Ocjena integriteta organskih prevlaka u uvjetima intenzivne katodne polarizacije

Kostanjevečki, Petra

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:149:385689

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Petra Kostanjevečki

OCJENA INTEGRITETA ORGANSKIH PREVLAKA U UVJETIMA INTENZIVNE KATODNE POLARIZACIJE

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Doc. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Članovi ispitnog povjerenstva:

Doc. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Prof. dr. sc. Sanja Martinez

Dr. sc. Zvonimir Katančić

Zagreb, srpanj 2016.

Od srca se zahvaljujem svojoj dragoj mentorici doc. dr. sc. Heleni Otmačić Ćurković na stručnom vodstvu, srdačnom mentorstvu, sugestijama kao i neizmjernoj podršci tokom izrade ovog diplomskog rada.

Također veliko hvala dugujem poduzeću PA - EL d.o.o. na financijskoj podršci kao i prilici da eksperimentalni dio ovog rada odradim u njihovim prostorima. Posebno bih se htjela zahvaliti Krešimiru Kekezu, dipl. kem. ing. na ukazanom povjerenju, bez čije bi pomoći i beskonačnog strpljenja ovaj rad bilo puno teže realizirati. Zahvaljujem se i svim ostalim djelatnicima navedenog poduzeća na pomoći, suradnji i ugodnoj radnoj atmosferi.

Neizmjerno hvala dugujem poduzeću Helios Hrvatska d.o.o. te gospodinu Klaudiu Gržaniću koji je omogućio nanošenje premaza te transport uzoraka u laboratorij u Sloveniju. Zahvaljujem se na izvrsnoj komunikaciji, suradnji, kao i uloženom vremenu.

Od srca se želim zahvaliti i svim prijateljima koji su bili puni razumijevanja i nisu odustali od mene. Posebno bih se zahvalila Franu Jazbecu koji je značajno pridonio nastajanju ovog rada i bez čije pomoći bi teško bilo provoditi mjerenja, veliko hvala na potpori.

Najveće hvala željela bih uputiti svojoj obitelji, a posebice majci, bratu i ocu na nesebičnoj potpori i razumijevanju, koji su svojom žrtvom omogućili ostvarenje ovog životnog puta.

Hvala Vam svima!

SAŽETAK

Morska voda je izrazito rasprostranjen medij kojemu su izložene brojne metalne konstrukcije. To je ujedno i vrlo agresivan medij pa se nameće potreba za njihovom zaštitom od korozije. Ugljični čelik je jedan od najzastupljenijih konstrukcijskih materijala zbog dobrih fizikalnih i kemijskih svojstava te niske cijene u usporedbi s drugim metalnim materijalima sličnih karakteristika. Najdjelotvornija korozijska zaštita dobiva se kombinacijom zaštitnih prevlaka i premaza te katodne zaštite. U uvjetima intenzivne katodne polarizacije vrlo često dolazi do smanjenja adhezije između zaštitnih prevlaka i metalnih podloga pa je prije primjene u praksi nužno provesti istraživanja i ocijeniti integritet takvih sustava.

Ova istraživanja provedena su na pet različitih sustava, od kojih su tri izolacijski premazi, a dva izolacijske prevlake. Uzorci su bili izloženi intenzivnoj katodnoj polarizaciji u simuliranoj otopini morske vode. Kako bi se ocijenio integritet organskih izolacijskih sustava, proveden je test na katodno odvajanje, a kako bi se ispitala zaštitna svojstva i dobio bolji uvid u procese koji se odvijaju na ispitivanim uzorcima, provedena su mjerenja jakosti struje i potencijala u vremenu te elektrokemijska impedancijska spektroskopija.

Analizom dobivenih rezultata zaključeno je kako se dva ispitivana sustava ne mogu primjenjivati u navedenim eksperimentalnim uvjetima zbog slabljenja adhezije te odvajanja od čelične konstrukcije. Premaz na bazi bitumena može se primijeniti za djelotvornu, no ne i dugotrajnu zaštitu čelika jer se iz elektrokemijskih parametara može zaključiti kako dolazi do najbrže degradacije u odnosu na ostale ispitivane uzorke. U ispitivanim uvjetima odlične rezultate daju premaz na bazi epoksida i visokoelastična prevlaka ojačana staklenim vlaknima. Ukoliko prilikom transporta, instalacije ili primjene postoji opasnost od nastajanja oštećenja, preporuča se korištenje sustava s prevlakom koja je armirana jer uz izvrsnu korozijsku zaštitu posjeduje i veliku mehaničku čvrstoću. Sumarno se može zaključiti kako se kombinacijom prevlaka i premaza s katodnom zaštitom može postići djelotvorna i dugotrajna zaštita od korozije ukoliko se odabere odgovarajući izolacijski sustav.

Ključne riječi: *morska voda, ugljični čelik, katodna zaštita, organske prevlake i premazi*

SUMMARY

Sea water is a widespread but aggressive medium that is often in contact with metallic structures, therefore, their protection against corrosion is needed. Carbon steel is one of the most commonly used structural materials because of good physical and chemical properties and low cost compared with other metallic materials with similar characteristics. The most effective corrosion protection is obtained by a combination of protective coatings and cathodic protection. Under conditions of intensive cathodic polarization it often comes to reduction in adhesion between the protective coating and metal substrate, that's why it is important to examine and assess the integrity of such systems before application of coatings.

Studies were conducted on five different systems of insulation coatings. Samples were exposed to intensive cathodic polarization in simulated sea water solution. To assess the integrity of the organic insulation system, cathodic disbondment test has been conducted. To test the coating protective properties and to get a better insight into the processes that take place on the analyzed samples, electrochemical impedance spectroscopy, as well as current and potential measurements have been conducted in time.

Based on the results analysis it was concluded that two tests systems should not be applied in studied experimental conditions due to the weakening of adhesion and disbondment of coating from the steel structure. Bituminous coating can be applied for initially effective, but not long-term protection of steel. From electrochemical parameters it can be concluded that the corrosion rate is the fastest compared to other tested samples. In tested conditions, epoxy based coatings and highly elastic coating reinforced with glass fibres provide excellent results. If during transport, installation or application there is a possibility of mechanical damage, it is recommended to use the system with a reinforced coating because it has high mechanical strength on top of excellent corrosion protection. Finally, it can be concluded that with the combination of coatings and cathodic protection, effective and long-lasting corrosion protection can be achieved if a suitable insulation system is selected.

Key words: *sea water, carbon steel, cathodic protection,* organic coatings

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. OPĆI DIO 4

2.1. Korozija metala i klasifikacija korozijskih procesa 5

2.1.1. Vrste korozije prema mehanizmu djelovanja 5
2.1.2. Vrste korozije prema obliku korozijskog oštećenja 6
2.1.3. Vrste korozije prema korozivnim sredinama 7
2.1.4. Korozija u morskoj vodi 7

2.2. Ugljični čelik 10

2.2.1. Sastav i svojstva ugljičnog čelika 10
2.2.2. Primjena ugljičnog čelika 11
2.2.3. Korozija ugljičnog čelika u morskoj vodi 11

2.3. Zaštita od korozije 13

2.3.1. Elektrokemijska zaštita 13
2.3.1.1. Katodna zaštita 14
2.3.2. Zaštitne prevlake i premazi 16
2.3.2.1. Odabir sustava premaza 17
2.3.2.2. Priprema površine 17
2.3.2.3. Nanošenje premaza 18
2.3.2.4. Prevlake u vodenom mediju 19
2.3.2.5. Električna i elektrokemijska svojstva premaza 20
2.3.2.5.1. Fizikalno – kemijska svojstva premaza 21
2.3.2.5.2. Katodno podvlačenje 22
2.3.2.6. Ispitivanja svojstava premaza 23
2.3.2.6.1. Ispitivanje fizikalnih svojstva premaza 24
2.3.2.6.2. Elektrokemijska korozija ispitivanja 25

3. EKSPERIMENTALNI DIO 28

3.1. Odabir zaštitnih sustava premaza i prevlaka 29

3.2. Priprema površine uzoraka te nanošenje zaštitnih izolacijskih sustava 30

3.3. Elektrokemijska mjerenja 34

3.4. Test na katodno odvajanje prevlaka i premaza 35

4. REZULTATI 36

4.1. Izgledi inicijalnih oštećenja izolacija prije i nakon provođenja eksperimenta 37

4.1.1. Izolacijski premazi 37
4.1.2. Izolacijske prevlake 39

4.2. Test na katodno odvajanje izolacija 41

4.2.1. Izolacijski premazi 41
4.2.2. Izolacijske prevlake 44

4.3. Elektrokemijska korozijska ispitivanja 46

4.3.1. Promjena jakosti struje i potencijala u vremenu 46
4.3.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija 48
4.3.2.1. Izolacijski premazi 48
4.3.2.2. Izolacijske prevlake 52

5. RASPRAVA 54

5.1. Izgledi inicijalnih oštećenja izolacija prije i nakon provođenja eksperimenta 55

5.1.1. Izolacijski premazi 55
5.1.2. Izolacijske prevlake 56

5.2. Test na katodno odvajanje izolacija 57

5.2.1. Izolacijski premazi 57
5.2.2. Izolacijske prevlake 58

5.3. Elektrokemijska korozijska ispitivanja 60

5.3.1. Promjena jakosti struje i potencijala u vremenu 60
5.3.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija 61
5.3.2.1. Izolacijski premazi 61
5.3.2.2. Izolacijske prevlake 63

6. ZAKLJUČCI 64

7. LITERATURA 67

8. PRILOZI 70

9. ŽIVOTOPIS 73

1. UVOD

Korozijski procesi uzrokuju propadanje metalnih materijala, a zbog neadekvatne korozijske zaštite vrlo često dolazi do prijevremenog starenja konstrukcija što uzrokuje značajne financijske gubitke. Kako bi se spriječio takav scenarij, potrebno je pravovremeno i pravovaljano provesti zaštitu od korozije. Štete i troškovi uzrokovani korozijskim procesima konstantno rastu zbog velike primjene metalnih konstrukcija, a istodobno korozijski uvjeti kojima su izloženi ti materijali, postaju sve agresivniji. Morska voda je korozivan medij koji zbog kloridnih iona izrazito agresivno djeluje na industrijsku opremu, cjevovode, rashladne sustave i postrojenja za desalinizaciju. Takve su konstrukcije vrlo često izrađene od ugljičnog čelika koji je nužno zaštititi kako bi industrijska postrojenja radila sigurno i isplativo.

Kako bi se usporili neželjeni korozijski procesi, često se upotrebljavaju zaštitne prevlake i premazi. Iako je zaštita prevlakama i premazima najčešće primjenjivana, još uvijek postoje mnogobrojni nerazjašnjeni procesi i mehanizmi koje je nužno razjasniti kako bi se produljio životni vijek konstrukcija.

Katodna zaštita je elektrokemijska metoda zaštite koja je se u praksi najčešće kombinira s drugim metodama zaštite, kao što su primjerice premazi.[1] Ukoliko se ne primjenjuje elektrokemijska metoda zaštite, postoji velika opasnost od korozije na mjestima oštećenja prevlake. Naime, objekt se nikada ne može u potpunosti zaštititi izolacijskim prevlakama jer se one mogu oštetiti tokom transporta, instalacije ili ekstrapolacije pa se stoga nameće potreba za kombinacijom zaštitnih prevlaka i katodne zaštite. U praksi je dokazano kako se najbolja korozijska zaštita dobiva upotrebom zaštitnih prevlaka i premaza u kombinaciji s katodnom zaštitom.[2] Osnovna prednost kombinacije ovih metoda zaštita je što prevlake znatno smanjuju potrošnju električne energije u katodnoj zaštiti, što znači smanjenje troškova instaliranja opreme, kao i njenog održavanja. Dodatna prednost male zaštitne struje je i smanjenje utjecaja na susjedne ukopane instalacije na koje zaštitna struja djeluje kao lutajuća struja.[3]

Ukoliko se organske prevlake i premazi izlože intenzivnoj katodnoj polarizaciji, može doći do razvijanja vodika te nastaju i OH^- ioni koji povisuju pH – vrijednost. Kod dovoljno negativnih potencijala, kad je razvijanje vodika dominantan proces, postoji opasnost od prodiranja atomarnog vodika u čelik, naročito kod čelika velike čvrstoće što izaziva krtost materijala ili prodiranje vodika između organske prevlake i metala te uzrokuje odvajanje prevlake od metala.[2,3] U slučaju metala skupine željeza, porast pH može biti i koristan jer se efikasnost katodne zaštite povećava s porastom pH Međutim, OH^- ioni mogu reagirati s komponentama prevlaka koje dominantno utječu na prianjanje uz metal te na taj način dolazi do katodnog

podvlačenja. Zbog toga je nužno dobro proučiti sustav koji se štiti, način na koji se provodi zaštita te procese koji se prilikom toga odvijaju.

2. OPĆI DIO

2.1. Korozija metala i klasifikacija korozijskih procesa

Korozija je proces nenamjernog razaranja konstrukcijskih materijala uzrokovano fizikalnim, kemijskim i / ili biokemijskim agensima. Korozija je spontan proces, a javlja se kao posljedica težnje povratka metala u spojeve u kojima se nalazi u prirodi. Da bi se rude ili prirodni spojevi preradili u metal, moraju se podvrgnuti metalurškim procesima koji zahtijevaju unos energije, prilikom čega je metalno stanje ono koje sadržava visoku energiju. Prirodna težnja metala je da reagiraju s drugim tvarima te oslobađanjem energije prelaze u stanja niže energije, što je pokretačka sila procesa korozije.[1]

Korozija smanjuje masu metala i njegovu uporabnu vrijednost, skraćuje vijek trajanja proizvoda, povećava troškove održavanja, uzrokuje zastoje u radu, smanjuje sigurnost te kvalitetu proizvoda.[1,2] U Republici Hrvatskoj je prva procjena štete od korozije provedena 1954. godine od strane Saveza inženjera i tehničara za zaštitu materijala, a dobiven koeficijent štete od korozije iznosio je 1,9 %. Takvim izračunom, prema stanju privrede iz 1990. godine, šteta od korozije iznosila bi i do 2 milijarde dolara na godinu. Usprkos sve većoj primjeni različitih metoda zaštite od korozije, posljednji podaci Svjetske korozijske organizacije potvrđuju kako troškovi uslijed korozije još uvijek nisu pod kontrolom. Za 2006. godinu ukupni troškovi uzrokovani korozijom u svijetu iznosili su 2200 milijardi USD, dok su za 2011. godinu ti troškovi procijenjeni na 3300 milijardi USD.[2]

Korozijski procesi mogu se klasificirati se prema mehanizmu djelovanja, izgledu korozijskog napada te korozivnim sredinama.[1]

2.1.1. Vrste korozije prema mehanizmu djelovanja

Prema mehanizmu djelovanja korozija može biti kemijska i elektrokemijska.[1]

Kemijska korozija metala zbiva se u neelektrolitima, tj. u medijima koji ne provode električnu struju, pri čemu nastaju spojevi metala s nemetalnim elementima. Tok i intenzitet kemijske korozije ovise o sastavu i strukturi metala koji korodira, fizikalnim uvjetima poput temperature, hrapavosti površine, naprezanja, sastavu i koncentraciji okoline koja okružuje metal te fizikalnim i kemijskim svojstvima produkata korozije.[2]

Elektrokemijska korozija je najraširenija oblik korozije metala te nastaje na metalima u električki vodljivim sredinama kao što su prirodna i tehnička voda, vodene otopine kiselina,

lužina, soli i drugih tvari, vlažno tlo te vlažna atmosfera.[2] Više od 95 % korozije metala nastaje zbog elektrokemijskih reakcija između metala i okoline. Ova vrsta korozije metala je kemijski redukcijsko - oksidacijski proces u sustavu metal / elektrolit.[1]

Otapanje metala u otopini kiseline može se prikazati sljedećom reakcijom:

$$Me\ (s) + 2H^+\ (aq) \rightarrow Me^{2+}\ (aq) + H_2\ (g) \qquad (2.1)$$

Rastavi li se ova reakcija na parcijalne elektrokemijske procese dobiva se:

1. anodni proces:

$$Me\ (s) \rightarrow Me^{2+}\ (aq) + 2e^- \qquad (2.2)$$

2. katodni proces:
   - u kiselom mediju: katodna reakcija odvija se uz razvijanje plinovitog vodika:
     a) bez kisika:

$$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2\ (g)^- \qquad (2.3)$$

     b) s kisikom:

$$4H^+(aq) + O_2\ (g) + 4e^- \rightarrow 2H_2O\ (l)^- \qquad (2.4)$$

   - u neutralnom mediju: katodna reakcija se odvija uz redukciju kisika:

$$H_2O + ½\ O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^- \qquad (2.5)$$

2.1.2. Vrste korozije prema obliku korozijskog oštećenja

Prema izgledu korozijskog oštećenja korozija može biti jednolika, pjegasta, jamasta, točkasta ili igličasta (engl. *pitting*), interkristalna i transkristalna. Jednolika korozija je najčešći i najmanje štetan oblik korozijskog napada koji ravnomjerno zahvaća cijelu površinu metala. Pjegasta korozija plitko zahvaća samo anodna mjesta na metalnoj površini i ostavlja karakteristične pjege na površini metala što rezultira neestetskim izgledom metala. Jamasta korozija je po vanjskom izgledu vrlo slična pjegastoj koroziji, ali prodire dublje u metal pa je prema tome štetnija. Točkasta ili igličasta korozija je jedan od najopasnijih oblika korozije. Djeluje destruktivno prodiranjem duboko u masu metala, a perforacija samo jednog „pita“ može dovesti do pucanja konstrukcije. Interkristalna korozija nastaje na granicama kristalita i vrlo je opasan oblik korozije jer može dugo ostati neprimijećena, a naglo smanjuje čvrstoću i žilavost materijala. Konačna posljedica interkristalne korozije je lom. Transkristalna korozija je opasna vrsta korozije jer zahvaća poput presjeka veći broj kristalita materijala.[1,2]

2.1.3. Vrste korozije prema korozivnim sredinama

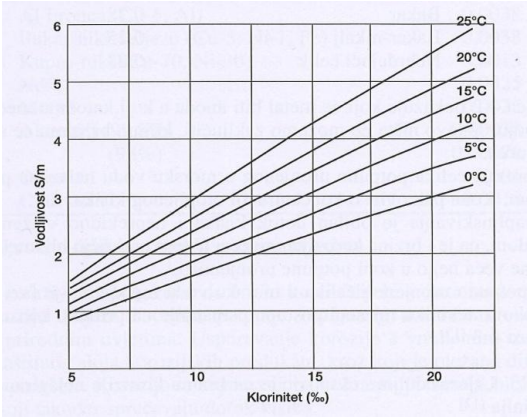
Prema korozivnim sredinama razlikuju se atmosferska korozija, korozija u tlu, korozija u suhim plinovima, korozija u neelektrolitičkim tekućinama te korozija u elektrolitima.[1] Atmosferska korozija je najraširenija oblik korozije, a posljedica je djelovanja dvaju čimbenika, vlage i kisika. Ova vrsta korozije izrazito je jaka u industrijskim zonama te primorskim predjelima.[1,2]

Korozija metala u tlu obuhvaća lokalne elektrokemijske procese potpomognute djelovanjem vodene faze na površini metala. Na te procese utječu mnogobrojni čimbenici poput vrste tla, sadržaja vlage u tlu, pristupa kisika iz atmosfere na metalnu površinu, biološkog i kemijskog sastava tla, sadržaja topljivih iona, pH vrijednosti tla i slično. Korozija u suhim plinovima je kemijska korozija kod koje pri visokim temperaturama i djelovanju plinova na metalima nastaju oksidi i drugi kemijski spojevi, ovisno o atmosferi u kojoj se nalaze. Korozija u neelektrolitičkim tekućinama je također kemijska korozija, a česta je u nafti i raznim organskim otapalima. U prisutnosti vlage i anorganskih soli, kemijska korozija prelazi u intenzivnu elektrokemijsku koroziju. Korozija u elektrolitima je izrazito elektrokemijska korozija, a dijeli se na koroziju u vodenim otopinama kiselina, lužina i soli.[1]

2.1.4. Korozija u morskoj vodi

Morska voda je jedan od najkorozivnijih medija u prirodi, a pokriva preko dvije trećine zemljine površine.[3] Osim što se u moru ili uz more nalaze brojne konstrukcije u sklopu različitih industrijskih postrojenja, morska voda ima veliku ulogu u industrijskim procesima, kao što je primjerice desalinizacija, pri čemu direktno utječe na ponašanje materijala koji su joj izloženi.

