal protection by protective coatings been explained.

Experimental section contains descriptions of laboratory tests conducted on rusted and sandblasted plates which were previously cut from a heavily rusted industrial object. Samples were manually cleaned and concentration of chloride ions has been measured in the surface-removed rust. Rusted and sandblasted plates were treated by phosphoric acid and tannin based rust converters. On a total of 6 pairs of plates, each pair having different combination of base and surface preparation, 50 μm thick epoxy primer has been applied, along with two layers of top coat of the same type and 125 μm + 125 μm in thickness. Considering that rusted samples are specific for their uneven thickness and irregular surface, surface roughness of sandblasted and rusted samples has been measured. One of the two identical samples has been exposed to a 100 % humidity and 30° C atmosphere during 720 hours. Coating adhesion has been measured at the end of the experiment by the pull-off test.

Results have indicated the importance of sandblasting of heavily rusted objects as the only successful solution for their anticorrosive protection by protective coatings.

Keywords: corrosion, protective coating, coating adhesion

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. TEORIJSKI DIO 3
2.1. Korozija 3
2.2. Atmosferska korozija čeličnih konstrukcija 4
2.3. Sustav premaza 8
2.4. Učinak debljine premaza na trajnost zaštite 9
2.5. Prionjivost premaza 10
2.6. Priprema površine 10
2.7. Pretvarači hrđe 12
3. EKSPERIMENTALNI DIO 13
3.1. Priprema uzoraka čelika za premazivanje 13
3.2. Snimanje ploča digitalnim mikroskopom 16
3.3. Određivanje koncentracije klorida na površini metala 16
3.4. Određivanje hrapavosti površine pločica 17
3.5. Nanošenje premaza 17
3.6. Mjerenje debljine premaza 17
3.7. Izlaganje u vlažnoj komori 18
3.8. Mjerenje prionjivosti 18
4. REZULTATI I RASPRAVA 21
4.1. Izgled uzoraka pod mikroskopom 21
4.2. Koncentracija klorida na površini metala 24
4.3. Hrapavost površine 25
4.4. Debljina premaza 28
4.5. Prionjivost premaza 29
5. ZAKLJUČAK 31
6. LITERATURA 32
7. ŽIVOTOPIS 33

1. UVOD

Definicija čelika mijenjala se tijekom vremena, ali ostaje činjenica da je to najvažniji metalni materijal tj. konstrukcijski materijal koji se po upotrebi nalazi na trećem mjestu iza proizvoda od drva i cementa[1]. Čelik se kao konstrukcijski materijal koristi u kemijskoj, farmaceutskoj i prehrambenoj industriji, građevinarstvu te brodogradnji. Od njega se izrađuju različiti dijelovi opreme brodske novogradnje, koji su u dodiru s morskom vodom (npr. cjevovodi, ventili, pumpe, kondenzatori, hladnjaci ulja, isparivački uređaji itd.).

Pozitivna je karakteristika čelika da postoji mogućnost širokog djelovanja na njegova uporabna svojstva, čime se postiže dobra kombinacija žilavosti, čvrstoće, rastezljivosti, mogućnosti spajanja, oblikovanja deformiranjem, kao i mogućnost promjene sastava toplinskom obradom, legiranjem itd. Nažalost, čelik je u velikoj mjeri podložan koroziji, pa se u današnje vrijeme na infrastrukturnim objektima te u industrijskim postrojenjima velika se važnost pridodaje problemu korozije i mjerama zaštite od korozije.

Konstrukcijski materijali podložni su nenamjernim štetnim promjenama i procesima koji smanjuju njihovu uporabnu vrijednost. Mnoge od tih pojava i procesa zbivaju se pri dodiru konstrukcijskog materijala s nekim fluidnim medijom, tj. s plinom ili kapljevinom. Oštećivanje konstrukcijskih materijala nastoji se usporiti ili spriječiti postupcima njihove zaštite koji se obično nazivaju površinskom zaštitom jer štetne pojave i procesi većinom počinju na površini materijala. Postupci zaštite materijala od korozije obuhvaćaju primjenu korozijski postojanih materijala, konstrukcijsko-tehnološke mjere zaštite, elektrokemijske metode zaštite, zaštitu inhibitorima korozije te zaštitu prevlačenjem.

Najraširenija je metoda zaštite od korozije je nanošenje prevlaka na površinu proizvoda odnosno na površinu metala. Pravilno izvedena zaštita od korozije premazima ima posebnu važnost za radni vijek konstrukcije jer se od zaštitnih premaza zahtijeva dugotrajnost i pouzdanost. Osim učinkovitosti od zaštite od korozije, suvremeno se

premazima postavljaju sve stroži zahtjevi za smanjivanje štetnog utjecaja na okoliš tj. zabranjena je upotreba toksičnih i kancerogenih pigmenata u premazima.

Antikorozivno djelovanje premaza ovisi o više parametara koji uključuju prionjivost na metal, debljinu, propusnost i različita druga svojstva premaza. U većini slučajeva prionjivost na metal je uglavnom odgovorna za zaštitu metalnih površina i prionjivost na ostale slojeve premaza. Stoga je priprema površine je od esencijalne važnosti kako bi se osiguralo dobro prianjanje premaza na metalnu površinu.

U ovom radu ispitivan je utjecaj različitih strategija pripreme površine na prionjivost premaza s posebnim naglaskom na ručno pripremljene jako zahrđale površine zagađene kloridima, te primjenu pretvarača hrđe.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Korozija

Pod pojmom korozije podrazumijevamo nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala uzrokovano fizikalnim, fizikalno-kemijskim i biološkim agensima[2] . Koroziju čini skup kemijskih i elektrokemijskih promjena tijekom kojih metal prelazi iz elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi.

Intenzivnost i druge karakteristike korozije ovise o čimbenicima koji su određeni materijalom koji korodira (unutarnji čimbenici korozije) i njegovom okolinom (vanjski čimbenici korozije). Pasivno stanje koje kod nehrđajućih čelika jamči korozijsku otpornost, može se pod određenim uvjetima razoriti, a posljedica toga je pojava korozijskog procesa.

Korozijski procesi se mogu klasificirati prema mehanizmu procesa i mediju, te prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja.

Po mehanizmu procesa/mediju, korozija može biti:

- kemijska
- elektrokemijska.

Kemijska korozija je posljedica kemijskih reakcija između metala i okoline, a obuhvaća koroziju u neelektrolitima i u suhim plinovima.

Elektrokemijska korozija nastaje zbog elektrokemijskih reakcija između metala i okoline. Elektrokemijska korozija metala je kemijski redukcijsko-oksidacijski proces u sustavu metal/elektrolit. U elektrokemijskim reakcijama sudjeluju najmanje dvije elektrokemijske parcijalne reakcije, oksidacije i redukcije.

Prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja, korozija se dijeli na :

- opću,
- lokalnu,
- selektivnu,
- interkristalnu.

Opća korozija zahvaća cijelu izloženu površinu metala, a može biti ravnomjerna i neravnomjerna.

Lokalna korozija zahvaća samo neke dijelove izložene površine metala, a može biti :

- pjegasta,
- rupičasta, jamičasta (pitting),
- potpovršinska i
- kontaktna.

Prema svom pojavnom obliku pod lokalne korozijske procese spadaju i interkristalna, selektivna, galvanska, mikrobiološki poticana, napetosna korozija, te korozija u procijepu.

