

## Analiza zaštitnih svojstava premaza na vodenoj bazi na metalnim podlogama

*U današnje vrijeme korozijsko djelovanje je jedan od ključnih faktora u ekonomskom, sigurnosnom i ekološkom aspektu, čime je poraslo zanimanje za ovu problematiku i moguća rješenja smanjenja korozijskog djelovanja primjenom neke od metoda površinske zaštite. Većina antikorozivnih prevlaka koje se danas koriste nisu ekološki prihvatljive zbog povećane emisije organskih otapala u zrak. Stoga su potrebne promjene. Za zaštitu materijala trebale bi se koristiti prevlake dobrih zaštitnih svojstava, a koje su istovremeno i prihvatljive za okoliš. Jedan od važnijih razvoja u smjeru ekološki prihvatljivih antikorozivnih premaza jesu vodorazrjedivi premazi koji sadrže tek manji udio hlapivih organskih spojeva (HOS) i štite metale od korozije u različitim sredinama.*

*U ovom radu ispitana su zaštitna svojstva vodorazrjedivih i otapalnih epoksidnih premaza primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS), pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM), ispitivanja u slanoj komori te mjerenjem debljine i tvrdoće premaza. Dobiveni rezultati ukazuju na potencijalno dobra zaštitna svojstva vodorazrjedivih epoksidnih premaza i mogućnosti njihove primjene za zaštitu od korozije metalnih konstrukcija. Ispitani otapalni premazi pokazuju bolja zaštitna svojstva.*

**Ključne riječi:** zaštita od korozije, vodorazrjedivi premazi, temperatura sušenja

### 1. UVOD

Donošenje ekoloških regulativa i zakona o dopuštenoj količini ispuštanja organskih otapala u okoliš uzrokovala je brojne promjene u sastavima antikorozivnih premaza. Proizvođači boja i lakova bili su primorani razviti nove formulacije u kojima će smanjiti i s vremenom potpuno zamijeniti organsko otapalo koje se pokazalo kao najveći zagađivač okoliša, što je u konačnici rezultiralo razvojem novih, alternativnih sustava antikorozivnih premaza, tzv. ekološki prihvatljivih premaza [1, 2].

Razdoblje razvoja ekološki prihvatljivih premaza proteže se od 50-tih godina prošlog stoljeća do današnjih dana, a osim razvoja novih boja, razvijaju se i nove metode nanošenja i sušenja, sve sa ciljem da se smanji zagađenje okoliša i da se zaštiti zdravlje ljudi. U grupu ekološki prihvatljivih premaza spadaju i vodorazrjedivi premazi, koji kao otapalo koriste vodu, a koja ima očite prednosti u nezapaaljivosti i neotrovnosti [3 - 7]. Sadrže tek manji udio pomoćnih organskih otapala, do 5%, potrebnih za završno formiranje filma. Iako su u prošlosti imali dosta nedostataka, danas vodene dispresije pružaju vrlo dobru antikorozivnu zaštitu u gotovo svim korozivnim sredinama [3, 4].

Međutim, svakako treba uzeti u obzir da se fizikalna svojstva vode i organskih otapala bitno razlikuju. Upravo je zbog toga dobivanje vodorazrjedivih premaza bitno složenije od dobivanja premaza na bazi otapala, a sama cijena konačnog proizvoda veća. Te razlike također utječu i na područje primjene vodorazrjedivih premaza (visoka osjetljivost na slabiju pripremu površine), dok se samo nanošenje vodorazrjedivih premaza ne razlikuje toliko od nanošenja premaza na bazi otapala. Najvažniji parametri pri nanošenju vodorazrjedivih premaza su temperatura okoline iznad 5 °C i relativna vlažnost zraka manja od 85%, a upravo su ti ograničeni klimatski uvjeti nanošenja vodorazrjedivih premaza njihov glavni nedostatak [8].

Danas se vodorazrjedivi premazi koriste za bojenje raznih čeličnih konstrukcija, mostova, spremnika, transportnih kontejnera, auto-dijelova, poljoprivrednih strojeva, metalnog namještaja, željezničkih vagona itd. Noviji tipovi epoksi vodorazrjedivih premaza mogu se koristiti i u zaštiti offshore postrojenja, te za zaštitu metalnih dijelova koji su izloženi jako korozivnim sredinama u teškoj industriji, kao npr. za zaštitu postrojenja za naftu i plin, spremnika, morskih i kemijskih postrojenja te za zaštitu u graditeljstvu [2,4,8,9].

Iako većina suvremenih vodorazrjedivih premaza pruža vrlo dobru zaštitu od korozije i u agresivnijim sredinama, ta zaštita još uvijek nije na razini koju pružaju premazi na bazi otapala. Potrebno ih je još uvijek usavršavati, a tehnologiju koja je još uvijek

---

Adrese autora: University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ivana Lučića 1, 10000 Zagreb, Croatia

Paper received: 18.06.2012.

novost u industriji je potrebno učiniti prihvatljivijom krajnjem korisniku [8, 10].