Za koroziju u morskoj vodi vrlo važna veličina je njena električna vodljivost, koja ovisi o koncentraciji klorida i temperaturi.[3] Na slici 2.1. prikazan je odnos između električne vodljivosti i koncentracije klorida pri raznim temperaturama, a može se zaključiti kako vodljivost raste s porastom temperature i kloriniteta.



Slika 2.1. Ovisnost vodljivosti o koncentraciji klorida u morskoj vodi za različite temperaturne vrijednosti[3]

Otopljeni kisik je također vrlo važan faktor za koroziju metala uronjenog u morsku vodu. Pri uobičajenom salinitetu (35 ‰) u ravnoteži s atmosferskim zrakom, morska voda sadrži različiti udio otopljenog kisika koji se smanjuje s porastom temperature (tablica 2.1.).

Tablica 2.1. Ovisnost količine otopljenog kisika o temperaturi morske vode, pri uobičajenom salinitetu (35 ‰) i u ravnoteži s atmosferskim zrakom[3]

Temperatura (°C)	-2	0	5	10	15	20
Otopljeni kisik (mL/L)	8,25	8,08	7,16	6,44	5,86	5,38

Važan faktor za brzinu korozije je i električni potencijal metala u morskoj vodi. Ovo je naročito važno onda kad su dva ili više metala međusobno spojeni u istom sustavu. Potencijal većine metala uronjenih u morsku vodu nije konstantan i ovisi o sadržaju kisika, brzini vode, temperaturi te o metalurškim osobinama metala.[3]

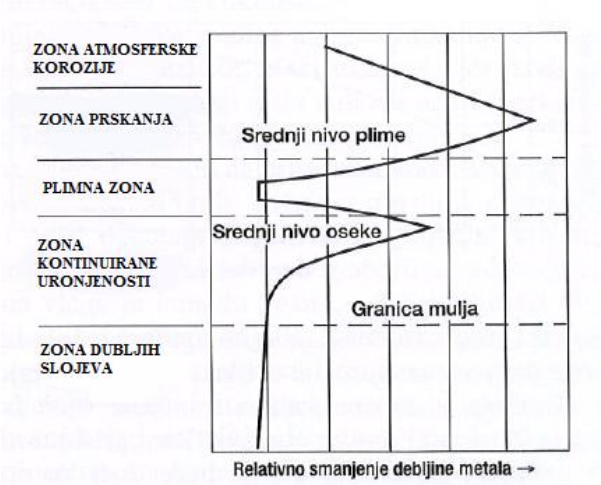
Korozija metala znatno ovisi i o njegovom položaju unutar različitih morskih zona. La Que[4] je podijelio morski okoliš u pet zona: zona atmosferske korozije, prskanja, plimnog sloja, kontinuirane uronjenosti i zona dubljih slojeva (zona mulja), kao što je prikazano na slici 2.2.



Slika 2.2. Podjela morskog okoliša u pet zona[5]

Brzina korozije metala potpunog uronjenog u morsku vodu nalazi se pod katodnom kontrolom, a ona ovisi o koncentraciji otopljenog kisika. U zoni prskanja je veliki dotok kisika i neprekidno vlaženje metala morskom vodom pa je i brzina korozije najveća. U tom području brzina korozije je za red veličine veća nego u zoni potpune uronjenosti. Korozija potpuno uronjenog metala u morsku vodu u početnoj je fazi vrlo velika, ali se tijekom nekoliko mjeseci postupno smanjuje na približno konstantnu vrijednost. Usporavanje korozije s vremenom treba pripisati stvaranju zaštitnog sloja korozijskih produkata, kroz koji je otežana difuzija kisika do metalne površine. Korozija se usporava i zbog prianjanja bioloških organizama na površinu metala, koji također sprečavaju dotok kisika.[3] U zoni dubljih slojeva brzine korozije su najmanje jer ima najmanje otopljenog kisika i početni sloj korozijskih produkata se u nedostatku kisika pretvara u zaštitni sloj koji usporava korozijske procese.[6]

Na slici 2.3. prikazana je ovisnost brzine korozije metala s obzirom na različitu uronjenost metalnih konstrukcija u morskom okolišu.



Slika 2.3. Ovisnost brzine korozije o različitim morskim zonama[3]

2.2. Ugljični čelik

U današnje se vrijeme metali vrlo rijetko koriste u čistoj formi, već se legiraju različitim elementima kako bi se postigla bolja svojstva konstrukcijskih materijala. Kako bi željezo imalo bolja mehanička svojstva, bilo lakše za obradu te imalo veću otpornost na koroziju, legira se prvenstveno ugljikom, ali i drugim elementima. Čelik ima široku primjenu zahvaljujući velikoj čvrstoći, tvrdoći, toplinskoj vodljivosti, otpornosti prema koroziji te magnetskoj permeabilnosti. Navedena svojstva nemaju drugi jednako pristupačni i razmjerno jeftini materijali što su presudni čimbenici zbog kojih je godišnja svjetska proizvodnja čelika dvadeset puta veća u odnosu na proizvodnju svih ostalih metala zajedno. Proizvodnja i potrošnja ugljičnog čelika je u porastu zbog zadovoljavajućih fizikalnih svojstava, niske cijene u odnosu na druge metalne materijale te konstantnog razvitka i porasta potrebe za konstrukcijskim materijalima. Kina je, prema podacima iz 2011., najveći svjetski proizvođač čelika (683,3 milijuna t) s oko 46 % ukupne svjetske proizvodnje. Slijede Japan (108 milijuna t) s 7,2 % i SAD (86,2 milijuna t) s 5,8 %, dok je u Europskoj uniji proizvedeno oko 177 milijuna t.[7]

2.2.1. Sastav i svojstva ugljičnog čelika

Ugljični čelik sadrži najviše do 2 % ugljika, 1,65 % magnezija, 0,6 % silicija, 0,6 % bakra i ostale elemente u tragovima poput sumpora kojeg sadrži do 0,05 % i fosfor s udjelom do 0,04 %. Ugljik ima ulogu pružanja čvrstoće i tvrdoće čeliku, no povećanjem udjela ugljika smanjuje se mogućnost mehaničke obrade i varenja. Sadržaj ugljika također utječe i na fizička svojstva te otpornost na koroziju. S povećanjem udjela ugljika smanjuje se i električna vodljivost, kao i magnetska permeabilnost. Silicij ima ulogu povećanja oksidacijske otpornosti i stabilizacije ferita, a zajedno s bakrom se dodaje se kako bi se povećala korozijska otpornost.[7,8] Prema sadržaju ugljika čelici se dijele na niskougljične, čelike s srednjim sadržajem ugljika, visokougljične te ultra visokougljične čelike.[8] Svojstva čelika mogu se mijenjati legiranjem, toplinskom obradbom (kaljenjem, žarenjem, popuštanjem), površinskom obradbom (cementiranjem, cijanizacijom, nitriranjem), hladnim oblikovanjem ili nanošenjem prevlake, pa se tako čelici mogu prilagoditi svakoj vrsti primjene.

2.2.2. Primjena ugljičnog čelika

Ugljični čelik ima veoma široku primjenu u praksi, a njegova namjena ovisi prvenstveno o udjelu ugljika koji mu određuje mehanička svojstva. Proizvodi izrađeni od ugljičnog čelika imaju primjenu u sektorima kao što su građevinarstvo, kemijska industrija, medicina, poljoprivreda i slično. U tablici 2.2. prikazana je primjena ugljičnog čelika s obzirom na udio ugljika koji sadrži.

Tablica 2.2. Primjena ugljičnog čelika obzirom na sadržaj ugljika[8]

C / %	PRIMJENA
0,05 - 0,1	tanki limovi, automobilska industrija, tanke cijevi
0,1 - 0,3	zakovice, raznovrsni ručni alati
0,30 - 0,5	sjekire, poljoprivredni alati, cijevi visoke čvrstoće
0,5 - 0,7	opruge, kotači za lokomotive, čekići, zakovice
0,7 - 0,9	opruge, noževi, armatura, alati za ručno oblikovanje drveta
0,9 - 1,4	alati za oblikovanje metala, preše, odvijači, šiljasti alati
1,4 - 2,0	nastavci za bušilice, alati za rezanje metala

2.2.3. Korozija ugljičnog čelika u morskoj vodi

Ugljični čelik se u velikoj mjeri koristi kao konstrukcijski materijal u morskom okolišu pa ga je stoga potrebno adekvatno zaštititi. Korozija ugljičnog čelika nije problem samo u moru, već i u atmosferi jer se kloridni ioni mogu prenijeti na velike udaljenosti.[9] Iako se u posljednje vrijeme koriste dobro poznate mjere zaštite od korozije, poput zaštitnih prevlaka i premaza te katodne zaštite, postoje mnogobrojne metalne strukture koje nisu zaštićene, a dobar dio zaštićenih konstrukcija je vrlo često nepristupačan stoga se ne provodi kontrola zaštite, ne provjeravaju oštećenja te ne obavljaju popravci kada je to potrebno. Morski okoliš je agresivan medij koji uzrokuje mnogobrojna oštećenja zaštitnih prevlaka i premaza, stoga je nužno poznavati mehanizam korozije.

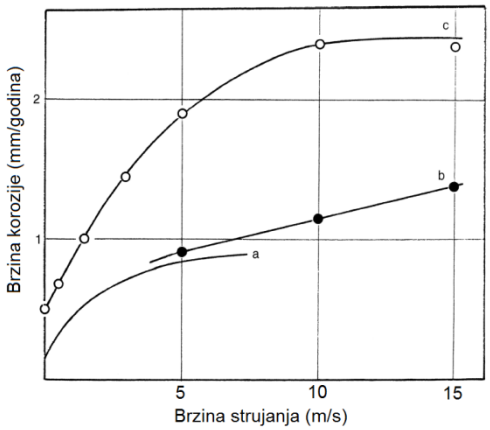
Na koroziju ugljičnog čelika u morskoj vodi djeluju mnogobrojni čimbenici kao što su pH, temperatura, onečišćenja, otopljene soli, otopljeni kisik, brzina strujanja morske vode, salinitet te biološki mikroorganizmi. Utvrđeno je da brzina korozije ugljičnog čelika koji je kontinuirano uronjen u morsku vodu na različitim lokacijama diljem svijeta u periodu od

jedne do 40 godina iznosi između 0,02 i 0,037 mm/god, dok je prosječna vrijednost oko 0,1 mm/god. Dobiveni rezultati pokazuju kako brzina korozije pada nakon 5 godina uronjenosti metala u morsku vodu.[10] Istraživanjima je potvrđeno da se najveća brzina korozije bilježi u zoni zapljuskivanja, a najmanje u dubljim slojevima (tablica 2.3).

Tablica 2.3. Prosječna brzina korozije ugljičnog čelika u morskoj vodi obzirom na položaj[10]

Položaj materijala	Prosječna brzina korozije mm/god
Atmosferska zona	0,128
Zona zapljuskivanja	0,272
Zona plime i oseke	0,083
Zona uronjenosti	0,047
Zona potpune uronjenosti	0,090
Zona mulja	0,075

Brzina strujanja medija kojima su čelične konstrukcije izložene također uvelike utječe na brzinu korozijskih procesa. Na slici 2.4. može se vidjeti kako se korozija ugljičnog čelika u morskoj vodi povećava do kritične brzine strujanja, nakon čega se bilježi usporena brzina korozije. Očekivani maksimum brzine korozije u cijevima od ugljičnog čelika s brzinama strujanja 4 m/s je 1 mm/god, a kod većih brzina strujanja javlja se i erozijska korozija.



Slika 2.4. Ovisnost brzine korozije o brzini protjecanja fluida[10]

2.3. Zaštita od korozije

Konstrukcijski se materijali nužno moraju zaštititi od korozije kako bi produljio životni vijek metala i izbjegle neželjene posljedice. Metalne materijale se od korozijskih procesa može zaštititi obradom korozivne sredine, upotrebom prevlaka te elektrokemijski.[1]

Smanjenje korozivnosti vanjske sredine koja djeluje na metale i legure može se provesti uklanjanjem aktivatora korozije iz agresivne sredine i uvođenjem inhibitora korozije u agresivnu sredinu. Aktivatori korozije i sastojci koji povećavaju agresivnost korozivne sredine mogu se ukloniti na više načina, a najčešći su: neutralizacijom kiselina, uklanjanjem kisika iz vode, uklanjanjem soli iz vode, sniženjem relativne vlažnosti zraka te uklanjanjem čvrstih čestica.[1,2]

Korozijsko djelovanje agresivnih iona u elektrolitu u praksi se vrlo često smanjuje primjenom inhibitora korozije. Inhibitori korozije se definiraju kao tvari anorganskog ili organskog podrijetla koje u vrlo malim koncentracijama smanjuju brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih vrijednosti (0,1 mm/god). Nekoliko je mehanizama djelovanja inhibitora, a u pravilu se radi o stvaranju barijere (tankog filma organskog inhibitora ili sloja korozijskih produkata) između okoline i metala ili pak o promjeni okoline (smanjenje korozivnosti) materijala koji se štiti. Prema načinu djelovanja inhibitori se dijele na anodne, katodne i mješovite (anodno – katodne).[2]

2.3.1. Elektrokemijska zaštita

Elektrokemijska zaštita upotrebljava se za zaštitu uronjenih i ukopanih metalnih konstrukcija koje nisu lako pristupačne za održavanje premaza, kao što su cjevovodi, naftne platforme, lučka postrojenja, brodovi, spremnici, izmjenjivači topline i armatura u građevinarstvu.[11] Ovisno o načinu polarizacije, elektrokemijska zaštita može biti katodna i anodna. Za razliku od katodne zaštite, gdje se snižavanjem potencijala metal prevodi u imuno stanje, kod anodne zaštite potencijal metala se povisuje kako bi se doveo u pasivno stanje kada korozijski produkti tvore barijeru i djeluju zaštitno prema mediju u kojem se konstrukcija nalazi.[2] Veličina zaštitne struje potrebne za katodnu zaštitu metalnih konstrukcija ovisi o mnogobrojnim čimbenicima, stoga je potrebno uzeti u obzir vrstu materijala od koje je napravljen štićeni objekt, postoji li još koja primijenjena vrsta zaštite te svojstva medija kojem

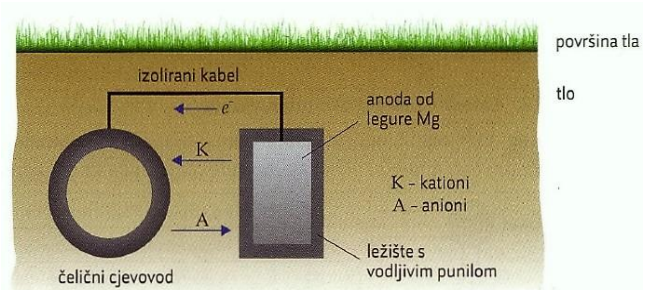
je izložena. Za katodnu zaštitu gole čelične konstrukcije u morskoj vodi potrebna je zaštitna struja od 161 mA/m^2, a ona s vremenom pada na 43 mA/m^2.[12]

2.3.1.1. Katodna zaštita

Katodna zaštita je postupak koji se temelji na dovođenju elektrona na metal, bilo iz negativnog pola izvora istosmjerne struje (zaštita narinutom strujom), bilo iz neplemenitijeg metala (protektorska zaštita), sve dok potencijal objekta ne padne niže od zaštitne vrijednosti jednake ravnotežnu potencijalu anode korozijskog članka. Time nestaje afinitet za koroziju, odnosno metal postaje imun.[7]

Uz zaštitu premazima, katodna je zaštita najčešće primjenjivana metoda zaštite uronjenih konstrukcija od korozije. Najbolje rezultate daje u kombinaciji s premazima prilikom čega zaštitni sloj prevlake stvara barijeru između materijala i okoline, dok katodna zaštita mijenja obilježja okoline koja utječu na brzinu korozijskih procesa.[13,14]

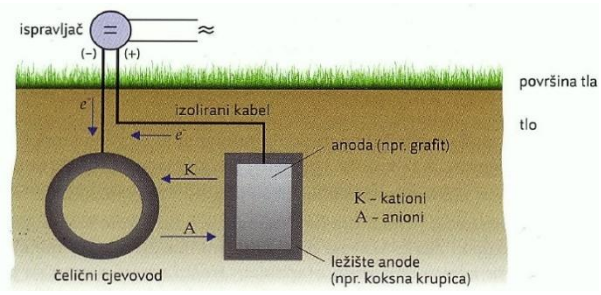
Katodna zaštita protektorom provodi se spajanjem konstrukcije s neplemenitijim metalom u galvanski članak u kojem je anoda protektor. Ona se ionizacijom otapa dajući katione i elektrone koji odlaze na štićenu konstrukciju. Slika 2.5. prikazuje princip protektorske zaštite objekata ukopanih u tlo.[1]



Slika 2.5. Katodna zaštita protektorom[2]

Za zaštitu čeličnih konstrukcija primjenjuju se protektori od cinka, magnezija, aluminija i njihovih legura.

Kod katodne zaštite narinutom strujom (slika 2.6.) konstrukcija se preko regulatora spaja na negativan pol izvora struje, dok su na pozitivan pol spojene pomoćne anode.



Slika 2.6. Katodna zaštita uz vanjski izvor struje[2]

Djelotvorna zaštita čelika postiže se ako je konstrukcija polarizirana na vrijednosti elektrodnog potencijala koje se nalaze unutar intervala zaštitnih potencijala između - 1,05 V i - 0,8 V (prema referentnoj Ag/AgCl elektrodi u morskoj vodi). Pri potencijalima negativnijim od - 1,05 V dolazi do prezaštite.[15,16] Pod takvim se okolnostima potrošne anode prebrzo troše dok se na objektu u jako kiseloj sredini razvija vodik, a u slabo kiseloj, neutralnoj i slabo lužnatoj sredini, osim vodika, procesom nastaju i OH^- ioni koji povisuju pH - vrijednost prema jednadžbi 2.6.

$$2e^- + 2\,H_2O \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad (2.6)$$

Ovakav porast pH naročito je izražen kad su konvekcija i difuzija elektroaktivne vrste od površine konstrukcije prema masi korozivnog elektrolita otežani, kao primjerice u tlu ili mirujućoj vodi. Prirodna morska voda je dobro puferirana i ima pH između 8,1 i 8,3. U slučaju katodne zaštite konstrukcije koja nema zaštitni premaz ili prevlaku, pH vrijednost može približno iznositi 10,9 kod 20°C jer se sav kisik koji difundira do površine tamo i reducira. Kad je površina zaštićena premazom, tad pH može biti i 12,4.[17] U slučaju metala skupine željeza, porast pH može biti i koristan jer se efikasnost katodne zaštite povećava s porastom pH. Međutim, kod dovoljno negativnih potencijala, kad je razvijanje vodika dominantan proces, postoji opasnost od prodiranja atomarnog vodika u čelik, naročito kod čelika velike čvrstoće što izaziva krtost materijala ili prodiranje vodika između organske prevlake i metala te uzrokuje odvajanje prevlake od metala.[3,17]

2.3.2. Zaštitne prevlake i premazi

Primjena zaštitnih premaza je jedna od najstarijih i najuniverzalnijih metoda zaštite od korozije. Premazi najčešće služe za zaštitu metalnih konstrukcijskih materijala od korozije i drugih vrsta oštećivanja djelovanjem medija te za postizanje estetskog učinka.[18] Karakteristike ove metode su jednostavnost i brzina primjene kao i relativno niska cijena. Nadalje, nedostatna zaštita se lako uočava i zaštita se može lako obnoviti. Trajnost zaštitnih premaza je vrlo važna kao ekonomski faktor pa moderne tehnologije trebaju davati dugotrajnu kvalitetnu zaštitu uz nisku cijenu.