2.2. Atmosferska korozija čeličnih konstrukcija

Atmosferska korozija čeličnih konstrukcija po svojem je obliku uglavnom opća korozija. Opća korozija najčešće je i najraširenji, ali najmanje opasan oblik korozije jer zahvaća približno jednako čitavu površinu materijala izloženu nekoj agresivnoj sredini i uzrokuje najmanje stanjenje stjenke, ali i najveći gubitak mase metala.

Slika 1. Izgled površine zahvaćene općom korozijom.

Opća korozija u atmosferi (slika 1) odvija se u tankom sloju vlage na površini metala koji ne mora biti vidljiv okom. Brzina korozije ubrzana je povećanjem relativne vlažnosti, pojavom kondenzacije i povećanjem zagađenosti atmosfere. Odvijanje korozije očekuje se pri temperaturi većoj od 0°C i relativnoj vlažnosti većoj od 60%, a odvijanje značajne korozija pri relativnoj vlažnosti većoj od 80%[3]. Prisutnost zagađenja površine, posebno higroskopnih soli, može sniziti postotak vlage kod koje se odvija značajna korozija. Konstrukcije u unutrašnjosti zgrada koje su dobro izolirane od okoliša obično ne hrđaju. U slabo izoliranim interijerima, hrđanje može biti izazvano slabom ventilacijom, visokom vlažnošću i kondenzacijom, a korozijski okoliš može se smatrati identičnim onome koji okružuje zgradu. U razmatranom primjeru korozije, očito je da se unutrašnjost zgrade nalazi pod značajnim utjecajem korozijskih uvjeta okoliša zgrade.

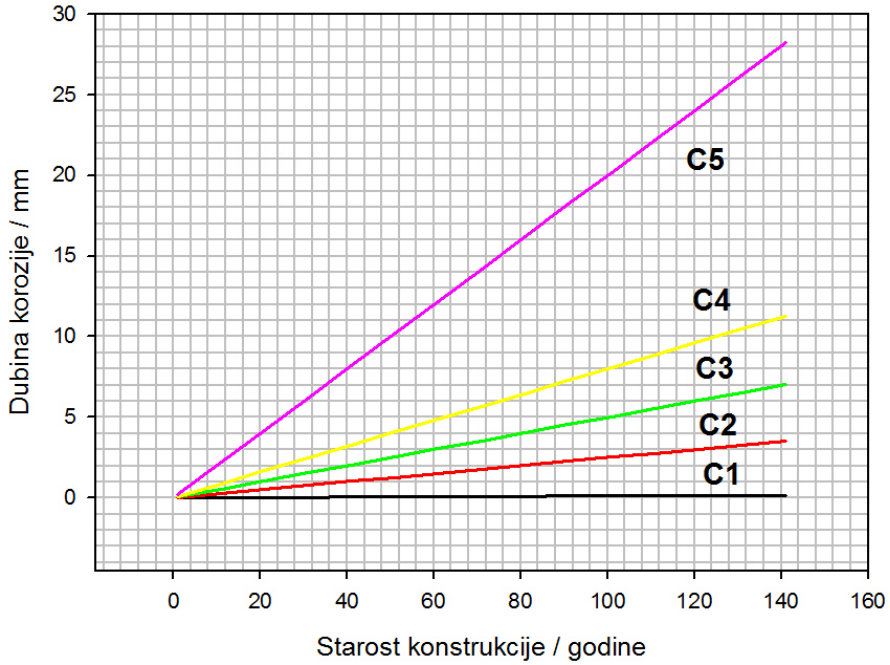
Slika 2. Primjer konstrukcije zahrđale u atmosferi s kloridima.

Procjenu brzine korozije na postojećoj konstrukciji koja je bila izložena korozivnom okolišu (slika 2) moguće je izračunati mjerenjem preostale debljine stijenke ultrazvučnim mjeračem, odnosno dubine lokaliziranih korozijskih oštećenja tzv. „pit gaugeom“, te dijeljenjem tako izmjerenog gubitka debljine stijenke sa starošću konstrukcije. Ipak, nedvojbeno je da se čak i uz vrlo malu brzinu, na starim čeličnim konstrukcijama, korozija mora uzeti u razmatranje kao ozbiljna prijetnja integritetu konstrukcije.

Procjena korozijske prijetnje i brzine kojom će korodirati nove konstrukcije izložene atmosferi može se napraviti pomoću tabličnih podataka (tablica 1) danih u normi HRN EN ISO 12944-2[3]. Dubina korozijskog napada u odnosu na starost konstrukcije prikazana je na slici 3.

Tablica 1. Kategorije korozivnosti prema HRN EN ISO 12944-2[3].

Kategorija korozivnosti	Gubitak mase/debljine stijenke niskougljičnog čelika nakon 1. godine izlaganja		Primjer tipičnog okoliša	
	Gubitak mase / g/m^2	Gubitak debljine / μm	Eksterijer	Interijer
C! vrlo niska	< 10	< 1,3		Grijani prostori s čistom atmosferom npr. uredi, škole i sl.
C2 niska	>10 do 200	>1,3 do 25	Atmosfere s niskom razinom zagađenja. Većinom ruralna područja.	Negrijane zgrade u kojima može doći do kondenzacije, npr. depoi, sportske dvorane.
C3 srednja	>200 do 400	>25 do 50	Urbana i industrijska atmosfera, srednje zagađena sumpornim dioksidom. Obalna područja s malim salinitetom.	Proizvodne prostorije s visokom važnošću i nešto zagađenja, npr. tvornice hrane, pivovare, perionice rublja, mljekare.
C4 visoka	>400 do 650	<50 do 80	Industrijska područja i obalna područja sa srednjim salinitetom.	Kemijske tvornice, bazeni, obala brodogradilišta.
C5-I	650-1500	80-200	Industrijska atmosfera s visokom vlažnošću i zagađenjem.	Zgrade ili područja sa skoro stalnom kondenzacijom i zagađenjem.
C5M			Obalna područja visokog sainiteta.	



Slika 3. Dubina korozije ovisno o starosti čelične konstrukcije za pojedine kategorije korozivnosti okoliša.

2.3. Sustav premaza

Zaštitni sustav premaza na čeliku se obično sastoji od 3 osnovne komponente od kojih svaka ima svoju specifičnu primjenu i ulogu[4]:

1. *Temeljni zaštitni premaz* predstavlja prvi potpuni sloj, koje se nanosi na novu metalnu plohu konstrukcije. Ovaj prvi sloj omogućava sprječavanje ili odgodu pojave korozije, dobro prijanja na površinu metala, te zatvara kemijske aktivne površine i tako sprječava djelovanje na sljedeći sloj na površini. Temeljni zaštitni sloj mora biti dovoljno elastičan da podnese rastezanje i skupljanje pri promjenama temperature i da je u stvari integrirani dio metalne površine konstrukcije na koju je nanesen.

2. *Međusloj* mora nadopunjavati protukorozijsku zaštitu temeljnog premaza, treba biti dobra podloga za završni sloj te mora biti dovoljno elastičan da odgovara temeljnom i završnom sloju premaza.
3. *Završni sloj premaza* mora biti otporan na vremenske i kemijske utjecaje, te često ima dekorativnu primjenu. Taj zadnji sloj ima protukorozijsko djelovanje, jer se u strujnom krugu korozijskog članka nalazi materijal s velikim električnim otporom. Još jedna funkcija ovog sloja je da sprječava pristup kisiku do metalne podloge.

Vrsta zaštitnog sustava definirana je tipom premaza, debljinom i brojem slojeva bira se na osnovu korozivnosti okoliša u skladu s normom HRN EN ISO 12944-5[5].

2.4. Učinak debljine premaza na trajnost zaštite

Premazi najčešće služe za zaštitu podloga tj. metalnih i nemetalnih konstrukcijskih materijala od korozije i od drugih vrsta oštećivanja djelovanjem medija te za postizanje estetskog učinka[4].

Dekorativni premazi također moraju djelovati zaštitno jer trajnost dekorativnog učinka može se osigurati samo ako je sam premaz stabilan uz dane okolnosti i ako dovoljno dugo štiti podlogu. Zaštitni učinak uvelike ovisi o debljini i poroznosti premaza, pri čemu su ta dva svojstva redovito u sprezi. Smanjivanjem debljine pri trošenju premaza opada njegova zaštitna sposobnost zbog povećane poroznosti, dok s povećanom debljinom premaza opada prodorna poroznost i propusnost sloja. S druge strane, tehnički je nemoguće postići jednoličnu početnu debljinu premaza po čitavoj površini podloge, osobito ako na njoj ima izrazih izbočina i udubina te se na takvim mjestima redovito radi o smanjenoj debljini premaza što utječe i na zaštitni učinak. Valja dodati da je uz potrebnu debljinu i neporoznost, za kakvoću premaza bitna i čvrstoća prijanjanja na podlogu. Uz nisku prionjivost lako se odljušti čak i neistrošeni premaz.

2.5. Prionjivost premaza

Prionjivost se definira kao svojstvo nekog premaza ili prevlake da prione (prilijepi se) na metalnu podlogu a ona nastaje kad se dvije površine međusobno približe jedna drugoj da bi stvorile vezu djelovanjem fizikalnih i kemijskih sila. Na prionjivost premaza uvelike utječe površinska napetost kapljevitog premaza i podloge. Što je površinska napetost premaza manja to će bit bolji kut kvašenja odnosno da će kap tekućine stvarat oblik polukugle koja ima veliku dodirnu površinu s podlogom. Od premaza se zahtijeva da ima manju površinsku napetost od podloge kako bi se osiguralo što bolje razlijevanje po površini i penetracija u neravnine. Dobra prionjivost premaza na površinu je nužna za ostvarivanje zaštitnih svojstava premaza, dok će loša prionjivost rezultirati ranijim propadanjem premaza.

2.6. Priprema površine

Priprema površine za premazivanje provodi se u svrhu čišćenja i kondicioniranja površine konstrukcijskog materijala da bi se postiglo što čvršće prianjanje prevlake. Postupci su opisani normom 12944-4[6]. Čišćenjem se s podloge moraju ukloniti sva labava i rahla onečišćenja kao što su korozijski produkti, prašina, čađa i pepeo. Priprema površine je ključna za optimalni vijek trajanja premaza jer nanošenje premaza na nepripremljenu podlogu rezultira nekvalitetnom zaštitom.

Kvalitetna priprema površine sastoji se od jedne ili više sljedećih postupaka:

- Odmašćivanja
- Mehaničko čišćenje
- Kemijsko čišćenje

Odmašćivanje – služi za odstranjivanje bioloških i mineralnih masnih tvari s površine metala te je neophodno za pripremu površine i nanošenju prevlake kako bi prevlaka dobro prijanjala na površini. Masne se tvari sa površine metala mogu odstraniti hlapivim organskim otapalima, lužnatim otopinama, ultrazvučno i spaljivanjem.

Mehaničko čišćenje – može biti ručno, strojno, vodenim mlazom, te mlazom abraziva.

Ručno mehaničko čišćenje primjenjuje se samo za uklanjanje boje, hrđe koji lagano prijanjaju na podlogu. Strojno mehaničko čišćenje provodi se s električnim uređajima koji u usporedbi s ručnim postupcima ima veću produktivnost. Čišćenje vodenim mlazom temelji se na energiji udara vode o površinu te se s površine otklanjaju korozijski produkti, soli, masnoće, stare boje i druge nečistoće. Čišćenje mlazom abraziva moguće je provesti suhim i mokrim mlazom čestica čija se kinetička energija u trenutku sudara pretvara u mehanički učinak. Čestice mehanički uklanjaju rahla onečišćenja tako da će veće čestice čistiti dublje, ali sporije od manjih čestica.

Kemijsko čišćenje – je odstranjivanje korozijskih produkata otapanjem hrđe s kemikalijama. Za otapanje hrđe koristimo kiselinsko dekapiranje i lužnato dekapiranje.

Kao još jedna moguća opcija pripreme površne javljaju se tzv. konverteri hrđe. Za primjenu ove vrste sredstava potrebno je s površine ukloniti samo slabo prionjivu hrđu i odmastiti površinu. Treba naglasiti da ovaj tip zaštite nije prepoznat normom HRN EN ISO 12944-4.

2.7. Pretvarači hrđe

Pretvarači hrđe su kemikalije koje se mogu primijeniti na korodiranim površinama te ih preoblikovati kako bi se usporio proces korozije ili poboljšala kompaktnost zahrđalog sloja. Slojevi hrđe podvrgnuti djelovanju pretvarača hrđe prolaze pretvorbu koja rezultira promjenom u njenom sastavu i strukturi. Glavna funkcija pretvarača hrđe je reagirati sa željeznim oksidima koji se ne mogu u potpunosti ukloniti s površine. Stoga se ova tehnologija koristi za uklanjanje hrđe i/ili fiksiranje hrđe s ciljem poboljšanja adhezije premaza koji se naknadno nanose, ali i za zaštitu čelika od daljnje korozije ako on ostaje nepremazan.

Tri su tipa pretvarača hrđe koji se mogu primijeniti.

Prva vrsta su pasivirajuća kemijska sredstva za konverziju hrđe i uklanjanje hrđe koja obično sadrže fosfornu kiselinu i alkohol, a ponekad i inhibitor korozije. Ta se sredstva moraju nanijeti u dovoljnoj količini da bi došlo do potpune konverzije hrđe, a višak sredstva se nakon uklanjanja hrđe mora isprati s površine kako na njoj ne bi ostala kiselina. Nakon toga, na površinu se nanosi sloj zaštitnog premaza na bazi otapala.

Druga vrsta su pretvaračii koji sadrže tanin koji reagira sa željezom iz korozijskih produkata i boji površinu u plavo-crnu boju.

Treća vrsta pretvarača je na bazi hlapljivih inhibitora i latex smole a prema navodima proizvođača djeluje i kod površina kontaminiranih solju i može se prekriti premazima na bazi vode ili otapala.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprema uzoraka čelika za premazivanje

Ispitivanja su izvršena na zahrđalim i pjeskarenim pločama koje su izrezane iz zahrđalih metalnih spremnika. Uzorci su izrađeni u obliku ploča dimenzija 10 cm ×15 cm × 6 mm. Primijenjeno je ručno mehaničko čišćenje za uklanjanje hrđe koja labavo prianjaju na podlogu. Zahrđale čelične ploče su intenzivno iščetkane čelićnom četkom,a potom i obrađene metlicom kako bi se otpali sloj hrđe i nečistoća uklonio s površine.