Zaštitni učinak uvelike ovisi o debljini i poroznosti premaza. Smanjenjem debljine pri trošenju premaza opada njegova zaštitna sposobnost zbog povećane poroznosti.[18] Poroznost se naglo smanjuje povećanjem broja slojeva u sustavu premaza jer je mala vjerojatnost da se prodorna pora temeljnog sloja nastavlja u sljedećem sloju tako da višeslojni sustavi premaza uopće nemaju prodornih pora. Uz potrebnu debljinu i neporoznost, za kakvoću premaza bitna je i čvrstoća prianjanja (adhezija) na podlogu. Uz nisku adheziju lako se istroši čak i potpuno novi premaz, npr. i pri već malome smičnom naprezanju, dok elektrokemijska korozija metala ispod premaza izaziva njegovo mjehuranje, što ubrzava daljnju koroziju.[2]

Za zaštitu spremnika i cjevovoda najčešće se koriste organski premazi i prevlake i to kao boje i bitumenske mase. Prema DIN 50927 organski premazi dijele se na tanke (do 1 mm) i debele (iznad 1 mm). Tanke prevlake su premazi i reaktivne smole koje se nanose u tekućem stanju ili kao praškaste smole najčešće debljine oko 0,5 mm, kao npr. epoksidne smole. Tipični predstavnici debelih prevlaka su bitumenske mase, katran – epoksi premazi te poliuretanske smole.[3] Prevlake deblje od 1 mm često se nazivaju oblogama. Debele prevlake se redovito nanose višeslojno, a često se i ojačavaju primjerice staklenim ili ugljikovim vlaknima.[18]

U posljednjih 10 godina intenzivno se istražuju mehanizam djelovanja i primjena „inteligentnih“ prevlaka za zaštitu od korozije.[19] Takve vrste prevlaka osmišljene su da usporavaju korozijske procese kada dođe do mehaničkog ili kemijskog oštećenja prevlake jer imaju sposobnost samozacjeljivanja. Najveća prednost takvih prevlaka je trošenje manje sredstava na kontrolu i popravke zaštitnih sustava te primjena na teško pristupačnim dijelovima konstrukcija.[20]

2.3.2.1. Odabir sustava premaza

Odabir sustava premaza je najvažniji i stručno najzahtjevniji dio posla u procesu zaštite premazima od korozije. Pri odabiru je potrebno uzeti u obzir izloženost konstrukcije koja se zaštićuje, funkciju, predviđeni rok trajanja zaštitnog premaza i mogućnost održavanja sustava. Potrebno je razmotriti zahtjeve u vezi sa sigurnošću, zdravljem i zaštitom okoliša te klimatske uvjete prilikom rada. Od ostalih čimbenika svakako treba uzeti u obzir i stupanj nadziranja kvalitete izvođenja zaštite premazima. Cijena sustava premaza treba se razmotriti s obzirom na očekivani rok trajnosti, stupanj kvalitete pripreme površine, potrošnju (m^2/l), brzinu zaštićivanja te opseg i učestalost održavanja. Nakon što se utvrdi da izabrani sustav premaza zadovoljava sve navedene zahtjeve i nakon što su uzete u obzir sve okolnosti njegova nanošenja, izrađuje se radni plan. Radnim planom se definiraju upute za bojenje, raspored aktivnosti te se nastoji što bolje organizirati postupak nanošenja premaza. Planiranom organizacijom proces nanošenja premaza valja učiniti kontinuiranim, a time vremenski što kraćim, uz nužne planirane troškove s obzirom na to da zaštita od korozije čini veliki udio u cijeni svake konstrukcije.[2]

Prilikom odabira premaznog sustava potrebno je razmotriti pitanja kao što su:[21]

- eksploatacijski uvjeti kojima će premaz biti izložen
- vrijeme trajanja zaštite
- način pripreme površine
- okolišni uvjeti prilikom nanošenja premaza
- može li se odabrati premaz koji je manje opasan za okoliš i čovjeka
- cijena premaza po kvadratnom metru površine koja se zaštićuje.

2.3.2.2. Priprema površine

Metalnu površinu treba prije nanošenja zaštitne prevlake pripremiti na odgovarajući način. Važno je da prije nanošenja zaštitne prevlake s čelične plohe budu uklonjeni okuina i korozijski produkti kako bi se postiglo što čvršće prianjanje prevlake. Nerijetko se u praksi premazi nanose na okuinu i korozijske produkte koji čvrsto prianjaju na čeličnu površinu, a kasnije u eksploataciji upravo na ovim mjestima dolazi do oštećenja prevlake i pojave korozije. Prema procjeni osiguravajućih društva čak je u 85 % slučajeva razlog prijevremenog propadanja sustava zaštite loše pripremljena površina.[2,3]

Za kvalitetnu pripremu površine potrebno je nekoliko operacija, što ovisi o odabranoj tehnologiji prevlačenja. Njihov izbor i redoslijed primjene mogu znatno varirati ovisno o vrsti materijala, postojećem stanju površine, stanju površine koje treba postići te o fazi izrade neke konstrukcije. Predobrada se načelno sastoji od operacije odmašćivanja, mehaničkih te kemijskih operacija.[22] Odmašćivanje služi za odstranjivanje bioloških i mineralnih masnih tvari s površine metala i neophodno je u pripremi površine za nanošenje prevlaka kako bi se osiguralo njihovo što bolje prianjanje. Ručno mehaničko čišćenje primjenjuje se za uklanjanje boja i korozijskih produkata koji slabo prianjaju na podlogu. Zbog sporosti provedbe najčešće se koristi za čišćenje manjih površina. Za obradu većih površina i postizanje veće produktivnosti koristi se strojno mehaničko čišćenje u čiju se svrhu primjenjuju električni ili pneumatski uređaji na koje se montiraju mehanički alati. Čišćenje rotacijskim četkama primjenjuje se za manja oštećenja površine, kada je s površine potrebno ukloniti rahlu koroziju, strugotine, trosku i slična oštećenja te aktivirati zaštitni premaz za nanošenje pokrivnog. Za razliku od čišćenja rotacijskim četkama, brušenjem se uz poboljšanje kvalitete površine materijala te uklanjanja korozijskih produkata, zaobljuju rubovi te čiste ulegnuća, kao i druge nepravilnosti.[1,22]

2.3.2.3 Nanošenje premaza

Pravilan izbor postupka bojenja u velikoj mjeri utječe na cjelokupnu učinkovitost zaštite površina, jednako s obzirom na brzinu zaštićivanja kao i s obzirom na kvalitetu izvedene operacije. Premazna sredstva nanose se četkama, lopaticama, kistovima, valjcima, prskanjem, uranjanjem, prelijevanjem i elektroforezom.[2] Odabir određenog postupka nanošenja boje ovisi o vrsti premaza, brzini rada, veličini, obliku i dostupnosti površine, dostupnosti ventilacije te prihvatljivosti za okoliš.[23] Tablica 2.4. prikazuje produktivnost različitih postupaka nanošenja premaza iz čega se može zaključiti kako se najveća površina u jednakom vremenskom razdoblju može prekriti metodom bezračnog prskanja.

Tablica 2.4. Produktivnost različitih postupaka nanošenja boje[13]

Postupak nanošenja	**Površina (m^2 / dan)**
Četka	93
Valjak	186 - 372
Zračno prskanje	372 - 774
Bezračno prskanje	774 - 1115

Prilikom nanošenja premaza potrebno je definirati minimalnu i maksimalnu debljinu premaza, utjecaj gustoće, adheziju premaza na površinu, električni otpor, otpornost na katodno odvajanje, otpornost na temperaturne promjene, otpornost na abraziju, oštećenja te hidrostatski tlak.[24]

2.3.2.4. Prevlake u vodenom mediju

Svaka prevlaka ima manju ili veću propusnost na vodu i u određenoj mjeri absorbira vodu. Oba navedena procesa u velikoj mjeri određuju zaštitne karakteristike premaza u vodenim uvjetima. Zaštitni sloj koji absorbira vodu sklon je bubrenju što opet dovodi do slabljenja prianjanja i odvajanja prevlake od metalne podloge. Nadalje, ako materijal iz prevlake može reagirati s vodom, tada može doći do slabljenja adhezije te kemijske degradacije zaštitnog sloja. Propusnost sloja omogućava transport vode kroz sloj do metalne podloge. Nepropusnost sloja je vrlo važna za zaštitu čelične konstrukcije u vodenim uvjetima jer svako sprječavanje transporta vode, iona i ostalih specija kroz sloj usporava brzinu korozije metalne podloge. Mehanizam apsorpcije vode ovisi o mnogobrojnim faktorima vezanih uz sastav zaštitnog sloja i prirodu vodene okoline. Na apsorpciju utječu gustoća umrežavanja polimernih komponenata u sloju, prisutnost komponenata topivih u vodi, debljina završnog sloja, salinitet i temperatura vodene faze, trajanje kontakta zaštitnog sloja s vodenom fazom te brzina strujanja vodene faze uz sloj.[17]

Najvažnije svojstvo prevlaka na metalnim konstrukcijama u vodi je visoki električni otpor koji je razmjeran specifičnom otporu osnovne tvari prevlake i njezinoj debljini. Izolatori u zaštitnim prevlakama imaju specifični otpor između 10^{12} Ωm i 10^{16} Ωm, a debljine prevlake kreću se od 0,3 mm do 12 mm.[18]

2.3.2.5. Električna i elektrokemijska svojstva premaza

Premazi i prevlake napravljene od različitih materijala pružaju različite električne otpore, a za najčešće upotrebljavane prevlake, te su vrijednosti prikazane u tablici 2.5.

Tablica 2.5. Usporedba električnih otpora za prevlake izrađene od različitih materijala[3]

Materijal prevlake	Električna otpornost (Ωcm)	Debljina prevlake (mm)	Specifični otpor izolacijske prevlake (Ωm^2)
Bitumen	$> 10^{14}$	4,0	4×10^9
Polietilen	10^{18}	2,0	2×10^{13}
Epoksid	10^{15}	0,4	4×10^9
Poliuretan - katran	3×10^{14}	2,0	6×10^{13}

Općenito vrijedi da sustavi s električnim otporima višim od 100 MΩ cm^2 pružaju izvrsnu zaštitu od korozije, dok sustavi koji imaju vrijednosti električnih otpora niže od 1 MΩ cm^2 imaju slaba zaštitna svojstva.[25]

Električni napon uzrokuje migraciju iona na površini zaštićenog metala koji se nalazi u korozivnom elektrolitu. Posljedica migracije iona je električko mjehuranje i u konačnici odvajanje prevlake. Pri anodnoj polarizaciji na mjestu odvajanja nastaje korozijsko oštećenje, dok pri katodnoj polarizaciji nema promjena na metalnoj površini osim neznatnih tragova korozije. Vrlo važna posljedica migracije iona je stvaranje korozijskih članaka pri čemu je površina pod prevlakom katoda, a gola površina anoda. U korozijskom procesu na granici metal / prevlaka puno jače dolazi do usporavanja parcijalne reakcije otapanja metala, nego do usporoavanja katodne parcijalne reakcije redukcije kisika. Djelovanje ovakvog korozijskog članka uklanja se katodnom zaštitom. Katodna reakcija redukcije kisika se u takvom korozijskom članku odvija uglavnom na rubu oštećenja dok se pri katodnoj zaštiti odvija na cijeloj površini oštećenja, a nastali produkti reakcije su OH^- ioni. Radi toga se lokalno jako povećava pH vrijednost. OH^- ioni mogu reagirati sa specijama u prevlaci koje dominantno utječu na prianjanje prevlake uz metal i tako se uvlačiti ispod prevlake, a opisani efekt je poznat pod izrazom katodno podvlačenje.[3]

2.3.2.5.1. Fizikalno – kemijska svojstva premaza

Svojstva izolacijskih prevlaka trebaju ostati nepromijenjena tijekom dugogodišnje eksploatacije stoga je nužno da prevlake budu otporne na korozijski medij. Mehaničke karakteristike zaštitne prevlake određuje otpornost sloja na abraziju, savijanje i udare. Međutim, mehaničke karakteristike starenjem slabe pa su općenito najotpornije one zaštitne prevlake, koje se vremenom eksploatacije malo mijenjaju. Zaštitna prevlaka je elastično tijelo te kad je izložena naprezanju dolazi do deformacije koja ovisi o veličini i trajanju naprezanja.

Temperatura je također važan faktor koji određuje mehaničke karakteristike zaštitne prevlake. Većina mehaničkih karakteristika drastično ovisi o temperaturi staklastog prijelaza polimerne komponente, T_g. Pri temperaturama nižim od T_g, polimerni molekularni lanci su gotovo potpuno nepokretni, što uzrokuje postojanje tvrdog i krtog sloja. Iznad temperature T_g molekularni lanci dobivaju dovoljno energije da nadvladaju kohezijske sile i uzrokuju intermolekularna kretanja. Kao posljedica javlja se slobodno kretanje molekularnih lanaca te elastičnost sloja.[3]

Svojstva prevlaka i premaza značajno ovise i o njihovom načinu vezanja na podlogu. Razlika između fizikalne adsorpcije i kemisorpcije leži u prirodi veze koju čini adsorbirana molekula s površinom krutine. Osnovna razlika između fizičke adsorpcije i kemisorpcije je u tome što kod kemisorpcije dolazi do prijenosa elektrona između adsorptiva i adsorbensa, tj. nastaje kemijski spoj kao posljedica kemijskih veza, dok se veze kod fizikalne adsorpcije ostvaruju slabim Van der Waalsovim silama. Fizička adsorpcija je uglavnom vrlo brza jer nije potrebna gotovo nikakva energija aktivacije, dok je za kemisorpciju potrebno puno dulje vrijeme zbog visoke energije aktivacije prilikom čega brzina reakcije značajno ovisi o temperaturi.[26] Usporedba fizikalne adsorpcije i kemisorpcije prikazana je u tablici 2.6.

Tablica 2.6. Usporedba fizikalne i kemijske adsorpcije[26]

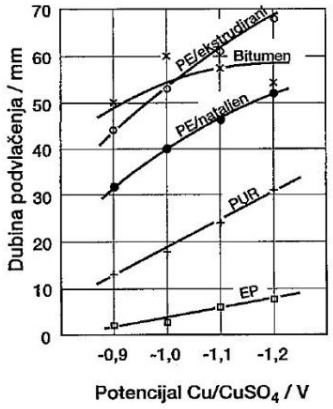
PARAMETAR	FIZIKALNA ADSORPCIJA	KEMISORPCIJA
Veza s površinom	slabe sile	kemijske veze
Brzina	vrlo brza	zavisi o temperaturi
Entalpija	mala	velika
Energija aktivacije	mala	najčešće velika
Reverzibilnost	potpuna	najčešće nepovratna
Temperaturna zavisnost	linearna ili potencijalna	Arrheniusova
Adsorbat	svi plinovi	određeni plinovi
Adsorbens	sve krutine	određene krutine
Pokrivenost	više slojeva	jedan sloj

Način vezivanja premaza i prevlaka na metalnu površinu odvija se adsorpcijom, a vrsta adsorpcije ovisi o izolacijskom sustavu. Prevlake se na površinu vežu fizikalnom adsorpcijom, što je brži proces, no snaga veze je slabija od one ostvarene kemisorpcijom pa je samim time i adhezija na površinu metala slabija. Mehanizam vezanja premaza na površinu uglavnom se odvija kemisorpcijom, što je dugotrajniji proces, no veza izolacije za supstrat je jača. Osim kemisorpcije, kod premaza adheziji pridonosi i mehanička adhezija zbog hrapavosti površine supstrata Negativna strana sustava koji se vežu kemisorpcijom su aktivne tvari koje mogu reagirati ne samo sa supstratom nego i okolinom, što može uzrokovati slaba područja u premazu, a samim time i slabu točku u sustavu koja može za posljedicu imati ubrzanu degradaciju i odvajanje premaza od površine.

2.3.2.5.2. Katodno podvlačenje

Kvaliteta izolacijskih prevlaka uvjetovana je elektrokemijskim reakcijama koje se odvijaju na katodno zaštićenoj metalnoj površini. Uz metalnu površinu dolazi do povećane koncentracije OH^- iona, stoga je nužno da izolacijska prevlaka bude otporna na njih. Električno polje koje se formira na izolacijskoj prevlaci može elektroosmotski transportirati vodu kroz sloj. Ovaj fenomen se pojavljuje na mnogim izolacijskim materijalima i voda obično ide u smjeru kao i električna struja (prema katodi). Primjena neprikladnih punila ili pigmenata može pojačati elektroosmotski efekt, pogotovo ako punilo nije jednoliko raspoređeno unutar sloja. Voda koja putuje kroz izolacijsku prevlaku može uzrokovati stvaranje mjehurića između metala i

prevlake i odvajanje prevlake od metala. Za izolacijske sustave koji su osjetljivi na elektroosmozu nužno je dobro prianjanje prevlake na metalnu podlogu.[3,12] Dubina katodnog podvlačena ovisi materijalu od koje je prevlaka napravljena. Reaktivne smole koje sadrže mnoge polarne grupe (epoksidne i poliuretanske smole) manje su podložne katodnom podvlačenju u odnosu na primjerice bitumen, što je prikazano na slici 2.7.[3]



Slika 2.7. Ovisnost dubine katodnog podvlačenja o potencijalu za različite izolacijske materijale[3]

2.3.2.6. Ispitivanja svojstava premaza

Ispitivanja zaštitnih svojstva premaza nužna su za utvrđivanje otpornosti na koroziju, a takva ispitivanja dijele se na laboratorijska, terenska i pogonska. Terenska i pogonska ispitivanja traju dugo jer su uzorci izloženi realnim uvjetima eksploatacije, dok su laboratorijska ispitivanja ubrzana i nužna za brzo dobivanje povratnih informacija.[1] Prilikom ispitivanja prate se različiti učinci procesa oštećivanja tijekom izlaganja agresivnim uvjetima. Pri ispitivanju premaza vrlo je važna kontrola izgleda premaza jer uočen nedostaci redovito upozoravaju na pogreške u tehnologiji. Vizualnim se pregledom provjerava je li prevlaka glađa ili hrapavija, sjajnija ili mutnija, svjetlija ili tamnija, ima li na njoj pruga, mrlja, mjehurića, udubina, raspuklina, šupljina, ljušti li se i slično. Posebnu je pozornost pri vizualnoj kontroli potrebno usmjeriti mjestima gdje su nedostaci najčešći, a to su bridovi i površine uz njih, zavari i zone toplinskih nijansi, procijepi i slično. Za kontrolu premaza primjenjuje se norma HRN EN ISO 4628 koja definira označavanje količine i veličine grešaka i intenzivnosti jednoličnih promjena izgleda za 5 karakterističnih oblika propadanja premaza, a to su mjehuranje, hrđanje, raspucavanje, ljuštenje i kredanje. Uspoređujući ispitnu površinu premaza s fotografskim uzorcima u normi, moguće je kvantificirati određenu pogrešku na premazu.[2]

2.3.2.6.1. Ispitivanje fizikalnih svojstva premaza

Jedna od osnovnih karakteristika svakog premaza je prionjivost na podlogu koji se određuje urezivanjem mrežice pomoću instrumenta prilikom čega se formira mrežica od 25 kvadratića. Nakon urezivanja, odgovarajućom se četkom laganim pritiskom prijeđe preko mrežice u oba smjera. Zatim se na mrežicu zalijepi ljepljiva vrpca koja se potom naglo odlijepi. Usporedbom urezane mrežice sa standardnom skalom ocjenjuje se prionjivost ispitivanog premaza. Ako ni jedan kvadratić nije otpao, a krajevi premaza su potpuno glatki, premazu se daje ocjena prionjivosti 0. Ako se odvojilo više od 65 % površine mrežice, premazu se daje ocjena prionjivosti 5. Urezivanje mrežice izvodi se na ispitnoj pločici najmanje na 3 mjesta. Cjelokupni postupak i ocjena adhezije provodi se prema normi HRN EN ISO 2409.

Ispitivanje tvrdoće premaza provodi se različitim metodama, a najčešće primjenjivane su ispitivanje tvrdoće po Buchholzu, njihalom te olovkama. Tehnike mjerenja temelje se na uočavanju i mjerenju duljine otiska nakon djelovanja utisnutog tijela na premaz.

Otpornost na udar provodi se promatranjem oštećenja na premazu nakon udara kuglice standardizirane mase i promjera koja se slobodnim padom pušta s različitih visina na ispitivanu površinu. Najveća visina pri kojoj dolazi do oštećenja premaza označuje vrijednost otpornosti premaza na udar.

Ispitivanje elastičnosti premaza provodi se utiskivanjem trna u ispitnu pločicu prilikom čega se promatra pojava oštećenja premaza. Utiskivanje traje do pojave prve pukotine na premazu, a dubina utiskivanja pri kojoj još nije došlo do pucanja premaza označuje se kao granica elastičnosti premaza.