Po dvije zahrđale i dvije pjeskarene ploče su nakon čišćenja tretirane pretvaračima hrđe na osnovi fosfatne kiseline (sredstvo A). i tanina (sredstvo B). Primijenjeni pretvarači hrđe su sredstva koja su prema uputama proizvođača nanose na zahrđale željezne površine tako da se primijene na površinu 1 do 2 puta. U slučaju sredstva A, nakon dvosatnog sušenja površina se može premazati zaštitnim premazom. U slučaju sredstva B, vrijeme sušenja ovisi o debljini nanosa i iznosi minimalno 8 sati, a nanos pokrivnih polimernih premaza preporuča se nakon 24 sata. U ovom ispitivanju pretvarači hrđe naneseni su u dva sloja.

Oznake uzoraka s polaznim stanjem i obradom površine koja je provedena nakon čišćenja prikazane su u Tablici 2. Fotografije uzoraka pripremljenih za nanošenje premaza prikazane su na slici 4.

Tablica 2. Oznake uzoraka s polaznim stanjem i obradom površine.

Oznaka uzorka	Polazno stanje površine	Obrada površine
1	Zahrđala	sredstvo A
2	Pjeskarena	sredstvo A
3	Pjeskarena	sredstvo B
4	Zahrđala	sredstvo B
5	Zahrđala	sredstvo A
6	Pjeskarena	sredstvo A
7	Pjeskarena	sredstvo B
8	Zahrđala	sredstvo B
9	Pjeskarena ravna	/
10	Pjeskarena ravna	/
11	Pjeskarena	/
12	Pjeskarena	/

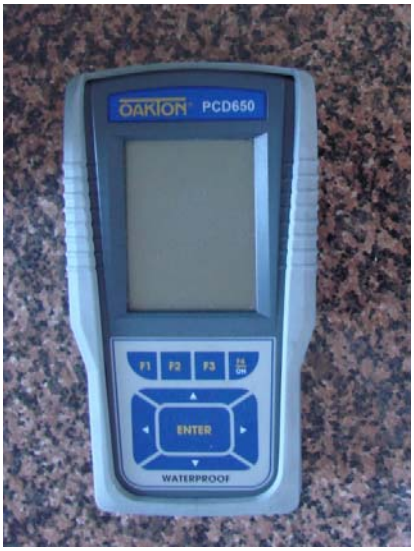
Slika 4. Fotografije uzoraka pripremljenih za nanošenje premaza.

3.2. Snimanje ploča digitalnim mikroskopom

Korištenjem USB digitanog mikroskopa Dino-Lite AM4113ZT površine ploča su snimljene uz uvećanje od 60× i 230×.

3.3. Određivanje koncentracije klorida na površini metala

10 g praškaste hrđe dobivene čišćenjem ploča dodano je u 60 ml redestilirane vode. Disperzija praškaste hrđe je ostavljena 72 sata da bi se topljive komponente među kojima su i kloridi otapali u redestiliranoj vodi. Nakon potpunog otapanja topljivih komponenata praškaste hrđe, otopina je centrifugirana. Pritom je čista, tekuća faza odvojena od krute. Tako pripravljena otopina je prikladna za određivanje koncentracije klorida.



Slika 5. Uređaj Oakton PCD650 za određivanje koncentracije klorida.

S ciljem određivanja koncentracije klorida u uzorku pripravljenom iz praškaste hrđe, napravljeno je sedam razrjeđenja otopine NaCl-a. Polazna otopina korištena za razrjeđenje je dobivena otapanjem 0,165 g NaCl u 100 ml redestilirane vode. Napravljene su otopine koncentracija klorida od 1000, 500, 100, 50, 10 ,5 i 1 ppm. Mjerenja su provedena uz pomoć uređaja Oakton PCD650 (slika 5) i klorid selektivne elektrode.

3.4. Određivanje hrapavosti površine pločica

Hrapavost površine mjerena je uređajem DeFelsco PosiTector 6000 sa SPG probom.

3.5. Nanošenje premaza

Premaz je na ploče nanesen u Brodogradilištu Uljanik u Puli od strane kvalificiranih radnika metodom zračnog prskanja. Sustav premaza na pločama sastoji se od temeljnog sloja od dvokomponentnog epoksidnog premaza debljine oko 50 μm te dva sloja pokrivnog premaza istog tipa i debljine oko 125 μm + 125 μm.

3.6. Mjerenje debljine premaza

Debljina premaza mjerena je uređajem Elcometer 345F. Uređaj je prethodno kalibriran pomoću kalibracijskih folija na glatkoj čeličnoj površini. Mjerenja su provedena na uzorcima u 120 točaka mreže dimenzija 10 cm × 12 cm, pravilno razmaknutim za 1 cm.

3.7. Izlaganje u vlažnoj komori

Od dva pripremljena istovjetna uzorka jedan je izlagan u vlažnoj komori, a drugi nije. Uzorci su izlagani u hermetički zatvorenim plastičnim posudama postavljeni na nosače pod kutem od 30° prema okomici sa slojem destilirane vode ispod uzorka. Posude su tremostatirane na 30°C. Izlaganje je trajalo 270 h (30 dana).

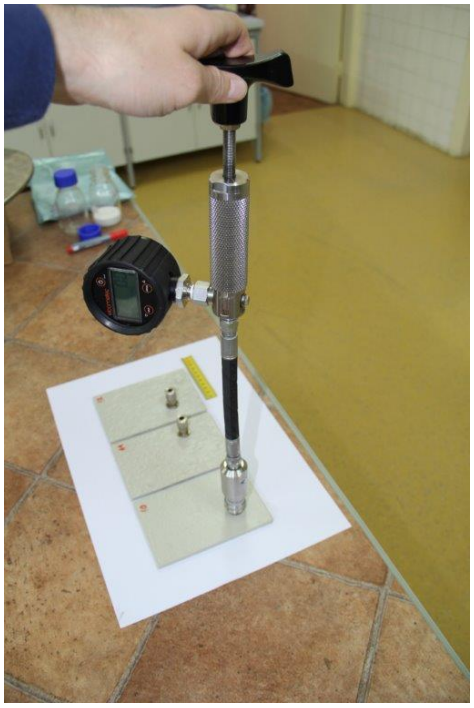
3.8. Mjerenje prionjivosti

Prionjivost premaza je mjerena digitalnim hidrauličkim uređajem Elcometer 108/2. Fotografije uzoraka pripremljenih za mjerenje prionjivosti prikazane su na slikama 6 do 10.

Slika 6. Prikaz ploča za mjerenje prionjivosti.

Slika 7. Nanošenje ljepila na cilindar.

Slika 8. Naljepljivanje cilindara na ploče.



Slika 9. Mjerenje prionjivosti na pločama.

Slika 10. Očitavanje rezultata.