Ispitivanje sjaja premaza provodi se sjajometrom koji mjeri količinu reflektiranog svjetla s prevlake koja se osvjetljava izvorom svjetla pod kutom 20, 30 ili 85°. Sjaj površine može se karakterizirati stupnjem njegova približavanja zrcalnoj površini. Zrcalna površina reflektira svjetlo u svim smjerovima neovisno o kutu promatranja i njezin sjaj jednak je nuli.[2]

Ispitivanje prevlaka i premaza na katodno odvajanje provodi se testom zarezivanja izolacijskog sustava oštrim nožem pod kutom od 45° te se odiže izolacija s metalne površine. Prilikom postupka opisuje se dolazi li do odizanja izolacije i u kolikoj mjeri.

2.3.2.6.2. Elektrokemijska korozijska ispitivanja

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućuje primjenu raznih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikuju se tehnike s istosmjernom strujom (DC - tehnike, engl. *direct current technics*) te s izmjeničnom strujom (AC - tehnike, engl. *alternating current technics*).[2] Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC - tehnikama upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatička i galvanostatička polarizacija). Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon. Na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u pojedinom mediju.[27] Elektrokemijska mjerenja DC - tehnikama ne preporučuju se za sustave s prevlakama koji pružaju visoki otpor jer je tada potrebno narinuti visoki napon. U takvim slučajevima preporuča se mjerenje AC - tehnikama kao što je primjerice elektrokemijska impedancijska spektroskopija.[28]

Upotrebom elektrokemijskih tehnika koje se temelje na istosmjernoj struji koje se osnivaju na polarizaciji, dolazi do narušavanja sustava, što za posljedicu ima promjenu stanja površine elektrode i njene okoline. Kod elektrokemijskih tehnika s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava pa se metodi elektrokemijske impedancijske spektroskopije daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza. Metoda se zasniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije. Budući da metoda ne uključuje linearnu promjenu potencijala, moguća su mjerenja u otopinama male vodljivosti, a u kojima su primjenom DC - tehnika moguće ozbiljnije pogreške kod kontrole potencijala.[1,2]

Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od tri elektrode: radne (ispitivani metal), referentne (zasićena kalomel elektroda, Ag/AgCl, Cu/$CuSO_4$ ili dr.) i pomoćne elektrode (Pt, grafit ili dr.). Elektrode se spajaju na potenciostat (elektronički uređaj s pomoću kojeg se kontrolira električni napon) ili galvanostat (uređaj za kontrolu toka električne struje). Ukoliko se potencijal programirano mijenja određenom brzinom, tada je riječ o potenciodinamičkoj polarizaciji na kojoj se osniva više metoda za određivanje brzine korozije (Tafelova ekstrapolacija, određivanje polarizacijskog otpora i dr.).

Kako bi se izmjerio otpor izolacijskih sustava, ispitivanja se najčešće provode elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom s ciljem određivanja korozijske otpornosti materijala.

Sedamdesetih godina prošlog stoljeća polarizacijski otpor počeo se određivati pomoću elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Kod elektrokemijskih tehnika s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava pa se EIS metodi daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza. Metoda se osniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije.[27]

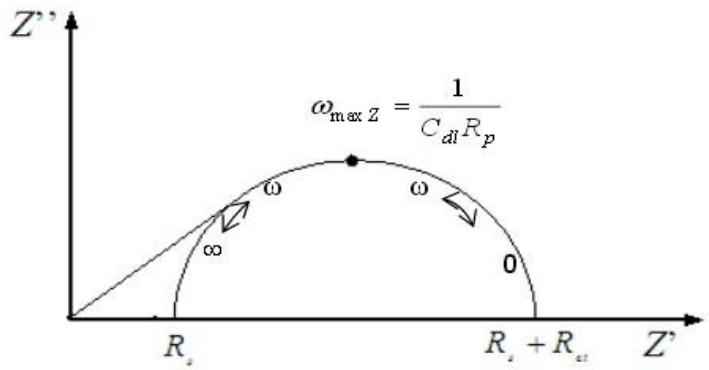
Kod izmjeničnih struja je frekvencija različita od nule pa vrijedi jednadžba:

$$E = I * Z \tag{2.7}$$

gdje je Z Faradayska impedancija koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje.

Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije mogu se prikazati Nyquistovim i Bodeovim dijagramima.

Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije u odnosu na realnu komponentu, za svaku pobudnu frekvenciju. Iz slike 2.8. je vidljivo da je na višim frekvencijama impedancija uvjetovana Ohmskim otporom, tj. otporom elektrolita, dok je na nižim frekvencijama uvjetovana otporom prijenosu naboja.[27]



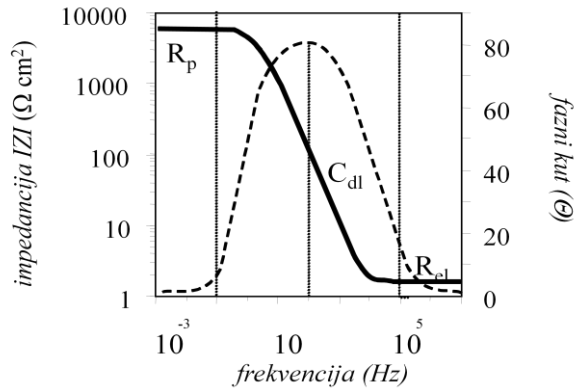
Slika 2.8. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav, određivanje R_p[27]

Iz odnosa (2.8.):

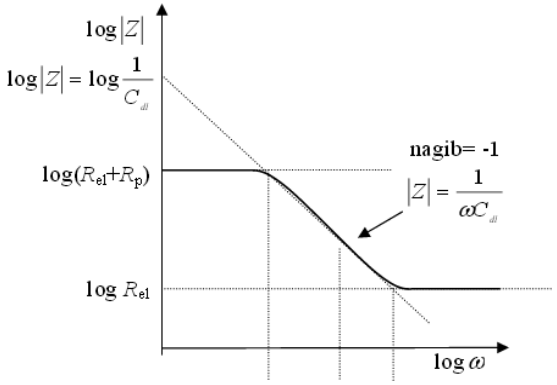
$$j_{kor} = B / R_p \tag{2.8.}$$

može se odrediti gustoća korozijske struje ukoliko su poznati B i vrijednost R_p (polarizcijski otpor).

Bodeov dijagram je drugi način prikazivanja impedancijskih spektara koji daje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije Z i faznog kuta φ o logaritmu frekvencije f. Na slici 2.9. prikazan je Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav. Pri nižim frekvencijama dominira polarizacijski otpor, a pri višim frekvencijama otpor elektrolita, dok fazni kut svoj maksimum postiže pri srednjim vrijednostima frekvencije.



Slika 2.9. Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav[27]



Slika 2.10. Dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav, određivanje R_p i C_{dl}[27]

Iz prikaza sa slike 2.10. može se odrediti otpor elektrolita, polarizacijski otpor i kapacitet dvosloja. Kapacitet dvosloja se određuje pri $\omega = 0$ pomoću jednadžbe (2.9.):

$$|Z| = \frac{1}{C_{\mathrm{dl}}} \tag{2.9.}$$

C_{dl} – kapacitet elektrokemijskog dvosloja

Otpor elektrolita očitava se iz donjeg platoa koji se nalazi na području više frekvencije, a suma otpora elektrolita i polarizacijskog otpora se očitava iz višeg platoa na području niže frekvencije.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Odabir zaštitnih sustava premaza i prevlaka

U ovom istraživanju bilo je potrebno odabrati premaze i prevlake koji štite ugljični čelik od agresivnih kloridnih iona. Najvažniji korak u zaštiti metalnih konstrukcija izolacijskim sustavima jest pravovaljan odabir premaza i prevlaka. Taj posao je iznimno kompleksan jer se prilikom odabira u obzir moraju uzeti mnogobrojni faktori kao što su vrijeme trajanja zašite, korozivna sredina kojoj će biti izložen štićeni objekt, mogućnost kontrole kvalitete zaštitnih premaza, kao i ekološki te ekonomski čimbenici. Zbog velikog broja zavisnih varijabli koje znatno utječu na brzinu korozije, odabrano je 5 različitih sustava (S1, S2, S3, S4 i S5) koji se međusobno razlikuju prema tipu i debljini prevlaka / premaza, cijeni te učestalosti upotrebe. Na slici 3.1. prikazan je izgled izolacijskih sustava nanesenih na cijevi.



Slika 3.1. Izgled ispitivanih uzoraka

Sustav S1 je premaz na bazi bitumena koji je nanesen u 2 sloja, a ukupna debljina premaza iznosi 400 μm. Ovaj izolacijski sustav odlikuje visoka otpornost na koroziju čelika i betona u morskoj vodi. Izolacijski sustav S2 je epoksidni izolacijski premaz ukupne debljine 500 μm. Proces nanošenja premaza odvijao se u dvije faze. Kako bi se ostvarila bolja adhezija, prvo je nanesen temeljni epoksidni premaz debljine 250 μm, a potom završni epoksidni sloj debljine 250 μm. Sustav S3 je kombinirani epoksidni premaz nanesen u dva sloja čija ukupna debljina iznosi 700 μm. Za razliku od prethodnih sustava, S4 je sustav s izolacijskom prevlakom koja je napravljena od visokoelastičnog polimernog materijala. Na prevlaku su nanesena dva završna sloja viskoznog polimernog premaza, a ukupna debljina sustava iznosi 1650 μm. Sustav S5 je prevlaka izrađena od visokoelastičnog polimernog materijala ojačanog staklenim vlaknima, a ukupna debljina izolacijskog sustava iznosi 6600 μm.

3.2. Priprema površine uzoraka te nanošenje zaštitnih izolacijskih sustava

U ovom provedena su istraživanja na cijevima od niskougljičnog čelika P235TR2 EN 10216 koji se najčešće koristi kao konstrukcijski materijal zbog relativno visoke otpornosti na koroziju te niske cijene u odnosu na druge metalne materijale sličnih svojstava. Cijevi su promjera 168 mm te izrezane na duljinu od 1 m, a sastav materijala je prikazan u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Sastav niskuogljičnog čelika korištenog u istraživanju

Element	Maseni udio / %
Fe	> 97,175
C	< 0,160
Si	< 0,350
Mn	< 1,200
P	< 0,025
S	< 0,020
Cr	< 0,300
Mo	< 0,080
Ni	< 0,300
V	< 0,020
Nb	< 0,010
Ti	< 0,040
Al	> 0,020
Cu	< 0,300

Predobrada površine prvi je korak u procesu nanošenja premaza na površinu konstrukcijskog materijala čime se dobiva tražena hrapavost podloge s ciljem boljeg prianjanja premaza. Mnogobrojni uzorci izrazito brzo propadaju upravo zbog niske kvalitete pripreme površine. Površine sustava S1, S2, S3 i S5 predobrađene su pjeskarenjem, dok je površina sustava S4 predobrađena rotacijskom četkom čime su s površine uklonjeni korozijski produkti i okuina. Korišten uređaj za predobradu sustava S4 je Monti Bristle Blaster Electric 3200X, a postupak je prikazan na slici 3.2.



Slika 3.2. Predobrada površine rotacijskom četkom

Nakon strojnog mehaničkog čišćenja, površine uzoraka su odmašćene etanolom kako bi se odstranile biološke i mineralne masne tvari s površine metala što je prikazano na slici 3.3



Slika 3.3. Odmašćivanje površine uzoraka

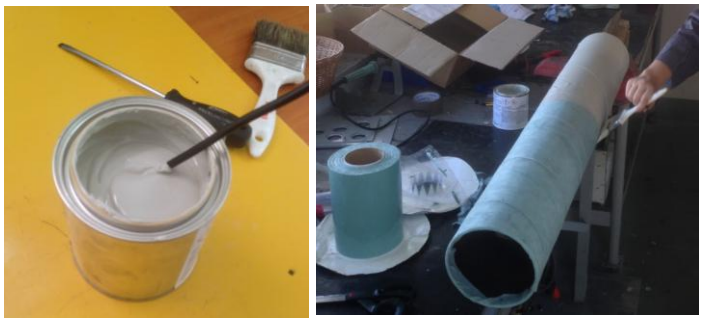
U ovom radu ispitivana su korozijska svojstva 3 različita zaštitna premaza i 2 prevlake. Kako bi se formirao izolacijski sustav visoke kvalitete uz kontroliranu potrošnju, premazi su naneseni na uzorke cijevi metodom prskanja. Ovaj postupak proveli su educirani djelatnici Helios Hrvatska d.o.o. u laboratoriju u Sloveniji jer kvaliteta premaza uvelike ovisi o vještini i iskustvu osobe koja aplicira sustav.

Prevlaka na sustav S4 aplicirana je u poduzeću PA – EL d.o.o. Prevlaka je nanesena na uzorak prema propisima proizvođača u kojima stoji kako se prvi namotaj prevlake nanosi vodoravno, a ostali namotaji spiralno. Postupak apliciranja prevlake prikazan je na slici 3.4.



Slika 3.4. Postupak nanošenja prevlake

Prema uputama proizvođača potrebno je na apliciranu prevlaku nanijeti viskozni polimerni premaz čiji je izgled i način aplikacije prikazan na slici 3.5.

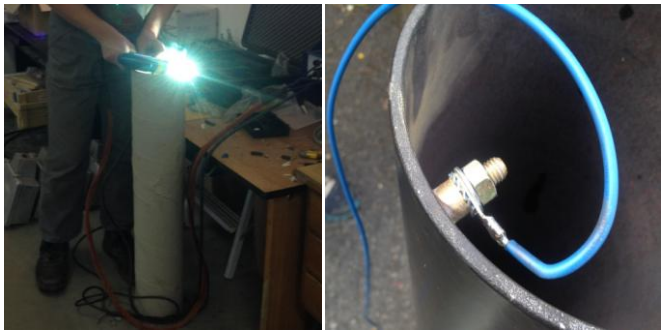


Slika 3.5. Završni premaz i apliciranje na prevlaku

Završni je premaz nanesen kistom na prevlaku, a potom ostavljen da se suši u vremenskom periodu u trajanju od 1 sat. Nakon toga, istom je tehnikom nanesen drugi sloj premaza.

Sustav S5 sastoji se od visokoelastičnog polimernog materijala koji je nanesen strojno i ojačan staklenim vlaknima.

Prije postavljanja uzoraka u bazen, na cijevi su zavareni kablovi jednakih duljina kako bi cijevi mogle biti spojene na uređaj s vanjskim izvorom struje. Postupak zavarivanja kablova prikazan je na slici 3.6.



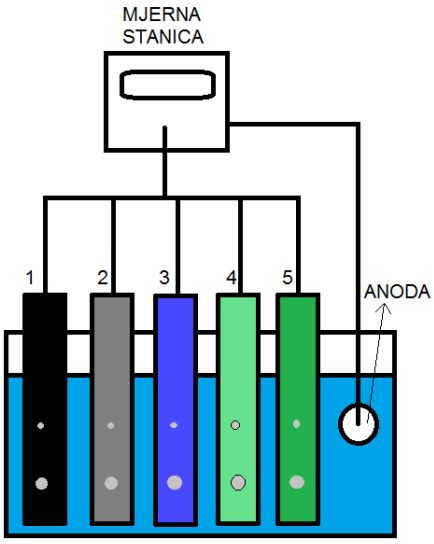
Slika 3.6. Zavarivanje kablova na uzorke

Potom su na uzorcima napravljena inicijalna oštećenja prema normi ASTM G8 – 96.[29] Na svakom izolacijskom sustavu napravljena su dva oštećenja, jedno oštećenje promjera 6,5 mm te drugo promjera 13 mm s ciljem ispitivanja ponašanja oštećenja različitih dimenzija u kloridnom mediju. Oštećenja su napravljena na jednakim mjestima kod svih sustava kao što prikazuje slika 3.7.



Slika 3.7. Prikaz oštećenja na ispitivanim sustavima

Potom je u bazenu napravljena 3 % - tna otopina NaCl-a koja simulira morsku vodu. Kako bi se postigla dobra izmiješanost sustava i aeracija otopine, ugrađena je protočna pumpa koja je povremeno bila uključena tokom izvedbe eksperimenta. Cijevi su položene okomito u bazenu na način da 2/3 uzoraka bude uronjeno u otopinu, a 1/3 izložena atmosferi kao što propisuje norma ASTM G8 – 96. Cijevi su postavljene u polukrug kako bi bile na jednakoj udaljenosti od anode te spojene na stanicu s vanjskim izvorom struje. Uzorci su bili izloženi 35 dana katodnoj polarizaciji (slika 3.8.), a u tom vremenskom razdoblju mjerene su struje i potencijali na malim i velikim oštećenjima.



Slika 3.8. Izgled bazena, ispitivanih sustava (1, 2, 3, 4, 5), stanice s vanjskim izvorom napajanja te spojenim strujnim krugom

Za vrijeme provedbe eksperimentalnog dijela istraživanja mijenjana je jakost struje koja protječe cjelokupnim sustavom. Na početku provedbe eksperimenta jakost struje bila je veća jer je cijeli sustav, uključujući i sam bazen, bilo potrebno katodno polarizirati. Podaci s mjerne stanice prikazani su u tablici 3.2.

Tablica 3.2. Vrijednosti potencijala, napona i jakosti struje očitane s mjerne stanice

Dan	*E* (V)	*U* (V)	*I* (A)
1.	-0,05	3,77	1,83
21.	-0,02	3,58	1,76
35.	-0,01	3,05	1,15

Prema normi ASTM G8 – 96, preporuča se da se eksperimentalni dio provede u sustavu u kojem je raspon potencijala od -1,45 V do -1,55 V prema Cu / $CuSO_4$ elektrodi. Mjerenje potencijala provedeno je pomoću Zn elektrode (slika 3.9.), a dobivene vrijednosti preračunate su u odnosu na Cu / $CuSO_4$ elektrodu.



Slika 3.9. Mjerenje potencijala sustava pomoću Zn elektrode

3.3. Elektrokemijska mjerenja

Kako bi se ispitali otpori nanesenih zaštitnih sustava korištena je metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije, a postupak mjerenja prikazan je na slici 3.10.



Slika 3.10. Elektrokemijska mjerenja

Elektrokemijska mjerenja provedena su u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od tri elektrode, a to su radna (ispitivani metal), referentne zasićene kalomel elektrode i pomoćne grafitne elektrode te su one priključene na potenciostat i računalo. Mjerenja su provedena AC – tehnikama prije uranjanja uzoraka u bazen i nakon 35 dana izloženosti kloridnom mediju. Ispitivanja su provedena u 3,5% NaCl, a površina cijevi na kojoj je provedeno mjerenje iznosila je 4,91 cm^2. Ispitivanja su provedena na korozijskom potencijalu uz amplitudu pobude od 20 mV.

3.4. Test na katodno odvajanje prevlaka i premaza

Kako bi se ustanovilo dolazi li do odvajanja zaštitnih izolacijskih sustava u uvjetima intenzivne katodne polarizacije, proveden je test prema normi ASTM G8 – 96. Prije provođenja eksperimenta napravljena su oštećenja na izolacijskim sustavima u zoni uronjenosti, dok su oštećenja u atmosferskoj zoni napravljena nakon provedbe eksperimenta. Test na katodno odvajanje provodi se radijalnim rezovima pod kutom od 45° koji se sijeku u središtu oštećenja. Za zarezivanje sustava S1, S2, S3 i S4 korišten je skalpel, dok je za sustav S5 korištena ručna pila. Prilikom zarezivanja potrebno je posebno obratiti pozornost da alat prilikom zarezivanja dođe do čelične površine pa je test proveden pod jakim svjetlom kako bi se utvrdila sjajna metalna površina. Odizanje izolacijskih sustava na oštećenjima provedeno je pomoću odvijača i ručnim potezanjem nakon čega su pomičnim mjerilom izmjereni promjeri oštećenja u zoni uronjenosti te uspoređeni s promjerima oštećenja nakon testa katodnog odvajanja u atmosferskoj zoni.

Budući da katodnom reakcijom nastaju OH^- ioni, ukoliko dođe do odizanja izolacijskih sustava, može doći i do prodiranja hidroksidnih iona ispod površine prevlake. Kako na ovaj način dolazi do povećanja pH, kao indikator ove pojave korišten je fenolftalein. Ukoliko je riječ o lužnatoj sredini, doći će do ljubičastog obojenja na primijenjenom području.