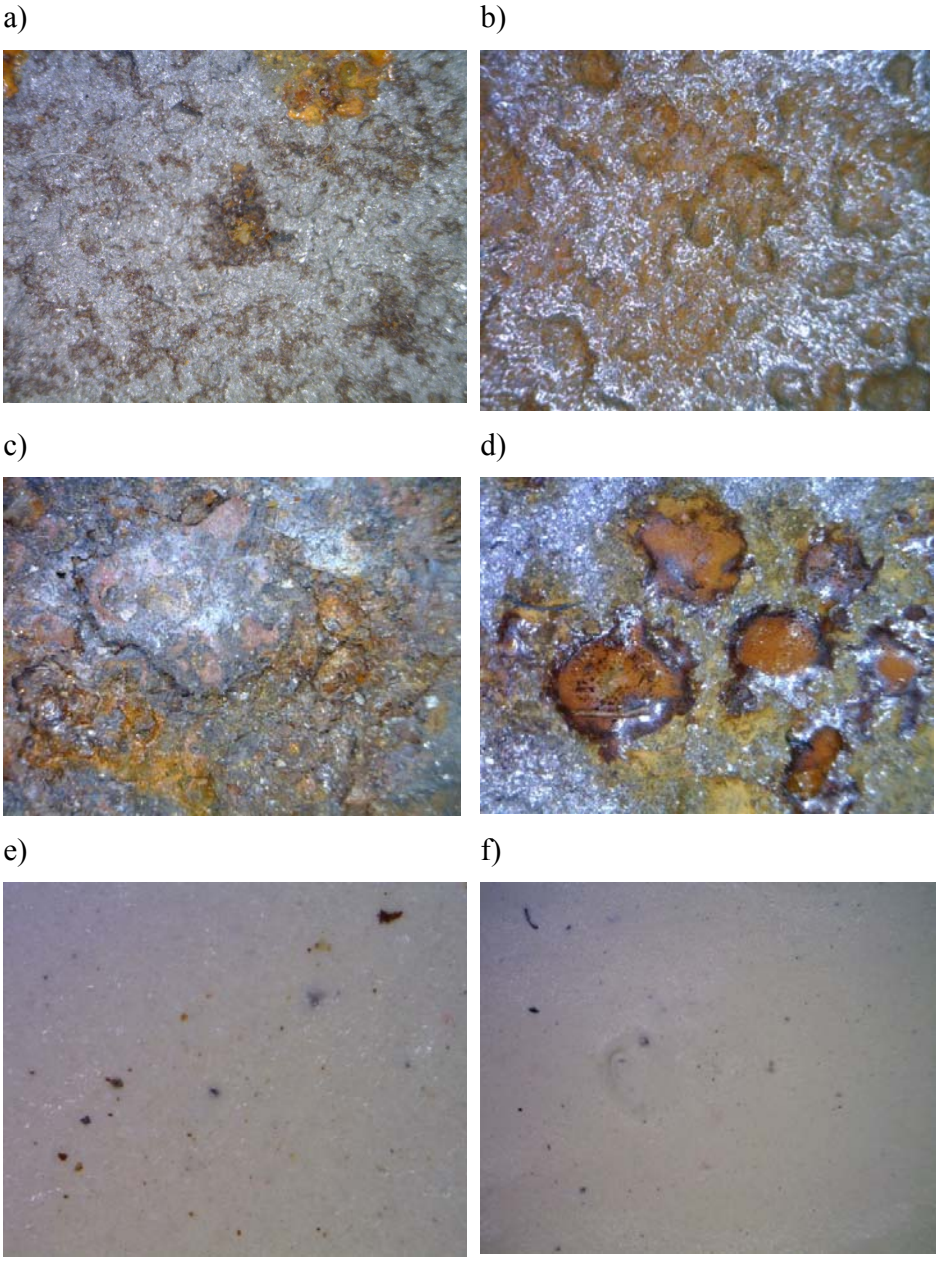
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Izgled uzoraka pod mikroskopom

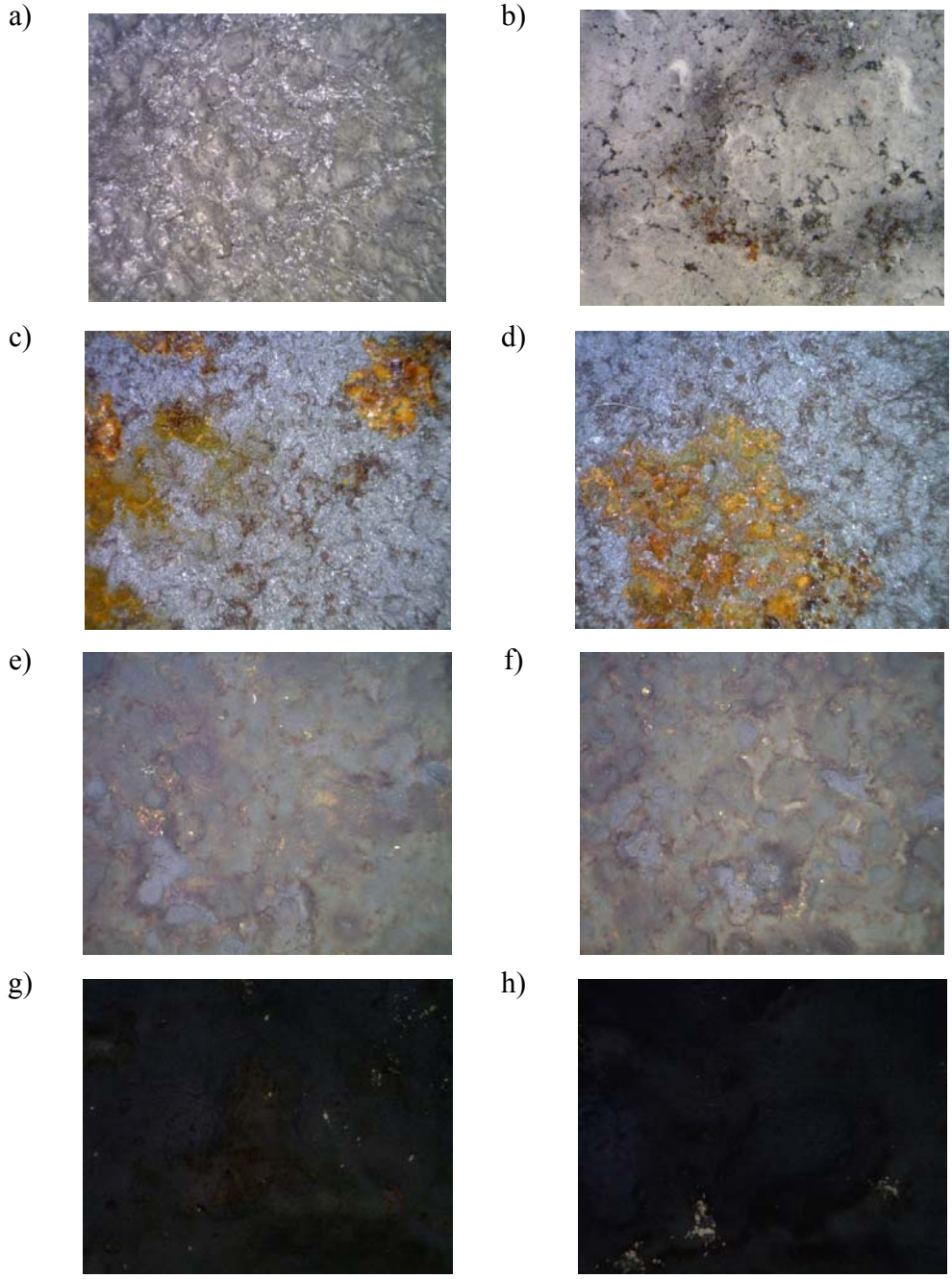
Izgled uzoraka pod mikroskopom prikazan je na slikama 11 a) do f) i 12 a) do h).

Na pjeskarenom uzorku uočavaju se tragovi pjegaste korozije (primarne hrđe) nastale skladištenjem uzoraka u vlažnom okolišu nakon pjeskarenja. Na zahrđalom uzorku uočavaju se jamičasta korozijska oštećenja. Na sloju premaza pod primijenjenim povećanjima ne uočavaju se oštećenja.