4. REZULTATI

4.1. Izgledi inicijalnih oštećenja izolacija prije i nakon provođenja eksperimenta

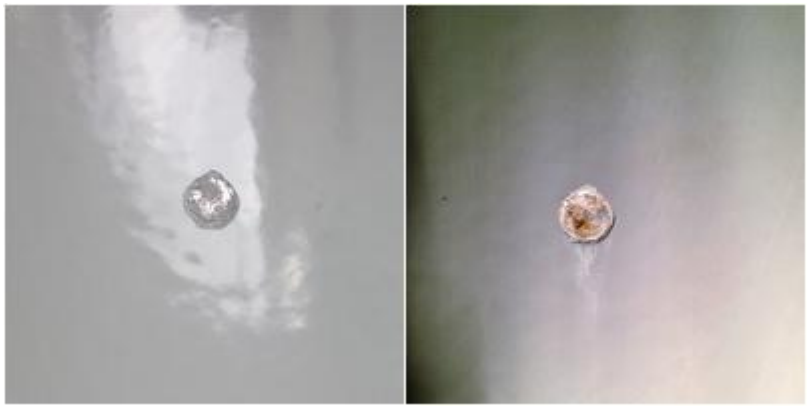
4.1.1. Izolacijski premazi



Slika 4.1. Izgled oštećenja sustava S1 promjera 6,5 mm prije i nakon izlaganja NaCl – u



Slika 4.2. Izgled oštećenja sustava S1 promjera 13 mm prije i nakon izlaganja NaCl – u



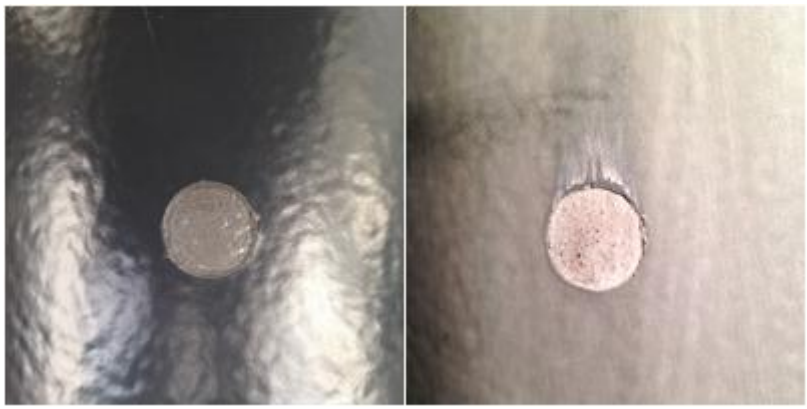
Slika 4.3. Izgled oštećenja sustava S2 promjera 6,5 mm prije i nakon izlaganja NaCl - u



Slika 4.4. Izgled oštećenja sustava S2 promjera 13 mm prije i nakon izlaganja NaCl – u



Slika 4.5. Izgled oštećenja sustava S3 promjera 6,5 mm prije i nakon izlaganja NaCl – u



Slika 4.6. Izgled oštećenja sustava S3 promjera 13 mm prije i nakon izlaganja NaCl – u

4.1.2. Izolacijske prevlake



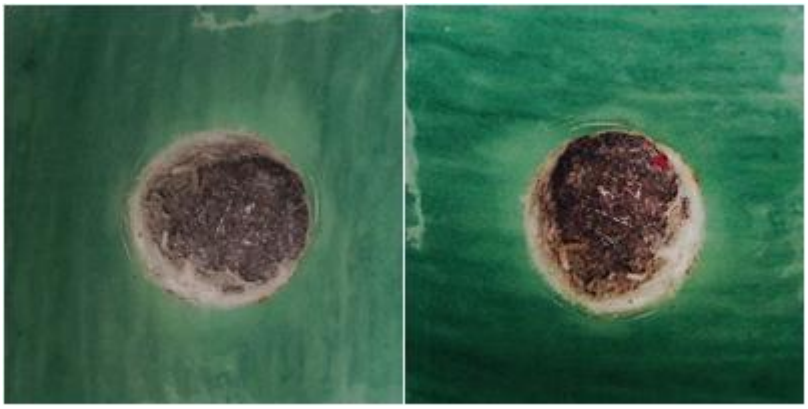
Slika 4.7. Izgled oštećenja sustava S4 promjera 6,5 mm prije i nakon izlaganja NaCl – u



Slika 4.8. Izgled oštećenja sustava S4 promjera 13 mm prije i nakon izlaganja NaCl – u



Slika 4.9. Izgled oštećenja sustava S5 promjera 6,5 mm prije i nakon izlaganja NaCl - u



Slika 4.10. Izgled oštećenja sustava S5 promjera 13 mm prije i nakon izlaganja NaCl – u

4.2. Test na katodno odvajanje izolacija

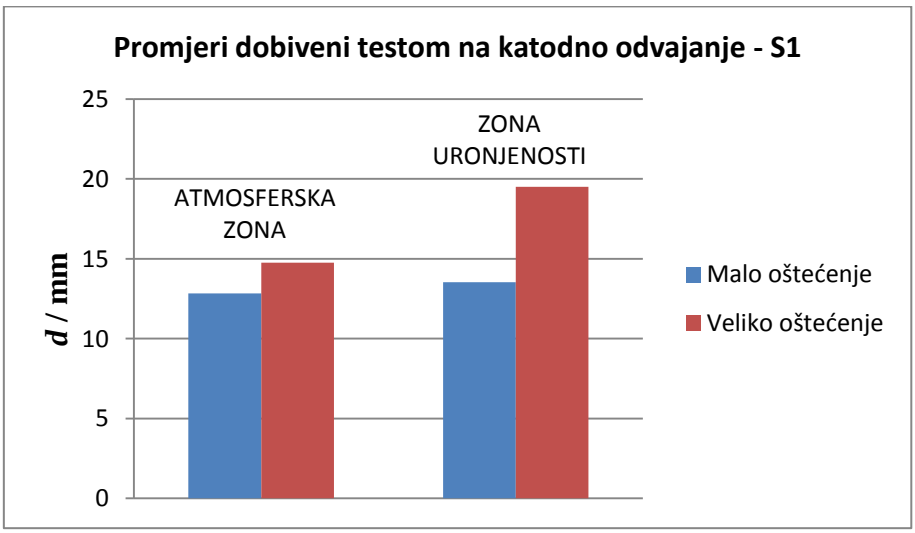
4.2.1. Izolacijski premazi



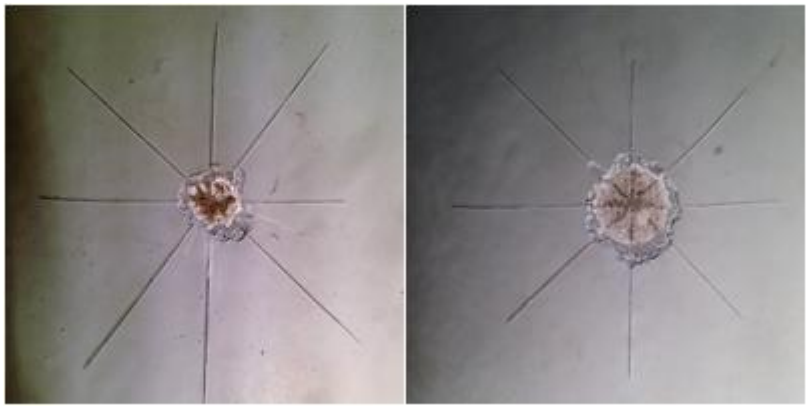
Slika 4.11. Test na katodno odvajanje oštećenja promjera 6,5 mm i 13 mm za sustav S1 u zoni uronjenosti



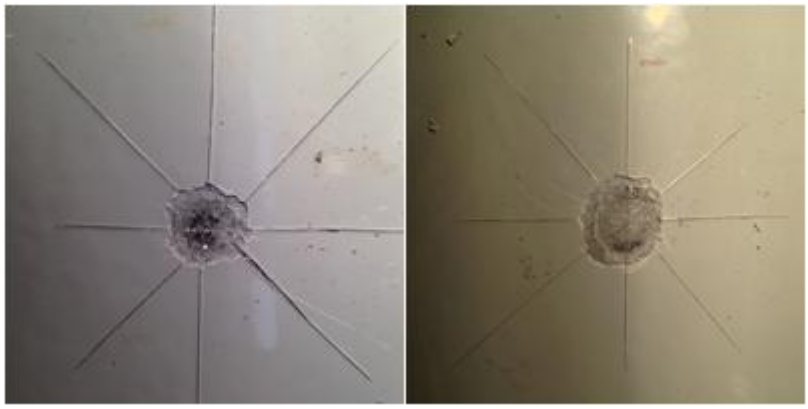
Slika 4.12. Test na katodno odvajanje oštećenja promjera 6,5 mm i 13 mm za sustav S1 u atmosferskoj zoni



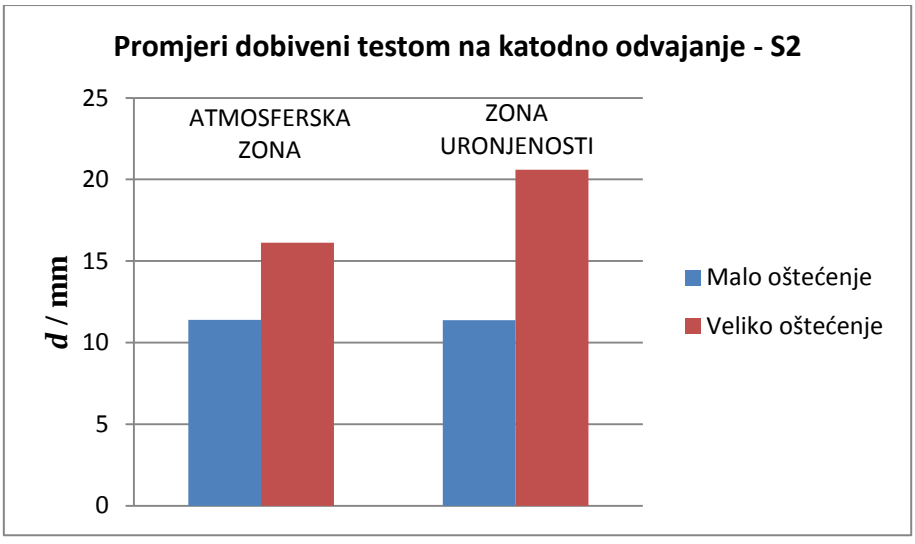
Slika 4.13. Ukupni promjeri inicijalnih oštećenja i odignutih premaza dobiveni testom na katodno odvajanje za malo i veliko oštećenje u atmosferskoj zoni i zoni uronjenosti za sustav S1



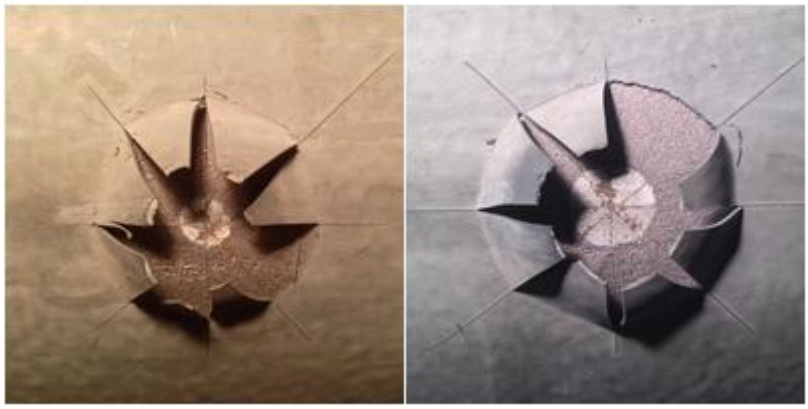
Slika 4.14. Test na katodno odvajanje oštećenja promjera 6,5 mm i 13 mm za sustav S2 u zoni uronjenosti



Slika 4.15. Test na katodno odvajanje oštećenja promjera 6,5 mm i 13 mm za sustav S2 u atmosferskoj zoni



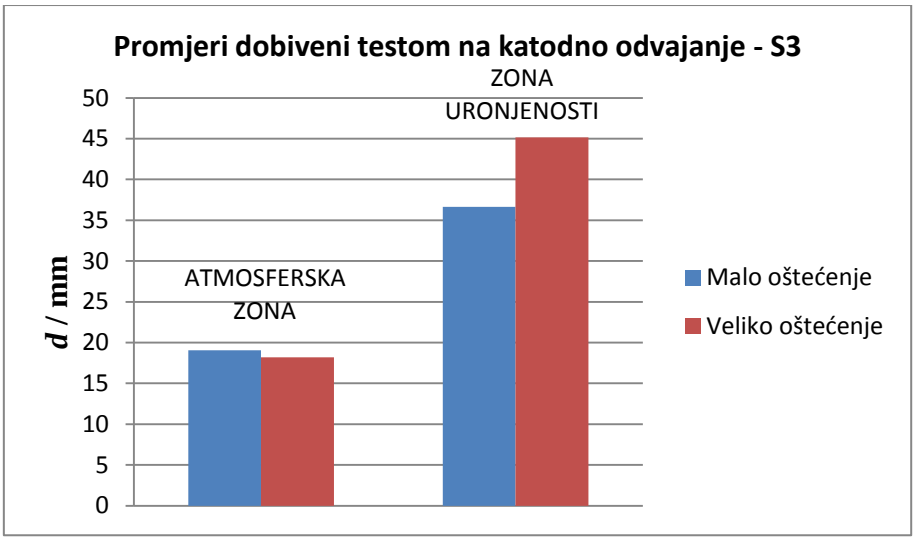
Slika 4.16. Ukupni promjeri inicijalnih oštećenja i odignutih premaza dobiveni testom na katodno odvajanje za malo i veliko oštećenje u atmosferskoj zoni i zoni uronjenosti za sustav S2



Slika 4.17. Test na katodno odvajanje oštećenja promjera 6,5 mm i 13 mm za sustav S3 u zoni uronjenosti



Slika 4.18. Test na katodno odvajanje oštećenja promjera 6,5 mm i 13 mm za sustav S3 u atmosferskoj zoni

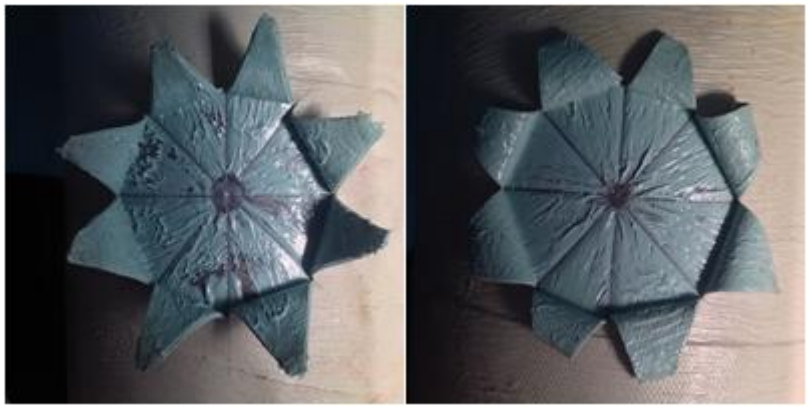


Slika 4.19. Ukupni promjeri inicijalnih oštećenja i odignutih premaza dobiveni testom na katodno odvajanje za malo i veliko oštećenje u atmosferskoj zoni i zoni uronjenosti za sustav S3

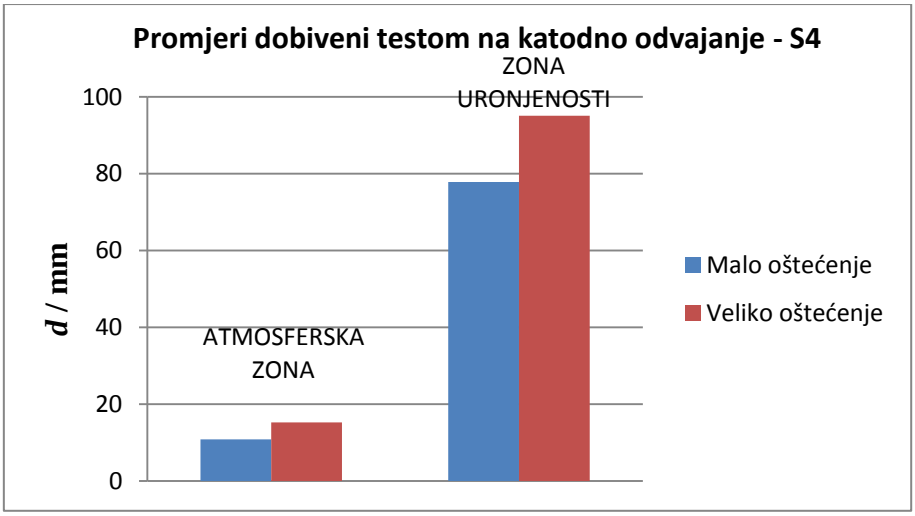
4.2.2. Izolacijske prevlake



Slika 4.20. Test na katodno odvajanje oštećenja promjera 6,5 mm i 13 mm za sustav S4 u zoni uronjenosti



Slika 4.21. Test na katodno odvajanje oštećenja promjera 6,5 mm i 13 mm za sustav S4 u atmosferskoj zoni



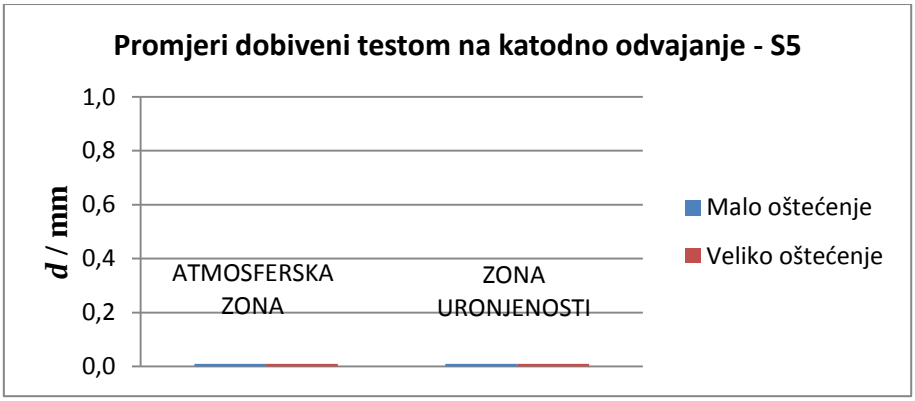
Slika 4.22. Ukupni promjeri inicijalnih oštećenja i odignutih premaza dobiveni testom na katodno odvajanje za malo i veliko oštećenje u atmosferskoj zoni i zoni uronjenosti za sustav S4



Slika 4.23. Test na katodno odvajanje oštećenja promjera 6,5 mm i 13 mm za sustav S5 u zoni uronjenosti



Slika 4.24. Test na katodno odvajanje oštećenja promjera 6,5 mm i 13 mm za sustav S5 u atmosferskoj zoni



Slika 4.25. Ukupni promjeri inicijalnih oštećenja i odignutih premaza dobiveni testom na katodno odvajanje za malo i veliko oštećenje u atmosferskoj zoni i zoni uronjenosti za sustav S5

Tablica 4.1. Postotak porasta promjera malog i velikog oštećenja u zoni uronjenosti i atmosferskoj zoni nakon provedbe testa na katodno odvajanje

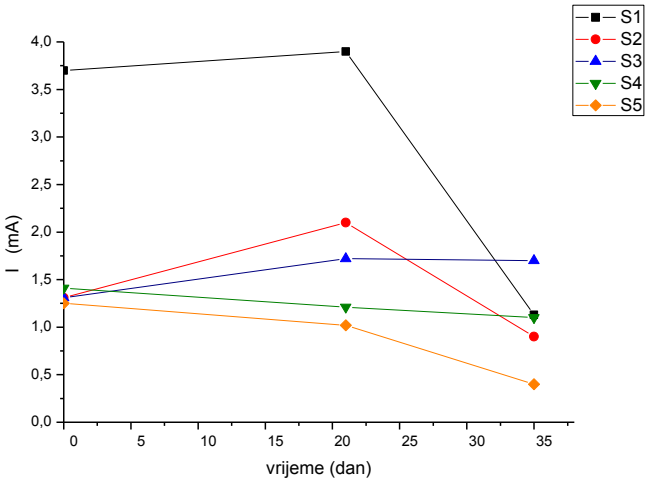
$d_{\text{oštećenje}}$ / mm	S1 / %	S2 / %	S3 / %	S4 / %	S5 / %
6,5	5,18	0,87	47,95	85,99	0
13	24,36	21,72	59,69	83,90	0