Uzorci tretirani sredstvom A su bijelo-sive boje kao što se vidi na slici 12 a) do d), s tim da se tragovi hrđe uočavaju na zahrđalom uzorku i nakon premazivanja pretvaračem hrđe A (slika 12 c) i d). Pjeskareni uzorci tretirani sredstvom B su blijedo ljubičaste boje (slika 12 e) i f), dok su zahrđali uzorci tamno ljubičaste boje (slika 12 g) i h). Do nastanka ljubičaste boje dolazi zbog reakcije hrđe s taninom iz pretvarača hrđe B.



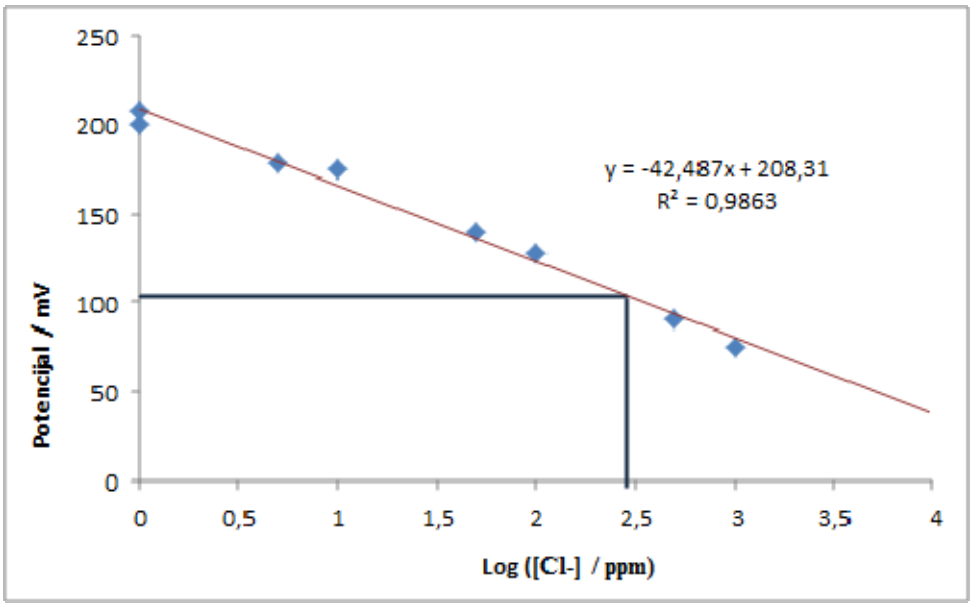
Slika 11. Usporedni prikaz površine uzoraka: pjeskarene ploče pod uvećanjem a) 60 × i b) 230×, zahrđale ploče pod uvećanjem c) 60 × i d) 230× i premazane ploče pod uvećanjem e) 60 × i f) 230×.



Slika 12. Usporedni prikaz površine uzoraka: pjeskarene ploče premazane sredstvom A pod uvećanjem od a) 60 × i b) 230×, zahrđale ploče premazane sredstvom A pod uvećanjem c) 60 × i d) 230×, pjeskarene ploče premazane sredstvom B pod uvećanjem e) 60 × i f) 230× i zahrđale ploče premazane sredstvom B pod uvećanjem g) 60 × i h) 230×.

4.2. Koncentracija klorida na površini metala

Mjerenjima klorid selektivnom elektrodom dobivena je baždarna krivulja na slici 13. Napon elektrode izmjeren za uzorak bio je 0,103 V, što prema slici, odgovara koncentraciji kloridnih iona od 301,05 ppm. Preračunavanjem na masu uzorka dobiva se vrijednost od 1806 ppm što ukazuje na vrlo visoko zagađenje kloridima. Uzmemo li u obzir da je uzorak hrđe skinut s površine 150 cm^2, ukupno se zagađenje može iskazati kao 1204 mg m^{-2}. Za usporedbu, dozvoljena količina klorida na površini na koju se nanosi premaz je 25 mg m^{-2}.



Slika 13. Prikaz baždarne krivulje za određivanje klorida u praškastoj hrđi.

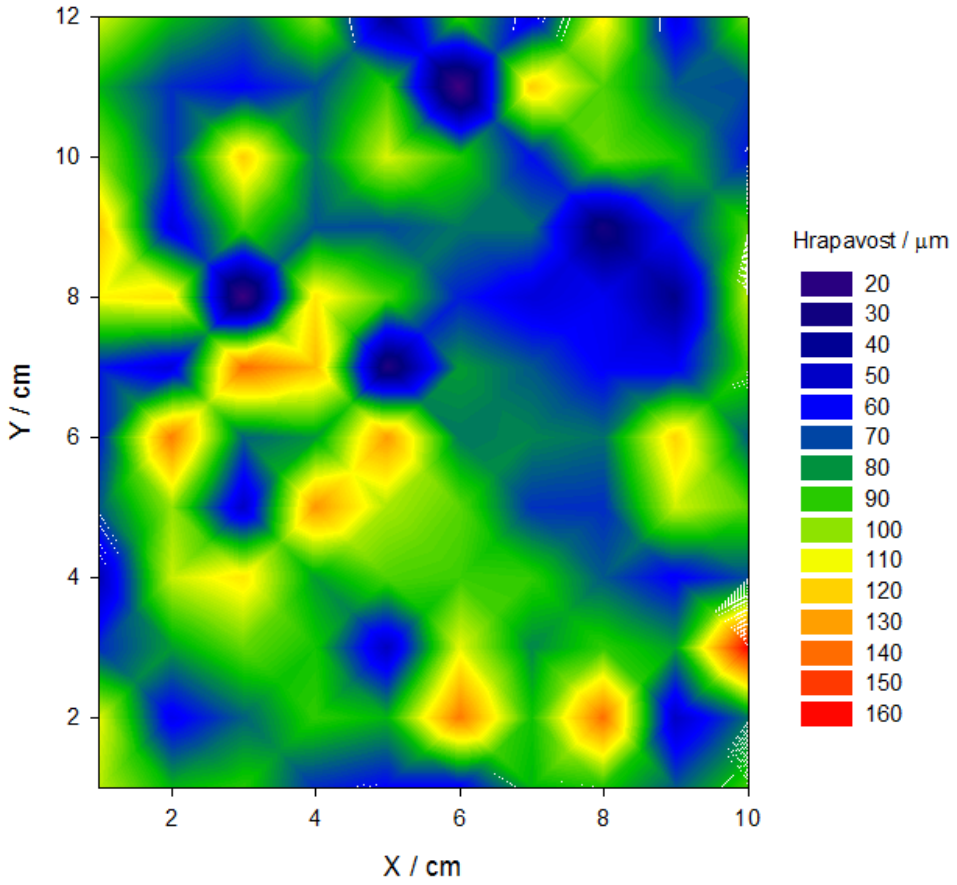
4.3. Hrapavost površine

Hrapavost površine pjeskarenog uzorka prikazana je u Tablici 3 i na slici 14, a zahrđalog u tablici 4 i na slici 15. Hrapavost izražena kao udaljenost između vrhova i udolina profila površine pjeskarene pločice kreće se u relativno velikom rasponu od 11 do 160 μm sa srednjom vrijednošću i standardnom devijacijom od 82±26 μm. Razlog velikom rasponu hrapavosti je zahrđalost ploče prije pjeskarenja. Uobičajena vrijednost hrapavosti zahtijevana kod nanošenja premaza je 70 - 100 μm.

Još veći raspon hrapavosti od 17 do 758 μm sa srednjom vrijednošću i standardnom devijacijom od 494±189 μm, pokazuje zahrđala pločica.