Slika 4.26. Izgled površina oštećenja sustava S4 i S5 nakon ispitivanja pH vrijednosti fenolftaleinom

4.3. Elektrokemijska korozijska ispitivanja

4.3.1. Promjena jakosti struje i potencijala u vremenu



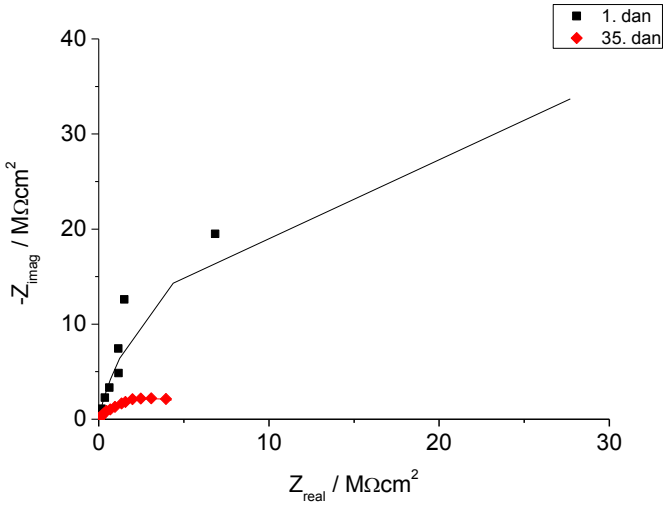
Slika 4.27. Ovisnost jakosti struje u vremenu za sustave S1, S2, S3, S4 i S5 u odnosu na Zn elektrodu

Tablica 4.2. Vrijednost potencijala kada strujnim krugom teče struja (*E*on), kada strujnim krugom ne teče struja (*E*off) prema Cu / $CuSO_4$ elektrodi u vremenu za oštećenja promjera 6,5 mm i 13 mm

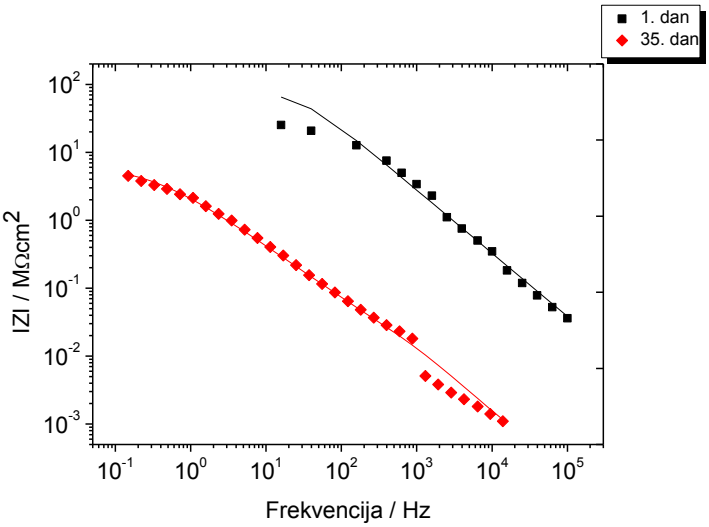
Sustav	Oštećenje	Dan	E_{off} / V	E_{on}/ V
S1	**Malo**	1.	-1,35	-1,40
		21.	-1,33	-1,35
		35.	-1,41	-1,46
	Veliko	1.	-1,31	-1,35
		21.	-1,31	-1,35
		35.	-1,43	-1,45
S2	**Malo**	1.	-1,30	-1,32
		21.	-1,29	-1,33
		35.	-1,46	-1,49
	Veliko	1.	-1,27	-1,30
		21.	-1,28	-1,31
		35.	-1,41	-1,45
S3	**Malo**	1.	-1,28	-1,30
		21.	-1,30	-1,33
		35.	-1,48	-1,50
	Veliko	1.	-1,26	-1,28
		21.	-1,29	-1,31
		35.	-1,42	-1,45
S4	**Malo**	1.	-1,26	-1,28
		21.	-1,26	-1,32
		35.	-1,45	-1,49
	Veliko	1.	-1,24	-1,26
		21.	-1,24	-1,30
		35.	-1,44	-1,50
S5	**Malo**	1.	-1,30	-1,33
		21.	-1,26	-1,30
		35.	-1,53	-1,56
	Veliko	1.	-1,28	-1,30
		21.	-1,25	-1,28
		35.	-1,43	-1,47

4.3.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

4.3.2.1. Izolacijski premazi

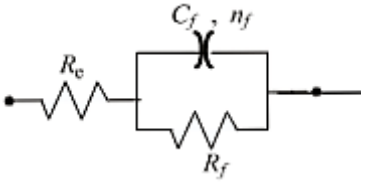


Slika 4.28. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za sustav S1
(simboli –eksperimentalno dobiveni podaci, linije- podaci dobiveni modeliranjem)

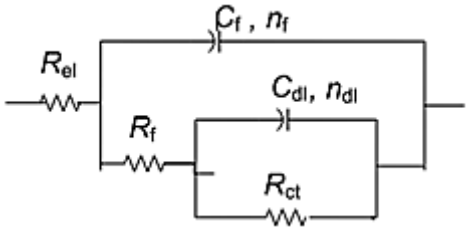


Slika 4.29. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za sustav S1
(simboli –eksperimentalno dobiveni podaci, linije- podaci dobiveni modeliranjem)

Dobiveni impedancijski spektri analizirani su pomoću modela električnog ekvivalentnog kruga 1RC ili 2RC prikazanih na slici 4.30. i 4.31. pri čemu C_f predstavlja kapacitet izolacije, C_{dl} kapacitet dvosloja, R_e otpor elektrolita, R_f otpor izolacije, R_{ct} otpor prijenosu naboja, a n_f i n_{dl} koeficijente koji opisuje odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja što je tipično za realne sustave.[30]



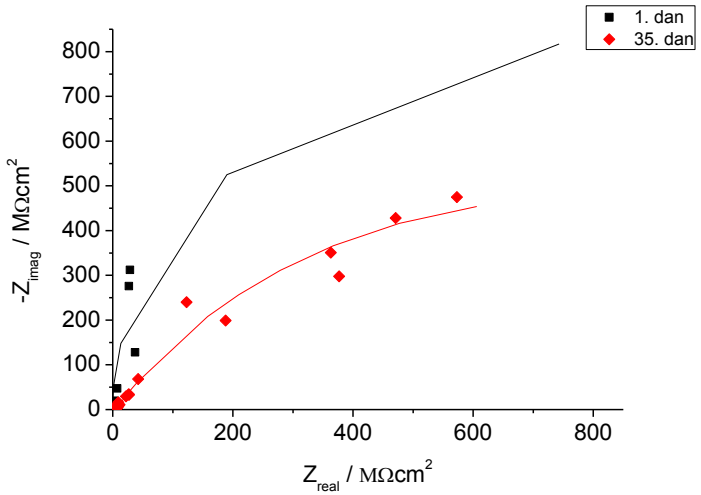
Slika 4.30. Ekvivalentni električni krug 1RC



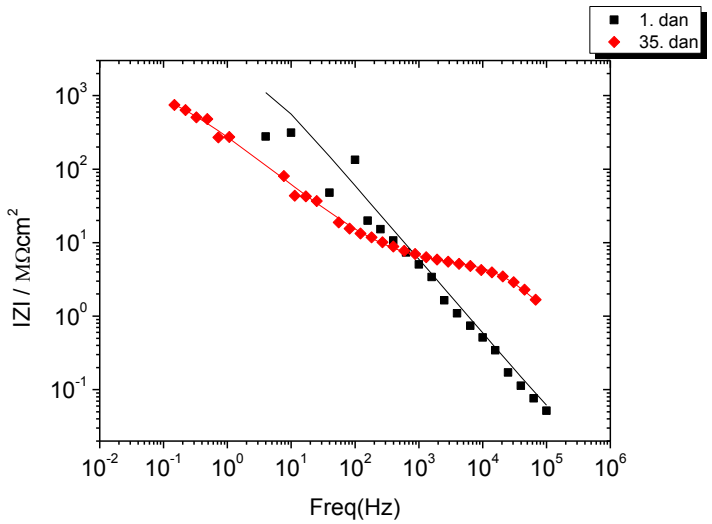
Slika 4.31. Ekvivalentni električni krug 2RC

Tablica 4.3. Impedancijski parametri za izolacijski sustav S1

Dan	C_f (μF cm^{-2})	n_f	R_f (Ω cm^2)	C_{dl} (μF cm^{-2})	n_{dl}	R_{ct} (Ω cm^2)
1.	7,28 * 10^{-5}	0,93	2,46 * 10^9	/	/	/
35.	1,06 * 10^{-2}	0,99	2,46 * 10^7	7,77 * 10^{-2}	0,71	6,53 * 10^6



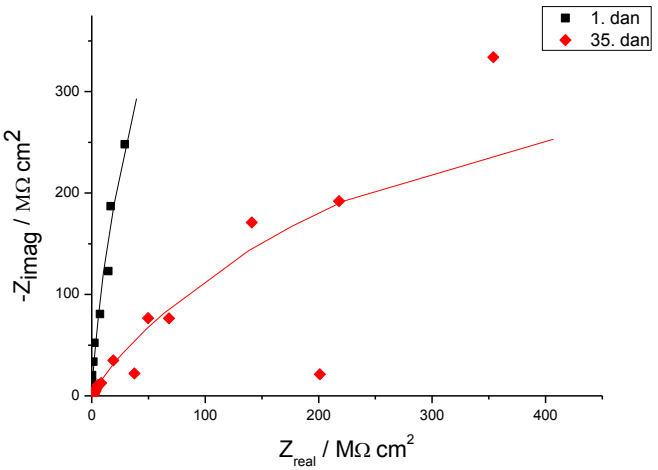
Slika 4.32. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za sustav S2
(simboli - eksperimentalno dobiveni podaci, linije - podaci dobiveni modeliranjem)



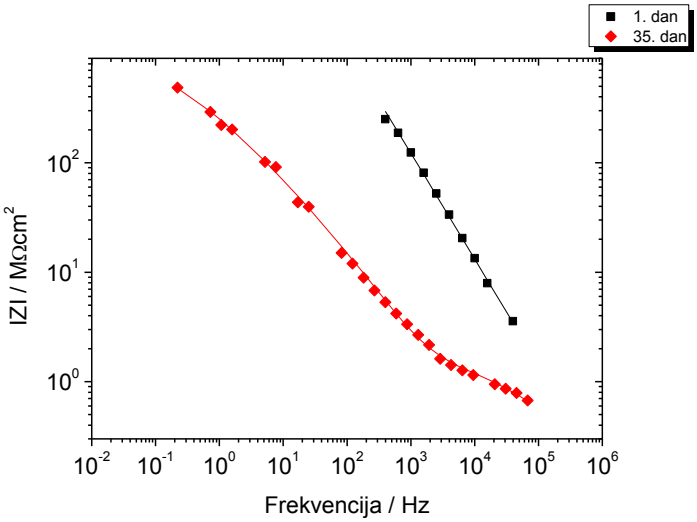
Slika 4.33. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za sustav S2
(simboli - eksperimentalno dobiveni podaci, linije - podaci dobiveni modeliranjem)

Tablica 4.4. Impedancijski parametri za izolacijski sustav S2

Dan	C_f (μF cm^{-2})	n_f	R_f (Ω cm^2)	C_{dl} (μF cm^{-2})	n_{dl}	R_{ct} (Ω cm^2)
1.	6,51 * 10^{-6}	1	9,80 * 10^9	/	/	/
35.	4,79 * 10^{-6}	0,90	5,31 * 10^6	9,48 * 10^{-4}	0,69	1,58 * 10^9



Slika 4.34. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za sustav S3
(simboli –eksperimentalno dobiveni podaci, linije- podaci dobiveni modeliranjem)

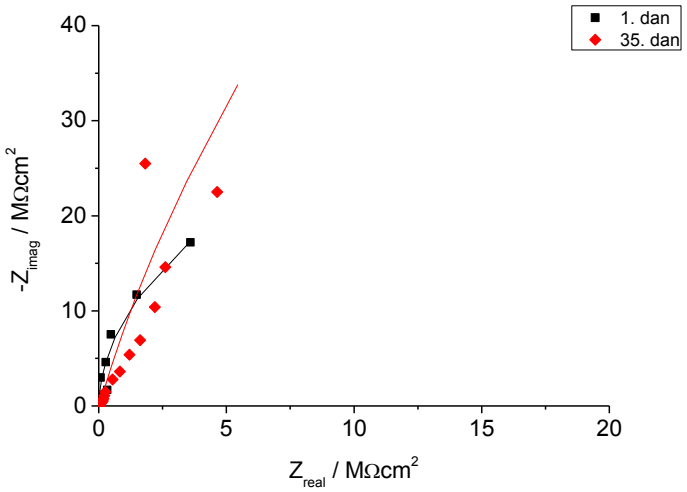


Slika 4.35. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za sustav S3
(simboli –eksperimentalno dobiveni podaci, linije- podaci dobiveni modeliranjem)

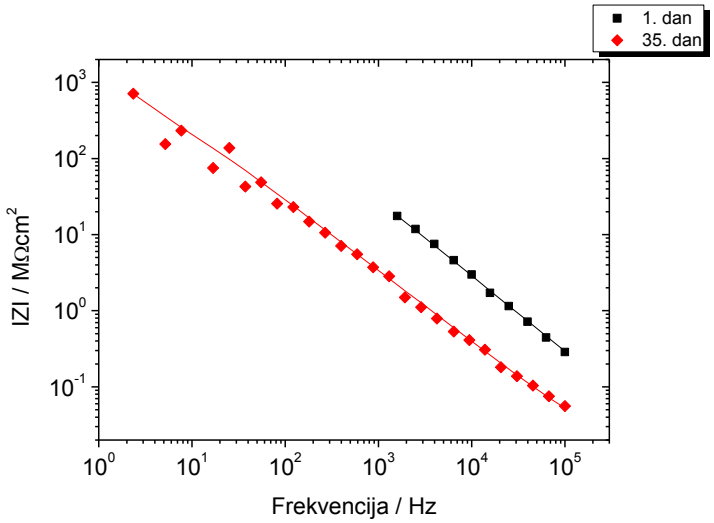
Tablica 4.5. Impedancijski parametri za izolacijski sustav S3

Dan	C_f (μF cm^{-2})	n_f	R_f (Ω cm^2)	C_{dl} (μF cm^{-2})	n_{dl}	R_{ct} (Ω cm^2)
1.	1,46 * 10^{-6}	0,97	4,38 * 10^9	/	/	/
35.	4,96 * 10^{-6}	0,54	1,92 * 10^6	9,10 * 10^{-5}	0,84	1,11 * 10^9

4.3.2.2. Izolacijske prevlake



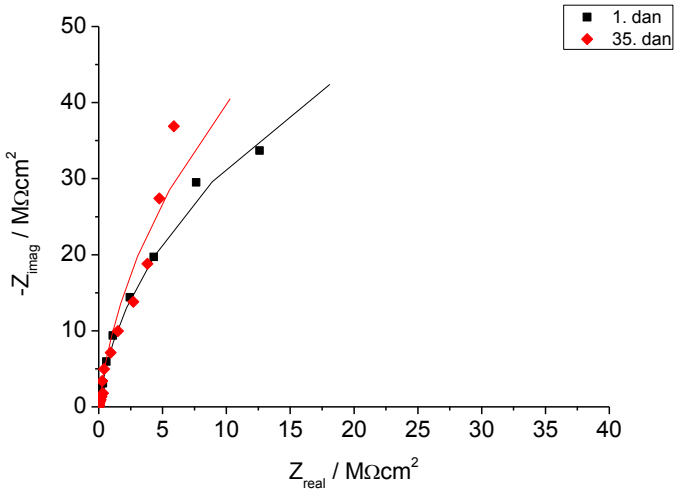
Slika 4.36. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za sustav S4
(simboli –eksperimentalno dobiveni podaci, linije- podaci dobiveni modeliranjem)



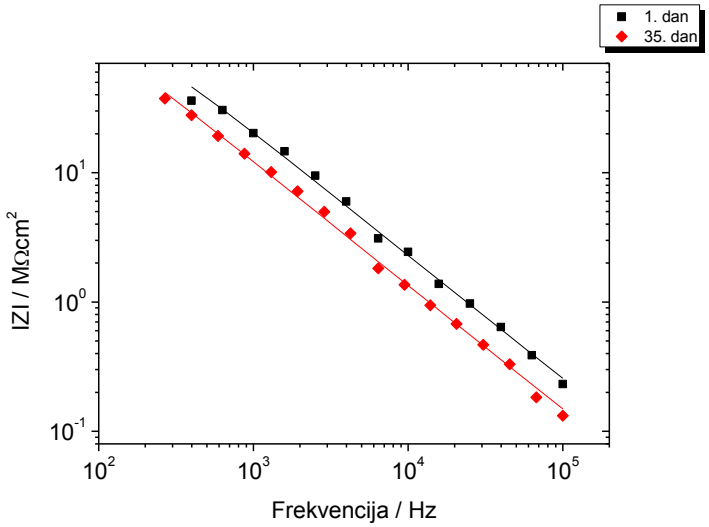
Slika 4.37. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za sustav S4
(simboli –eksperimentalno dobiveni podaci, linije- podaci dobiveni modeliranjem)

Tablica 4.6. Impedancijski parametri za izolacijski sustav S4

Dan	C_f (µF cm^{-2})	n_f	R_f (Ω cm^2)	C_{dl} (µF cm^{-2})	n_{dl}	R_{ct} (Ω cm^2)
1.	5,59 * 10^{-6}	0,94	4,38 * 10^9	/	/	/
35.	6,92 * 10^{-5}	0,93	6,48 * 10^8	9,10 * 10^{-5}	1	2,26 * 10^9



Slika 4.38. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za sustav S5
(simboli –eksperimentalno dobiveni podaci, linije- podaci dobiveni modeliranjem)



Slika 4.39. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za sustav S5
(simboli –eksperimentalno dobiveni podaci, linije- podaci dobiveni modeliranjem)

Tablica 4.7. Impedancijski parametri za izolacijski sustav S5

Dan	C_f (μF cm^{-2})	n_f	R_f (Ω cm^2)
1.	8,40*10^{-6}	0,96	4,38*10^9
35.	1,48*10^{-6}	0,96	2,46*10^9

5. RASPRAVA

5.1. Izgledi inicijalnih oštećenja izolacija prije i nakon provođenja eksperimenta

Kako bi se ustanovilo ponašanje izolacijskih prevlaka i premaza u uvjetima intenzivne katodne polarizacije, na uzorcima su napravljena inicijalna oštećenja različitih promjera. Kako bi se ustanovio utjecaj veličine oštećenja, istraživanja su provedena na manjim oštećenjima promjera 6,5 mm te većim oštećenjima promjera 13 mm.

5.1.1. Izolacijski premazi

Na tri uzorka od niskougljičnog čelika naneseni su premazi koji se međusobno razlikuju po sastavu i debljini. Prije početka eksperimenta izolacijski sustav S1 bio je intenzivne crne boje te srednjeg sjaja. Nakon 35 dana izloženosti kloridnom mediju i intenzivnoj katodnoj polarizaciji, premaz je izgubio početnu boju te poprimio tamno smeđu, što upućuje na pigmentacijsku nestabilnost. Na slici 4.1. prikazan je izgled oštećenja sustava S1 promjera 6,5 mm prije i nakon 35 dana izloženosti 3% - tnoj otopini NaCl - a. Može se uočiti kako je površina oštećenja prije provedbe eksperimenta visokog metalnog sjaja, a nakon eksperimenta u potpunosti prekrivena tankim filmom korozijskih produkata. Uzrok njihovog formiranja je izostanak katodne zaštite zbog nestanka struje te iskakanja osigurača, što je česta pojava u realnim sustavima. Međutim, ova pojava nije utjecala na integritet organskih izolacijskih sustava jer je riječ o tankom površinskom sloju korozijskih produkata. Slika 4.2. prikazuje izgled površine oštećenja sustava S1 promjera 13 mm na kojoj se također mogu uočiti korozijski produkti nakon završetka eksperimenta, no oni tvore manje nakupine i tanji sloj nego što je to slučaj s oštećenjem manjeg promjera. Izolacijski sustav S2 je nakon provedbe eksperimenta izgubio sjaj, međutim boja je za razliku od sustava S1 ostala nepromijenjena. U usporedbi oštećenja sustava S1 s oštećenjem sustava S2 manjeg (slika 4.3.) i većeg (slika 4.4.) promjera, može se uočiti manje korozijskih produkata na površini nakon provedbe eksperimenta na sustavu S2, što upućuje na bolju zaštitu od korozije. Sustav S3 je promijenio boju iz intenzivno tamno plave u blijedo sivu, što upućuje na nepostojanost pigmenata u navedenim uvjetima. Na oštećenjima se mogu uočiti korozijski produkti nakon provedbe eksperimenta (slike 4.5. i 4.6.) i to u približno jednakoj mjeri kao na sustavu S2, što upućuje na približno jednaku djelotvornost primijenjene zaštite. Sumarno se može zaključiti kako se vizualnim pregledom izolacijskih sustava i oštećenja najboljim pokazao sustav S2 koji je epoksidni izolacijski premaz nanesen u dva sloja.

5.1.2. Izolacijske prevlake

Kako bi se usporedila djelotvornost zaštite od korozije premaza i prevlaka, na dva uzorka od konstrukcijskog čelika nanesene su 2 visokoelastične polimerne izolacije. Osnovna razlika između apliciranih sustava je u načinu nanošenja i izvedbe. Na slikama 4.7. i 4.8. može se vidjeti kako je metalna površina prije provedbe eksperimenta manje sjajna u odnosu na uzorke na koje su naneseni premazi, međutim s površine su uklonjeni svi korozijski produkti i okuina. Mjerenjem promjera oštećenja može se zaključiti kako je nakon provedbe eksperimenta promjer manjeg oštećenja na sustavu S4 9,2 % manji u odnosu na početno stanje, dok kod velikog oštećenja nije došlo do promjene promjera. Takvi rezultati upućuju na sposobnost samozacjeljivanja upotrebljavanog materijala ukoliko dođe do manjeg oštećenja izolacije. Na površinama oštećenja može se uočiti vrlo malo korozijskih produkata, koji su u odnosu na sustave s zaštitnim prevlakama u znatno manjoj mjeri zastupljeni. Na površinama oštećenja sustava S4 može se uočiti tanki bijeli film koji izrazito dobro prianja uz metalnu površinu, a potječe od izolacijskog materijala.

Izolacijski sustav S5 izrađen je od visokoelastičnog polimernog materijala koji je za razliku od sustava S4 armiran staklenim vlaknima. Navedeni sustav jedini od svih ispitivanih nije izgubio sjaj, a uz to nije u značajnoj mjeri promijenio boju. S5 je izrazito mehanički čvrst materijal te mora biti primijenjena najveća sila kako bi došlo do oštećenja izolacije. Izgled površine oštećenja nije se u znatnoj mjeri promijenio prije i nakon izlaganja simuliranoj otopini morske vode te se može uočiti neznatan broj korozijskih produkata.

Od izolacijskih prevlaka vizualnim pregledom se može zaključiti kako su na oštećenjima korozijski produkti prisutni u mnogo manjoj mjeri nego kod sustava na kojima su aplicirani premazi. Sustav S5 pokazuje izrazito veliku mehaničku otpornost i najveću otpornost prema degradaciji, stoga tom sustavu treba dati prednost u primjeni ukoliko se tokom transporta, instalacije ili primjene očekuje da će doći do stvaranja sila koje bi mehanički mogle oštetiti izolacijske sustave.

5.2. Test na katodno odvajanje izolacija

Budući da pod djelovanjem intenzivne katodne polarizacije često u praksi dolazi do katodnog podvlačenja i odizanja izolacijskih sustava, provedeno je istraživanje kako bi se odabrao sustav koji se može koristiti u morskoj vodi pod djelovanjem intenzivne katodne zaštite uz nepromijenjene adhezijske parametre. Prema normi ASTM G8 – 96 potrebno je provesti testiranje u zoni uronjenosti i atmosferskoj zoni te odrediti koliko je postotno odstupanje odvajanja izolacijskih sustava.

5.2.1. Izolacijski premazi

Prilikom provođenja testa na katodno odvajanje kod sustava S1 bilo je potrebno provesti odizanje premaza pomoću odvijača, što upućuje na veliku adheziju uz površinu metala. Iz tog razloga su sumarne vrijednosti odstupanja promjera oštećenja i odignutog premaza u atmosferskoj zoni i zoni uronjenosti nakon provođena testa na katodno odvajanje relativno niske. Tokom odizanja izolacije sustava S1 došlo je do neznatnog odvajanja premaza uz rub oštećenja što je prikazano na slikama 4.11. i 4.12. Promjer oštećenja od 6,5 mm koji je bio u zoni uronjenosti nakon provedbe testa na katodno odvajanje odstupa za 5,18 % od promjera oštećenja nakon provedenog testa u atmosferskoj zoni. Za veliko oštećenje taj postotak je veći i iznosi 24,36 % što je prikazano u tablici 4.1. i na slici 4.13. Prilikom provođenja testa zarezivanja ustanovljeno je kako je sustav S1 izrazito krt, dok primjerice sustav S3 pokazuje svojstvo elastičnosti. Iz tog razloga se sustav S1 ne bi preporučio za korištenje u procesima u kojima dolazi do temperaturne promjene jer bi došlo do pucanja izolacijskog sustava, dok bi sustav S3 pratio oblik konstrukcije na koju je apliciran zbog velikog modula elastičnosti. Za sustav S1 može se zaključiti kako se može koristiti u morskoj vodi u uvjetima intenzivne katodne polarizacije jer ukoliko dođe do malog oštećenja sustava, neće doći do odvajanja premaza u znatnoj mjeri. Također se treba paziti da se ovakav sustav ne nalazi u području velikih temperaturnih razlika jer postoji potencijalna opasnost od pucanja materijala zbog krtosti. Prilikom instaliranja sustava S1 trebalo bi voditi brigu o vremenskom roku zaštite jer je najviše degradirao u odnosu na sve ispitivane sustave.

Kod sustava S2 može se uočiti kako su promjeri oštećenja u atmosferskoj zoni i zoni uranjanja nakon provedbe testa na katodno odvajanje izolacija približno slični što je vidljivo na slikama 4.14. i 4.15. Postotak odstupanja na malom oštećenju iznosi samo 0,87 % što

ukazuje na vrlo visoku adheziju u uvjetima intenzivne katodne polarizacije. Postotak odstupanja za veliko oštećenje iznosi 21,72 % što je prikazano u tablici 4.1. te slici 4.16. Ovaj sustav dao je najbolje rezultate od ispitivanih premaza kod testa na katodno odvajanje, što ga čini primjenjivim u navedenim eksperimentalnim uvjetima. Također se može vidjeti kako je degradacija sustava S2 koji je na bazi epoksida manja u odnosu na sustav S1 koji je na bazi bitumena.

Izolacijski sustav S3 pokazao se najlošijim od ispitivanih premaza na testu katodnog odvajanja. Prilikom provođenja testa nije bilo potrebno koristiti odvijač, već se test provodio ručnim odizanjem zbog veće elastičnosti premaza. Vizualni izgled oštećenja i izolacije prikazani su na slikama 4.17. te 4.18. Iz slike 4.19. te tablice 4.1. može se uočiti kako je promjer manjeg oštećenja za 47,95 % veći u zoni uronjenosti nego u atmosferskoj zoni, dok je za veće oštećenje ta vrijednosti 59,69 %. Takvi rezultati upućuju kako se ispitivani sustav ne može upotrebljavati u morskoj vodi kod intenzivne katodne polarizacije jer ukoliko dođe do bilo malog, bilo velikog oštećenja izolacije, doći će do njenog odvajanja te zaštita neće biti djelotvorna. Ovaj sustav pokazao je vrlo dobru adheziju i vrlo malo odvajanje nakon provedbe testa u atmosferskoj zoni, što upućuje kako bi se ovaj sustav mogao primjenjivati za zaštitu konstrukcija od atmosferske korozije.

5.2.2. Izolacijske prevlake

Sustav S4 je izolacijski sustav napravljen od visokoelastičnog polimernog materijala i ukoliko je riječ o manjim promjerima, ustanovljeno je da može doći do blagog samozacjeljivanja materijala. Međutim, nakon provedbe testa na katodno odvajanje ustanovljeno je kako su najlošiji rezultati od svih ispitivanih sustava dobiveni upravo na ovom izolacijskom sustavu, što prikazuju slika 4.20. i 4.21. Vidljivo je kako je adhezija između prevlake i metalne površine u atmosferskoj zoni djelotvorna, međutim to nije slučaj u zoni uronjenosti. U tom dijelu došlo je do odvajanja prevlaka u izrazito velikoj mjeri bez obzira radi li se o oštećenju većeg ili manjeg promjera što prikazuje slika 4.22. Kod oštećenja manjeg promjera postoji odstupanje u atmosferskoj zoni i zoni uronjenosti za 85,99 %, dok je za oštećenje većeg promjera ta vrijednost 83,90 % kao što je prikazano u tablici 4.1. Jedan od parametara koji utječu na adheziju izolacijskih sustava na metalnu površinu je i način pripreme površine. Površina sustava S1, S2 i S3 predobrađena je pjeskarenjem, a površina sustava S4 rotacijskom četkom te ima niži stupanj kvalitete pripreme, što može uzrokovati slabljenje adhezije.

Međutim, na atmosferskom dijelu uočava se izrazito jaka adhezija prevlake na metalnu površinu pa se može zaključiti kako se ovakva vrsta prevlaka može uspješno koristiti za zaštitu od atmosferske korozije, dok se nikako ne preporuča za primjenu u morskoj vodi u uvjetima intenzivne katodne polarizacije.

Druga ispitivana izolacijska prevlaka je također napravljena od visokoelastičnog polimernog materijala, međutim, za razliku do sustava S4, sustav S5 je ojačan staklenim vlaknima što mu daje izrazito veliku mehaničku čvrstoću. Na slikama 4.23. i 4.24. prikazani su izgledi oštećenja u atmosferskoj zoni i u zoni uronjenosti nakon provođenja testa katodnog odvajanja. Kako je materijal iznimno čvrst, test zarezivanja je za razliku od prethodnih sustava umjesto skalpelom, proveden ručnom pilom. Prilikom provedbe testa bilo je potrebno primijeniti veliku silu kako bi se uspio otkinuti bilo koji dio izolacije. Nakon provedbe testa u atmosferskoj zoni i zoni uronjenosti, utvrđeno je da ne postoji odvajanje izolacije što je prikazano na slici 4.25. i u tablici 4.1. Međutim, mehanička čvrstoća materijala garantira samo da će doći to težeg oštećenja prevlake, ali ne i djelotvornu antikorozivnu zaštitu, stoga je proveden test određivanja pH pomoću fenoftaleina. Na slici 4.26. vidljiva je usporedba oštećenja većih promjera sustava S4 i S5 nakon ispitivanja pH vrijednosti fenoftaleinom. Može se uočiti kako je površina koja se nalazila ispod odignute prevlake kod sustava S4 u cijelosti prekrivena blago ljubičastim obojenjem što upućuje na slabo lužnato područje. Kod sustava S5 ljubičasto obojeno područje bilo je samo na inicijalnom oštećenju napravljenog prije provedbe eksperimenta iz čega se može zaključiti kako nije došlo do prodiranja OH^- iona ispod prevlake. Uz izrazito djelotvornu korozijsku zaštitu, izvrsno ponašanje u agresivnim morskim uvjetima te intenzivnoj katodnoj polarizaciji, prednost ove prevlake je što je potrebno djelovanje znatno većih sila u odnosu na druge ispitivane uzorke da bi se napravilo oštećenje na površini. Sustav S5 je najskuplji u odnosu na ostale sustave pa je potrebno znati životni vijek konstrukcije. Svakako se preporuča u uvjetima kada je potrebna dugotrajna zaštita u morskoj vodi u uvjetima intenzivne katodne polarizacije.

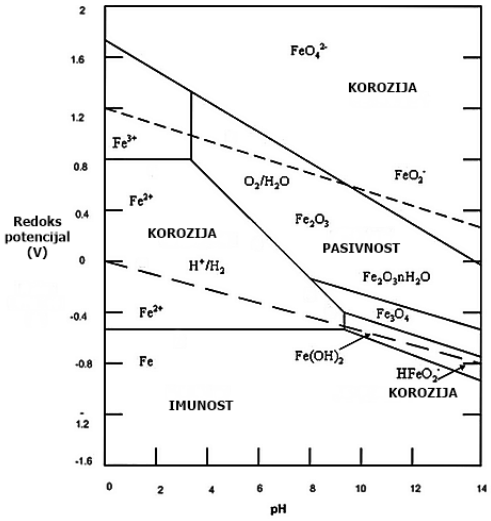
5.3. Elektrokemijska korozijska ispitivanja

Kako bi se ispitala zaštitna svojstva i dobio bolji uvid u procese koji se odvijaju na ispitivanim uzorcima organskih premaza i prevlaka, provedena su mjerenja jakosti zaštitne struje i potencijala u vremenu te elektrokemijska impedancijska spektroskopija.

5.3.1. Promjena jakosti struje i potencijala u vremenu

Jakosti struja koje protječu kroz ispitivane sustave mjerene su prvog dana provođenja eksperimenta nakon stabilizacije sustava, 21. te 35. dan, a dobiveni rezultati prikazani su na slici 4.27. Prvog dana provođenja eksperimenta svim ispitivanim sustavima teče približno jednaka struja (između 1,25 mA i 1,50 mA), izuzev sustava S1 kod kojeg ta vrijednost iznosi 3,7 mA. Nakon 35. dana provedbe eksperimenta može se uočiti kako za sustave S1, S2 i S5 vrijednosti jakosti struja padaju, dok je ta vrijednost za sustav S4 narasla, a za S3 gotovo ostala nepromijenjena u odnosu na prethodna mjerenja. Ovakvi rezultati su u skladu s očekivanjem i dobivenim rezultatima testa na katodno odvajanje izolacijskih sustava. Naime, budući da su kod sustava S3 i S4 dobiveni najlošiji rezultati ispitivanjem katodnog odvajanja prevlaka, očekivano je da je adhezija manja, a samim time otpori manji pa sustavima teku jače struje. Sustavom S5 teče najmanja struja što je također u skladu s prethodnim rezultatima koji ukazuju na postojanu zaštitu.

U tablici 4.2. prikazane su vrijednosti potencijala čelika u odnosu na Zn elektrodu mjereni na velikim i malim oštećenjima. Dobiveni potencijali kreću se između -1,24 V i -1,53 V u odnosu na Cu / $CuSO_4$ elektrodu. Sve vrijednosti potencijala poprimaju negativnije vrijednosti na kraju eksperimenta u usporedbi s mjerenjima 1. dana što upućuje na uspješnu katodnu polarizaciju. Sustav S5 pokazuje najnegativnije potencijale što znači da je on i najbolje katodno zaštićen što je u skladu s prethodno dobivenim rezultatima. Purbaixov dijagram za željezo prikazan je na slici 5.1. i prikazuje korozijsko ponašanje željeza u ovisnost o potencijalu i pH vrijednosti te koje se vrijednosti trebaju postići kako bi se izbjegao proces korozije.



Slika 5.1. Purbaixov dijagram za željezo[12]

Naime, kako bi se metal preveo iz područja korozije u područje imunosti metala, poželjniji su negativniji potencijali i više pH vrijednosti. Tokom provedbe eksperimenta mjeren je pH simulirane otopine morske vode, a dobivene vrijednosti bile su u rasponu od 8,0 do 8,3, što upućuje na blago lužnatu otopinu koja je posljedica katodne reakcije i nastajanja OH^- iona. Ukoliko bi pH bio veći, tada bi za područje imunosti bili potrebni niži elektrodni potencijali, međutim to u ovom istraživanju nije bio slučaj.

5.3.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Kako bi se provjerila stabilnost primijenjene korozijske zaštite u agresivnom mediju, uzorci su u vremenu ispitivani elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom, a dobiveni su rezultati prikazani Bodeovim i Nyquistovim impedancijskim krivuljama.

5.3.2.1. Izolacijski premazi

Dobiveni impedancijski spektri za ispitivani sustav S1 prikazani su Nyquistovim dijagramom (slika 4.28.), čijom se analizom može uočiti kako je vrijednost impedancije znatno veća 1. dana mjerenja u usporedbi s izmjerenom impedancijom 35. dana. Na Bodeovom dijagramu (slika 4.29.) je impedancijska krivulja nakon provedbe eksperimenta pomaknuta za dva reda veličine prema nižim vrijednostima frekvencije u odnosu na impedancijsku krivulju izmjerenu prvog dana. Takvi rezultati upućuju na smanjenje korozijske otpornosti ispitivanog sustava u vremenu. Dobiveni impedancijski spektri analizirani su pomoću modela električnog

ekvivalentnog kruga 1 RC za 1. dan provedbe eksperimenta te pomoću 2 RC za 35. dan, a dobiveni impedancijski parametri za sustav S1 prikazani su u tablici 4.3. Početna vrijednost kapaciteta ispitivanog izolacijskog sustava iznosi 7,28 * 10^{-5} μFcm^{-2}, dok nakon provedbe eksperimenta kapaciteta pora izolacije iznosio 1,06 * 10^{-2} μFcm^{-2}. Takvo povećavanje kapaciteta premaza može se objasniti prodiranjem vode u sloj, ukoliko je promjena kapaciteta mala ili pak degradacijom materijala, ukoliko je promjena kapaciteta veća. Od svih ispitivanih sustava, najveća promjena kapaciteta bilježi se za sustav S1 u kojem se kapaciteti premaza razlikuju za tri reda veličine, što upućuje da uz ulazak vode u pore materijala dolazi i do njegove degradacije. Ukupni otpor prevlake (R_f + R_{ct}) razlikuju se za 2 reda veličine, odnosno s početne vrijednosti od 2,46 * 10^9 Ω cm^2 ta vrijednost pada na 3,11 * 10^7 Ω cm^2, što također upućuje na smanjenje korozijske zaštite u vremenu.

Vrijednosti impedancije na Nyquistovom dijagramu (slika 4.32.) za početno stanje u sustavu S2 veće su nego kod sustava S1. S vremenom dolazi do opadanja ukupne impedancije sustava S2, međutim u znatno manjoj mjeri nego što je to slučaj s sustavom S1. Kapacitet izolacijskog sustava prije provedbe eksperimenta iznosio je 6,51 * 10^{-6} μFcm^{-2}, dok je na kraju istraživanja iznosio 4,79* 10^{-6} μFcm^{-2}. Ovo ukazuje da nije došlo do značajnog prodiranja vode u sloj. Dobiveni rezultati upućuju kako se sustavom S2 može postići djelotvornija i dugotrajnija zaštita od korozije u odnosu na sustav S1.

Za izolacijski sustav S3 prikazane su impedancijske krivulje Nyquistovim i Bodeovim dijagramom na slici 4.34. i 4.35. Vrijednosti impedancije smanjuje se u vremenu kao što je to zamijećeno i kod prethodnih sustava. U tablici 4.5. može se vidjeti kako je kapacitet prevlake neznatno porastao, a ukupni otpor sustava pao na trećinu vrijednosti. Ovakvi rezultati upućuju kako za sustav S3 dolazi do prodiranja vode u pore prevlake. Iako je sustav S3 deblji od sustava S2, na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da je sustav S2 znatno porozniji.

5.3.2.2. Izolacijske prevlake

Impedancijski spektri za sustav S4 prikazani su Nyquistovim i Bodeovim dijagramom na slikama 4.36. i 4.37. čijim se analizama mogu uočiti približno jednake vrijednosti impedancija na početku i kraju provedbe eksperimenta, međutim impedancijske krivulje u Bodeovom dijagramu pomaknute su prema nižim vrijednostima frekvencije. U tablici 4.6. prikazani su korozijski parametri, kapacitet prevlake, odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja te otpor prevlake. Kapacitet izolacijskog sustava S4 porastao je s 5,59 * 10^{-6} μFcm^{-2} na 16,02 * 10^{-5} μFcm^{-2} što upućuje na prodiranje vode u prevlaku zbog njezine poroznosti. Kod sustava S4 otpor prevlake se promijenio u najmanjoj mjeri u odnosu na sve ispitivane sustave što upućuje na sporu degradaciju i gubljenje osnovnih svojstava. Početni otpor prevlake iznosio je 4,38 * 10^{9} Ωcm^{2}, dok je ukupni otpor sustava nakon provedbe eksperimenta iznosio 2,98 * 10^{9} Ωcm^{2}.