Tablica 3. Hrapavost pjeskarene pločice.

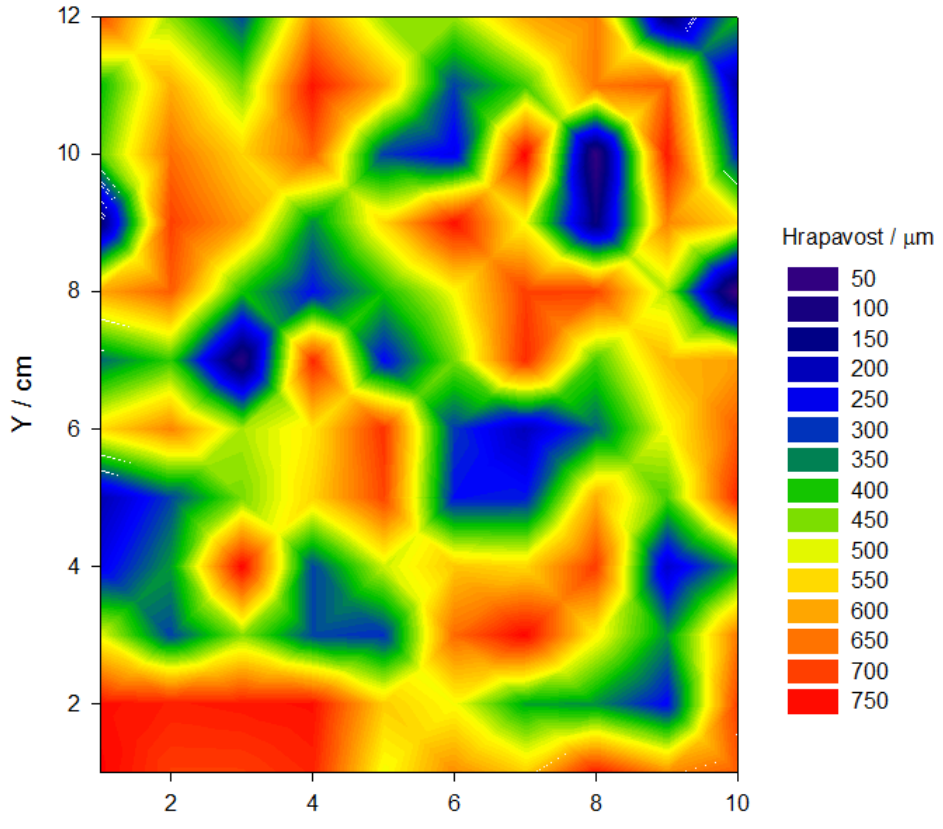
	1.	**2.**	**3.**	**4.**	**5.**	**6.**	**7.**	**8.**	**9.**	**10.**	$\bar{x}$	**σ**
1.	104	84	89	66	60	59	84	88	72	91	**80**	**15**
2.	108	57	73	90	84	137	87	139	49	75	**90**	**30**
3.	66	81	95	87	48	108	78	90	81	160	**89**	**30**
4.	46	105	115	81	93	91	90	72	59	70	**82**	**21**
5.	72	100	49	131	102	94	67	66	106	94	**88**	**24**
6.	64	136	73	80	130	76	78	75	119	73	**90**	**27**
7.	63	53	139	124	23	81	72	59	58	91	**76**	**34**
8.	112	116	13	115	93	64	53	58	37	104	**77**	**36**
9.	122	54	92	71	70	76	76	28	65	93	**75**	**25**
10.	99	67	120	76	107	89	62	96	88	63	**87**	**20**
11.	84	66	60	70	91	11	120	93	72	70	**74**	**28**
12.	107	85	74	99	38	91	55	113	56	96	**81**	**25**
$\bar{x}$	**87**	**80**	**91**	**78**	**81**	**77**	**81**	**72**	**90**	**87**	**82**	**-**
σ	**26**	**34**	**22**	**31**	**30**	**18**	**29**	**24**	**26**	**26**	**-**	**26**



Slika 14. Konturni prikaz hrapavosti pjeskarene pločice.

Tablica 4. Hrapavost zahrđale pločice.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	$\bar{x}$	σ
1.	754	698	698	722	503	622	556	734	620	671	**658**	**81**
2.	745	728	735	743	556	508	369	353	259	696	**569**	**187**
3.	499	302	451	306	289	654	753	519	355	641	**477**	**166**
4.	244	362	755	305	484	562	546	701	211	372	**454**	**187**
5.	186	304	443	547	691	269	275	588	419	720	**444**	**187**
6.	541	629	468	530	710	296	196	320	508	669	**487**	**169**
7.	327	409	66	720	262	442	715	416	577	604	**454**	**206**
8.	595	667	392	267	390	509	698	692	469	17	**470**	**215**
9.	114	696	602	351	544	743	509	120	630	540	**485**	**222**
10.	425	650	549	666	299	242	758	42	735	274	**464**	**244**
11.	381	586	443	738	591	301	415	640	670	176	**494**	**179**
12.	688	456	307	615	457	460	589	632	119	386	**470**	**172**
$\bar{x}$	**458**	**541**	**492**	**543**	**481**	**467**	**532**	**480**	**464**	**481**	**494**	**-**
σ	**216**	**163**	**195**	**188**	**149**	**164**	**187**	**231**	**196**	**232**	**-**	**189**



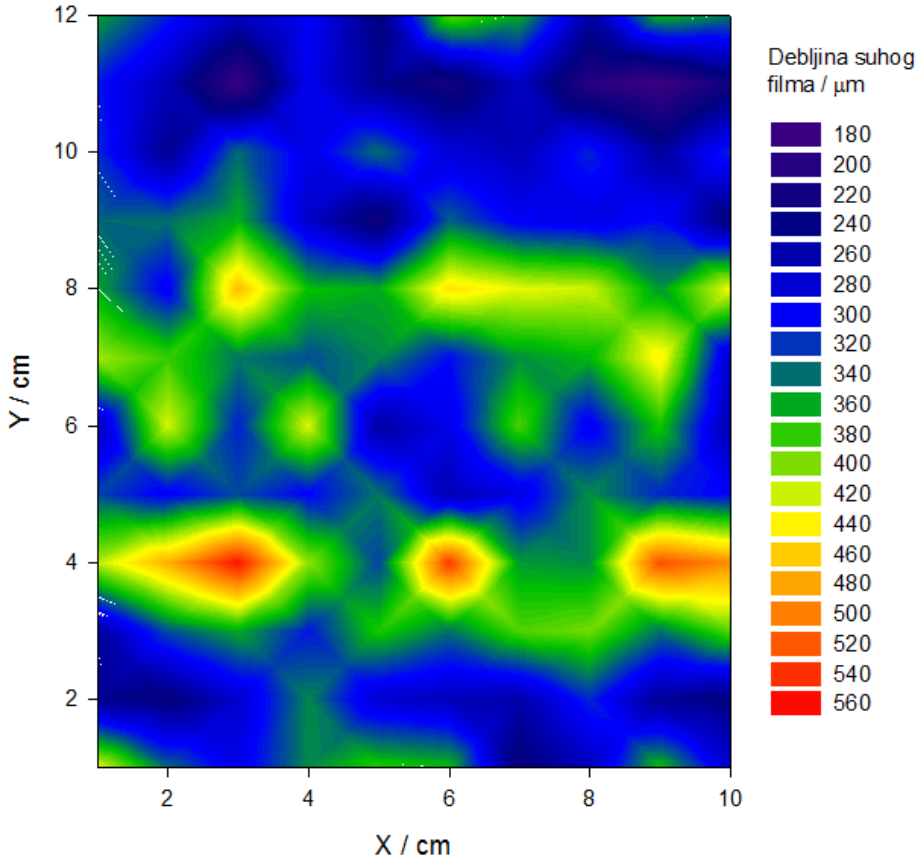
Slika 15. Konturni prikaz hrapavosti zahrđale pločice.