Kod izolacijskog sustava S5 mogu se uočiti najveće sličnosti izgleda impedancijskih spektara prije i nakon provedbe eksperimenta što je vidljivo na slikama 4.38. i 4.39. U tablici 4.7. prikazani su impedancijski parametri dobiveni analizom impedancijskih krivulja pomoću ekvivalentnog električnog kruga. Dobivene vrijednosti kapaciteta su u neznatnom porastu u odnosu na početni kapacitet prevlake, odnosno riječ je o istom redu veličine. Početni otpor prevlake bio je identičan otporu sustava S4, međutim mjerenjem nakon provedbe eksperimenta ustanovljeno je kako je kod sustava S5 došlo do većeg pada otpora prevlake, no ne u znatnoj mjeri. Početna vrijednost otpora prevlake sustava S5 iznosio je 4,38 * 10^{9} Ωcm^{2}, dok je konačna vrijednost iznosila 2,46 * 10^{9} Ωcm^{2}. Ovakvi rezultati upućuju na postojanost, dugotrajnost i djelotvornost ispitivanog zaštitnog sustava.

6. ZAKLJUČCI

Korozija i korozijski procesi uzrokuju prijevremeno starenje metalnih konstrukcija, mogu uzrokovati nesreće ili pak velike financijske gubitke. Morska voda je jedan od najagresivnijih i najrasprostranjenijih medija koji nepovoljno djeluju na metalne materijale. Kako je nužno da konstrukcije i postrojenja rade sigurno i isplativo, nameće se potreba za djelotvornom i dugotrajnom zaštitom od korozije. Najveći stupanj zaštite postiže se kombinacijom katodne zaštite i zaštitnih izolacijskih sustava, međutim prilikom intenzivne katodne polarizacije može doći do odvajanja prevlaka ili premaza od metalne površine stoga je prije praktične primjene potrebno provesti istraživanja i ocijeniti integritet apliciranih sustava.

U ovim istraživanjima provedena je korozijska zaštita ugljičnog čelika koji se veoma često primjenjuje kao konstrukcijski materijal zbog dobrih fizičkih i kemijskih svojstava te relativno niske cijene u odnosu na druge legure sličnih karakteristika. Istraživanja su provedena na ukupno 5 različitih sustava, od čega su na 3 sustava aplicirani premazi, a na 2 sustava prevlake. Istraživanje je provedeno u simuliranoj otopini morske vode uz primjenu intenzivne katodne polarizacije. Kako bi se ocijenio integritet izolacijskih sustava, proveden je test na katodno odvajanje, a kako bi se dobio bolji uvid u svojstva prevlaka i premaza, provedena su mjerenja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.

Izolacijski premaz na bazi bitumena debljine 400 μm (sustav S1) pokazao se vrlo dobrim kod testa na katodno odvajanje što ga čini primjenjivim u morskoj vodi u uvjetima intenzivne katodne polarizacije. Međutim, zbog najveće promjene kapaciteta i pada otpora izolacije od svih ispitivanih sustava, može se zaključiti kako sustav S1 najbrže degradira. Budući da je važno da korozijska zaštita bude djelotvorna, ali i dugotrajna, prije primjene u navedenim uvjetima potrebno je ustanoviti životni vijek štićene konstrukcije kako bi se ocijenilo može li navedena prevlaka pružati adekvatnu zaštitu.

Sustav S2 je epoksidni izolacijski premaz nanesen u dva sloja ukupne debljine 500 μm. Nakon provedbe testa na katodno odvajanje, ustanovljeno je kako postoji visoka adhezija premaza na metalnu površinu ukoliko dođe do manjeg izolacijskog oštećenja. Ukoliko dođe do većeg oštećenja izolacije, doći će do jačeg odvajanja premaza od metala, međutim i dalje u niskim postocima. Rezultati dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom upućuju na to da se sustavom S2 može postići djelotvornija i dugotrajnija zaštita od korozije u odnosu na sustav S1.

Ispitivani izolacijski sustav S3 je kombinirani epoksidni premaz čija ukupna debljina iznosi 700 μm. Rezultati dobiveni testom na katodno odvajanje upućuju kako se ispitivani sustav ne

može upotrebljavati u morskoj vodi kod intenzivne katodne polarizacije jer ukoliko dođe do oštećenja izolacije, doći će do njenog odvajanja te zaštita neće biti adekvatna. Ovaj sustav pokazao je vrlo dobru adheziju i vrlo malo odvajanje nakon provedbe testa u atmosferskoj zoni, što upućuje kako bi se ovaj sustav mogao primjenjivati za zaštitu konstrukcija od atmosferske korozije. Za razliku od sustava S1 i S2, sustav S3 ima visoki modul elastičnosti pa se može koristiti u slučajevima kada dolazi do većih temperaturnih promjena. Ukoliko bi se koristio sustav S1 koji je iznimno krt, došlo bi do pucanja izolacije jer ona ne bi mogla pratiti oblik konstrukcije na kojoj je aplicirana.

Sustav S4 je izolacijska prevlaka napravljena od visokoelastičnog polimernog materijala debljine 1650 μm. Navedeni sustav ima sposobnost samozacjeljivanja ukoliko dođe do manjeg oštećenja izolacije. Međutim, nakon provedbe testa na katodno odvajanje ustanovljeno je kako su najlošiji rezultati od svih ispitivanih sustava dobiveni upravo na ovom izolacijskom sustavu. Zbog nepostojanja adhezije u širokom radijusu oko inicijalnog oštećenja, može se zaključiti kako se navedeni sustav ne može koristiti u morskoj vodi u uvjetima intenzivne katodne polarizacije.

Izolacijski sustav S5 je također prevlaka napravljena od visokoelastičnog polimernog materijala, ali je za razliku od sustava S4 ojačan staklenim vlaknima što mu daje visoku mehaničku čvrstoću, stoga je potrebno primijeniti iznimno veliku silu kako bi došlo do oštećenja ovakve prevlake. Ukupna debljina apliciranog sustava iznosi 6600 μm što ga svrstava u skupinu izolacijskih obloga. Nakon provođenja testa na katodno odvajanje ustanovljeno je kako ne dolazi do odvajanja prevlake od površine. Elektrokemijskim mjerenjima utvrđeno je kako se početna svojstva prevlake ne mijenjaju značajno što upućuje na djelotvornu i dugotrajnu zaštitu od korozije.

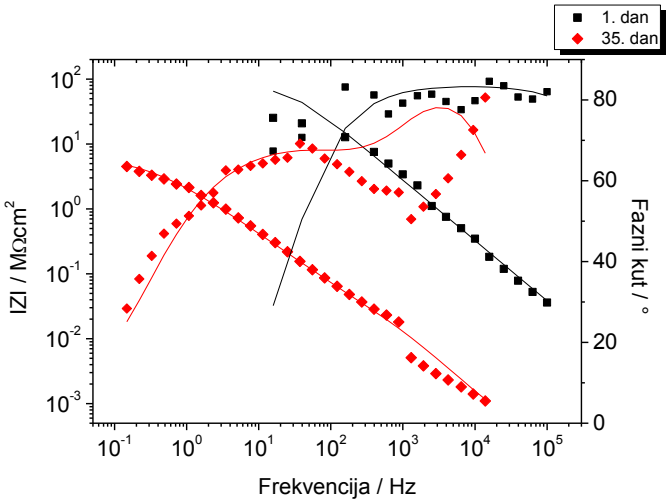
Sumarno se može zaključiti kako se izolacijski sustavi S3 i S4 ne mogu koristiti u navedenim eksperimentalnim uvjetima. Sustav S5 pokazao se najdjelotvornijim i najdugotrajnijim, međutim i najskupljim. S1 i S2 mogu se primjenjivati u morskoj vodi u uvjetima intenzivne katodne polarizacije, međutim sustav S1 puno brže degradira, stoga se prednost daje djelotvornoj i dugotrajnoj zaštiti, odnosno sustavu S2.

7. LITERATURA

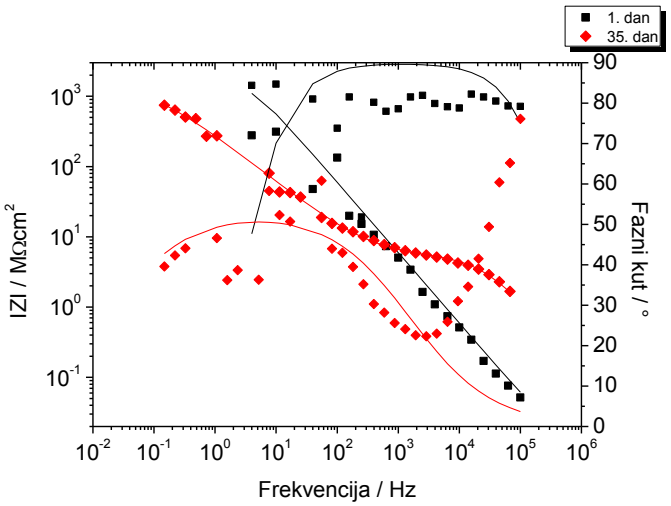
1. Stupnišek – Lisac, E., Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007., str. 19 - 21, 75 - 92, 107 - 118.
2. Juraga, I., Alar, V., Stojanović, I., Korozija i zaštita premazima, FSB, Zagreb, 2014., str. 16 - 26, 31 - 34, 42 - 49, 93.
3. Jarić, B., Rešetić, A., Korozija - elektrokemijske osnove i katodna zaštita, Korexpert, Zagreb, 2013., str. 270 - 274, 295 - 315.
4. F. L. La Que, Marine Corrosion and Prevention, Wiley, New York, 1975., str. 116.
5. URL:http://www.theguardian.com/environment/2015/may/20/wales-launches-25m-underwater-kite-turbine-scheme (pristupljeno: 11.5.2016.)
6. S. A. Al- Fozan, A. U. Malik, Effect of seawater level on corrosion behavior of different alloys, Desalination, **228** (2008) 61 – 67.
7. Brady, G., S., Clauser, H., R., Vaccari, J., A., Materials handbook, Fifteenth edition, McGrow – Hill, New York, 2002., str. 514 – 532.
8. Uzorh, A. C., Corrosion Properties of Plain Carbon Steels, The International Journal Of Engineering And Science, **2** (2013) 18 – 24.
9. Liu, Z., Wang, W., Wang, J., Peng, X., Wang, Y., Zhong, P., Wang, H., Gao, C., Study of corrosion behavior of carbon steel under seawater film using the wire beam electrode method, Corrosion Science **80** (2014) 523 - 527.
10. Winston, R., R., Uhlig's Corrosion handbook, Third edition, A John Wiley & Sons, Canada, 2011., str. 601 – 607.
11. Qian, M., Soutar, A., M., Tan, X., H., Zeng, X., T., Wijesinghe, S., L., Two – part epoxy – siloxane hybrid corrosion protection coatings for Carbon steel, Thin Solid Films **517** (2009) 5237 – 5242.
12. Ahmad, Z., Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, Butterworth – Heinemann, Great Britain, 2006., str. 46, 304.
13. Esih, I., Osnove površinske zaštite, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2007., str. 16 – 21.
14. Tezdogan, T., Demirel, Y., K., An overview of marine corrosion protection with a focus on cathodic protection and coatings, University of Strathclyde Department of Naval Architecture, United Kingdom, 2014., str. 49 – 57.
15. Esih, I., Načela zaštite metalnih konstrukcija od korozije u vodi i tlu, Zbornik radova seminara „Zaštita od korozije ukopanih i uronjenih konstrukcija“, HDZaMa, Zagreb, 2005.

16. Martinez, S., Elektrokemijska korozija metala, Tehnike zaštite od korozije II dio, skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2006.
17. Shipilov, S. A., May, I., L., Structural integrity of aging buried pipelines having cathodic protection, Engineering Failure Analysis **13** (2006) 1159 – 1176.
18. Esih., I., Uloga premaza u zaštiti materijala od korozije, Zbornik seminara „Zaštita od korozije primjenom premaza“, HDZaMa, Zagreb, 2007.
19. Tiwari, A., Rawlins, J., Hihara, L., H., Intelligent coatings for corrosion control, USA, 2015, str. 24.
20. Sauvant – Moynot, V., Gonzalez, S., Kittel, J., Self – healing coatings: An alternative route for anticorrosion protection, Progress in Organic Coatings **63** (2008) 307 – 315.
21. Sorensen, P., A., Kill, S., Dam – Johansen, K., Weinell, C., E., Anticorrosive coatings: a review, Journal of Coatings Technology and Research, 6 (2009) 135 - 176.
22. Esih, I., Dugi, Z., Tehnologija zaštite od korozije II, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1992., str.32 - 34.
23. Munger, C. G., Corrosion prevention by protective coatings, second edition, NACE International, Houston, SAD, 1999., str. 14, 56.
24. Singh, R., Corrosion Control for Offshore Structures, GPP, SAD, 2014., 135 str.
25. Valentini, C., Fiora, J., Ybarra, G., A comparison between electrochemical noise and electrochemical impedance measurments performed on a coal tar epoxy coated steel in 3 % NaCl, Progress in Organic Coatings, **73** (2012) 173 – 177.
26. Zrnčević, S., Kataliza i katalizatori, HINUS, Zagreb, 2005., 41-43.
27. Otmačić – Ćurković, H., Konstrukcijski materijali i zaštita, Interna skripta za vježbe, FKIT, Zavod za elektrokemiju, Zagreb, 2008., str. 29 - 31.
28. Mills, D., J., Broster, M., Razaq, I., Continuing work to enable electrochemical methods to be used to monitor the performance of organic coatings in the field, Progress in Organic Coatings, **63** (2008) 267 – 271.
29. ASTM G8 – 96, Standard Test Methods for Cathodic Disbonding of Pipeline Coatings, Annual Book of ASTM Standards, pdf. 9 str., 2003.
30. Grundmeier, G., Schmidt, W., Stratmann, M., Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation, Electrochimica Acta, **45** (2000) 2515 – 2533.

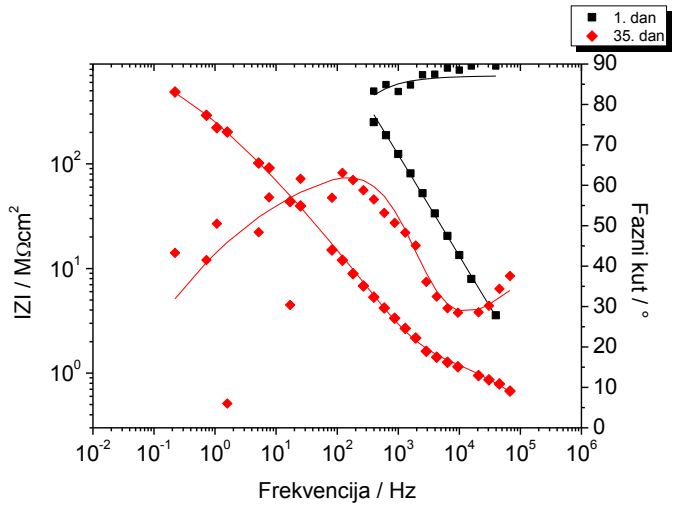
8. PRILOZI



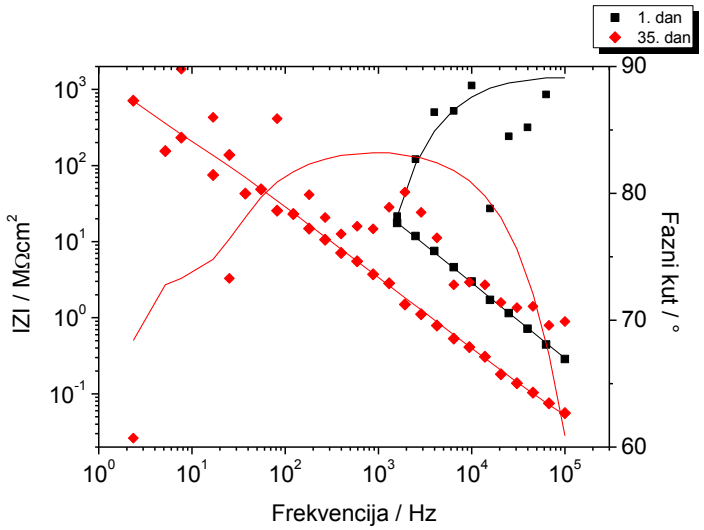
Slika 8.1. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za sustav S1
(simboli –eksperimentalno dobiveni podaci, linije- podaci dobiveni modeliranjem)



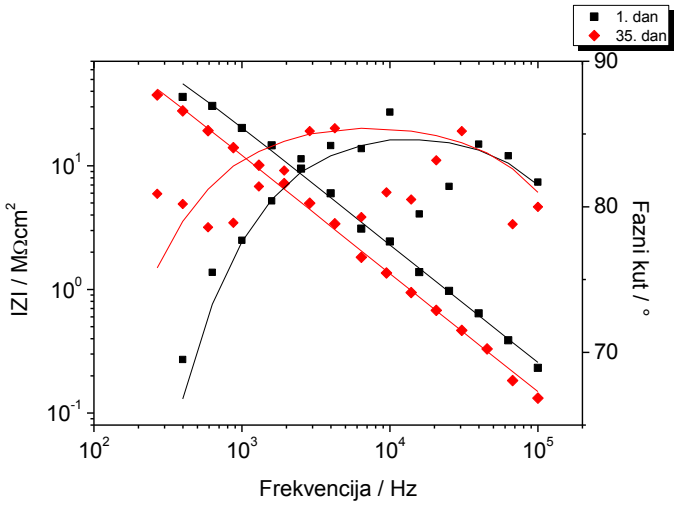
Slika 8.2. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za sustav S2
(simboli –eksperimentalno dobiveni podaci, linije- podaci dobiveni modeliranjem)



Slika 8.3. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za sustav S3
(simboli –eksperimentalno dobiveni podaci, linije- podaci dobiveni modeliranjem)



Slika 8.4. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za sustav S4
(simboli –eksperimentalno dobiveni podaci, linije- podaci dobiveni modeliranjem)



Slika 8.5. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za sustav S5
(simboli –eksperimentalno dobiveni podaci, linije- podaci dobiveni modeliranjem)

9. ŽIVOTOPIS

Petra Kostanjevečki**,** univ. bacc. ing. cheming, rođena je 20. lipnja 1992. godine u Zaboku. Gimnaziju Antuna Gustava Matoša završila je 2011. godine te je iste godine upisala preddiplomski studij Kemijskog inženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. 2014. godine završava preddiplomski studij s temom „Napredni oksidacijski procesi za razgradnju pesticida u vodi" pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ane Lončarić Božić. Od 2011. do 2016. godine je stipendist Općine Konjščina. Od 2013. godine radi kao ispomoć u Zagrebačkim otpadnim vodama upravljanje i pogon, gdje provodi svakodnevne analize unutar internog laboratorija Centralnog uređaja otpadnih voda grada Zagreba i vodi sustav gospodarenja otpadom, a od veljače 2016. je u procesu stručnog usavršavanja u navedenom poduzeću. 2014. godine upisuje diplomski studij Kemijsko inženjerstvo, modul Kemijsko inženjerstvo u zaštiti okoliša. Članica je Hrvatskog društva kemijskih inženjera od 2015. godine. Na matičnom fakultetu radi kao demonstratorica na kolegijima: Metalni materijali, korozija i zaštita i Konstrukcijski materijali i zaštita na Zavodu za elektrokemiju te Projektiranje I na Zavodu za katalitičko i reakcijsko inženjerstvo. 2015. godine sudjelovala je na stručno - znanstvenom dijelu Tehnologijade s radom pod nazivom „Primjena masnih kiselina u zaštiti od korozije". 2016. godine sudjelovala je na 12. Skupu mladih kemijskih inženjera s temom „Self – Assembled monolayer formation on surface of chemically modifed steel". 2016. održala je radionicu pod nazivom „Ljepota korozije u umjetnosti" u sklopu 14. Festivala znanosti u Zagrebu. Iste godine sudjelovala je na kongresu mladih elektrokemičara pod nazivom „6th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry". Dobitnica je Rektorove nagrade akademske godine 2015. / 2016. za rad pod nazivom „Razvoj nove, netoksične tehnike modifikacije površine čelika s ciljem poboljšanja korozijske stabilnosti u morskom okolišu".