4.4. Debljina premaza

U tablici 5 i na slici 16 prikazani su rezultati mjerenja debljine sloja premaza.

Tablica 5. Debljine suhog filma premaza na pločici.

	1.	**2.**	**3.**	**4.**	**5.**	**6.**	**7.**	**8.**	**9.**	**10.**	$\bar{x}$	**σ**
1.	428	337	290	349	376	367	226	268	368	280	**329**	**61**
2.	243	229	276	346	276	264	257	313	246	232	**268**	**37**
3.	250	327	359	308	373	340	386	395	340	388	**347**	**44**
4.	413	473	553	403	324	532	353	348	522	491	**441**	**84**
5.	323	296	325	300	341	262	287	349	314	297	**309**	**26**
6.	265	421	312	423	254	289	384	293	371	257	**327**	**67**
7.	408	380	341	327	347	304	350	362	439	273	**353**	**48**
8.	356	295	465	367	359	446	426	419	352	428	**391**	**53**
9.	336	338	361	273	220	333	294	287	303	229	**297**	**47**
10.	314	244	337	289	338	281	265	312	251	313	**294**	**34**
11.	307	263	181	292	241	216	270	197	175	219	**236**	**46**
12.	357	311	268	299	235	390	360	257	364	345	**319**	**53**
$\bar{x}$	**333**	**326**	**339**	**331**	**307**	**335**	**322**	**303**	**337**	**313**	**332**	**-**
σ	**62**	**71**	**95**	**47**	**58**	**88**	**63**	**62**	**91**	**85**	**-**	**73**



Slika 16. Konturni prikaz debljine sloja premaza.

Na pjeskarenoj pločici debljina premaza se kreće od 175 do 553 µm sa srednjom vrijednošću i standardnom devijacijom od 332±73 µm. Veliki raspon debljina može djelomično pripisati neravnosti podloge. Srednja vrijednost nešto je veća od nominalne (300 µm).

4.5. Prionjivost premaza

Prionjivost premaza prikazana je u tablici 6.

Kao kriterij dobre prionjivosti moguće je uzeti vrijednost od minimalno 5 MPa iz norme HRN EN ISO 4624:2004[7]

Tablica 6. Prionjivost premaza na različito pripremljenim uzorcima.

Stanje očišćenosti pločice	Obrada nakon čišćenja	Izlaganje u vlažnoj komori	Prionjivost / MPa	Opseg ljuštenja
Pjeskarena ravna bez primarne hrđe	/	ne	13,96	pokrivni sloj
Pjeskarena ravna bez primarne hrđe	/	da	14,81	pokrivni sloj
Pjeskarena	/	ne	11,08	pokrivni sloj
Pjeskarena	/	da	12,41	pokrivni sloj
Pjeskarena	sredstvo A	ne	6,09 10,03	pokrivni sloj do podloge
Pjeskarena	sredstvo A	da	12,54	pokrivni sloj
Pjeskarena	sredstvo B	ne	6,15	do sloja hrđe
Pjeskarena	sredstvo B	da	3,48	do sloja hrđe
Zahrđala	sredstvo A	ne	2,11	do sloja hrđe
Zahrđala	sredstvo A	da	3,44	do sloja hrđe
Zahrđala	sredstvo B	ne	3,32	do sloja hrđe
Zahrđala	sredstvo B	da	1,04	do sloja hrđe

Kod testa prionjivosti pjeskarene pločice pokazuju samo oštećenja pokrivnog sloja što ukazuje na odličnu prionjivost premaza na podlogu.

Pločice premazane sredstvom A na bazi fosforne kiseline pokazuju zadovoljavajuću prionjivost na pjeskarenoj pločici, a nedovoljno dobru na zahrđalim pločicama.

Pločice premazane sredstvom B na bazi tanina pokazuju izrazito nisku prionjivost bez obzir na podlogu. Prionjivost je najniža na zahrđaloj pločici. Kod sredstva B, pločice izlagane vlazi pokazuju znatno slabiju prionjivost premaza u odnosu na one koje nisu izlagane, dok je kod sredstva A prionjivost bolja kod vlazi izlagane pločice.

5. ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata dobivenih mjerenjem prionjivosti na ispitivanim pločama, vidljivo je da pjeskarene ploče ostvaruju značajno bolju prionjivost premaza od zahrđalih. Primjena pretvarača hrđe, općenito smanjuje prionjivost na pjeskarenim pločicama. Dok pjeskarene pločice premazane sredstvom A pokazuju još uvijek zadovoljavajuću prionjivost, pjeskarene pločice sa sredstvom B i i zahrđale pločice sa oba sredstva, A i B, ne pokazuju zadovoljavajuću prionjivost.

Može se zaključiti da primjena pretvarača hrđe na jako zahrđalim čeličnim površinama ne može zamijeniti pripremu podloge pjeskarenjem.

6. LITERATURA

1. *M. Gojić*, Metalurgija čelika, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški Fakultet, Sisak 2006.

2. *E. Stupnišek-Lisac,* Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2007.

3. HRN EN ISO 12944-2:1999, Boje i lakovi -- Zaštita od korozije čeličnih konstrukcija zaštitnim sustavom boja -- 2. dio: Razredba okoliša (ISO 12944-2:1998; EN ISO 12944-2:1998)

4. *I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović,* Korozija i zaštita premazima, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2014.

5. HRN EN ISO 12944-5:2008, Boje i lakovi -- Zaštita od korozije čeličnih konstrukcija zaštitnim sustavom boja -- 5. dio: Zaštitni sustavi boja (ISO 12944-5:1998; EN ISO 12944-5:1998

6. HRN EN ISO 12944-4:1999, Boje i lakovi -- Zaštita od korozije čeličnih konstrukcija zaštitnim sustavom boja -- 4. dio: Vrste površina i priprema površina (ISO 12944-4:1998; EN ISO 12944-4:1998)

7. HRN EN ISO 4624:2004 Boje i lakovi -- Ispitivanje prionjivosti vlačnom metodom (ISO 4624:2002; EN ISO 4624:2003)

8. ŽIVOTOPIS

Rođen sam 12. lipnja 1989. godine u Splitu. Osnovnu školu sam završio u Splitu, a maturirao sam u Zdravstvenoj školi Split u lipnju 2008. godine s vrlo dobrim uspjehom. Iste godine sam upisao stručni studij kemijske tehnologije, smjer prehrambena tehnologija na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu. Studij sam završio u rujnu 2011. godine obranivši završni rad na Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala pod mentorstvom dr. sc. Ladislava Vrsalovića. Na Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije dolazim u rujnu 2014. godine gdje upisujem preddiplomski studij kemijskog inženjerstva. U slobodno vrijeme igram mali nogomet u kojem sam nastupao za fakultetsku momčad u Splitu, a proteklu godinu igrao za nogometnu momčad FKIT-a.

Završni rad sam izradio u rujnu 2015. godine na Zavodu za elektrokemiju pod mentorstvom dr.sc. Sanje Martinez, izv. prof.