## 2. EKSPERIMENTALNI RAD

U eksperimentalnom radu provedena su usporedna ispitivanja dvokomponentnog otapalnog i vodorazjedivog epoksidnog premaza u cilju utvrđivanja utjecaja temperature sušenja na zaštitna svojstva premaza. Sušenje je provedeno pri temperaturama 5, 23 i 35 °C u klimatskim komorama u trajanju u od 21 dan. Prije ispitivanja, uzorci su 24 sata temperirani na sobnim uvjetima (23±2 °C i RV 55±5%).

U svrhu istraživanja provedena su sljedeća ispitivanja:

- mjerenje debljine suhog filma premaza,
- ispitivanje tvrdoće premaza njihovom po Königu,
- ispitivanje topografije i homogenosti sloja pomoću SEM-a,
- ispitivanje otpora premaza pomoću elektrokemijske impedancijske spektroskopije (kod početnog i nakon 500 sati izlaganja 3,5% otopini NaCl),
- korozijska ispitivanja u slanoj komori.

### 2.1. Ispitni premazi

Za ispitivanje su odabrani dostupni epoksidni premazi koji se primjenjuju u metalnoj industriji. Tehnički podaci korištenih premaza dani su tablicom 1.

Tablica 1 - Tehnički podaci ispitanih premaza

Oznaka	Vrsta	Veživo	Otvrdnjivač	Sadržaj suhe tvari (vol%)	HOS, g/l
OT	otapalni	epoksi	poliamid	54	465
VIT	Vodorazjedivi	epoksi	poliamin	46	60

Za istraživanja svojstva premaza kod sušenja pri temperaturi 5 °C, korišten je epoksidni premaz na bazi otapala OT koji otvrdnjava dodatkom niskotemperaturnog otvrdnjivača, jer se u praksi takav i koristi. Za analizu premaza pri višim temperaturama promatran je premaz OT otvrdnjen uz primjenu standardnog otvrdnjivača.

### 2.2. Priprema uzoraka

Za ispitivanje tvrdoće po Königu koristile su se staklene pločice dimenzija 100x75 mm na koje su kućnim aplikatorom BA45 pri sobnim uvjetima nanijeti ispitni premazi u debljini mokrog filma 225 µm.

Za SEM i EIS ispitivanja korištene su pločice od niskougljičnog čelika (W. Nr. 1.0347). Priprema uzoraka uključivala je pjeskarenje u kvaliteti Sa 2,5

sukladno normi HRN EN ISO 8501:1, izrezivanja na dimenzije 40 x 40 mm za SEM te Ø16 mm za EIS ispitivanja, odmašćivanja lakim benzinom, otprašivanja te nanošenja premaza bezračnim prskanjem pri sobnim uvjetima u debljini suhog filma od 100 µm.

### 2.3. Metode ispitivanja

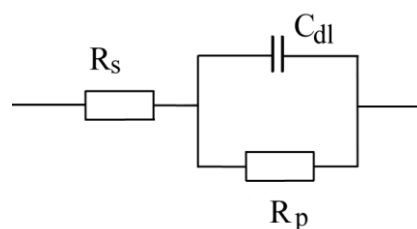
Mjerenje debljine suhog filma premaza na uzorcima prije ispitivanja provedeno je magnetskom metodom uređajem Quanax 1500, proizvođača Automation Köln, sukladno normi HRN EN ISO 2808.

Mjerenje tvrdoće njihovom po Königu provedeno je sukladno normi HRN EN ISO 1522 u Laboratoriju za fizikalna ispitivanja premaza tvrtke Chromos boje i lakovi d.d. u Zagrebu u cilju utvrđivanja utjecaja različitih temperatura sušenja na otvrdnjavanje filma.

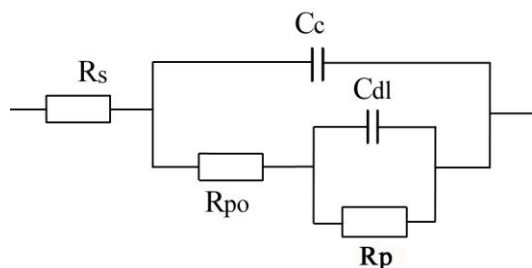
Homogenost i poroznost sloja premaza istraživana je pretražnim elektronskim mikroskopom proizvođača Tescan u Laboratoriju za materijalografiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Cilj istraživanja površine SEM-om je bio dobiti što više saznanja o svojstvima filma (homogenost i poroznost) premaza koji su sušeni na različitim temperaturama. Na uzorke je neposredno prije SEM ispitivanja napravljen urez pod kutom 45° kako bi bilo moguće pretražiti rezu površinu premaza.

Određivanje otpora premaza provedeno je elektrokemijskim impedancijskim mjerenjima u 3,5%-tnoj otopini NaCl otvorenoj prema okolnoj atmosferi na uređaju Potenciostat/galvanostat EG&PARC model 378 u laboratoriju tvrtke INA – Industrija nafte d.d. u Zagrebu. Mjerenja su provedena u standardnoj troelektrodnoj ćeliji u kojoj je premazani uzorak radna elektroda ispitne površine 1 cm<sup>2</sup>. Zasićena kalomel elektroda korištena je kao referentna elektroda, a za pomoćne su elektrode korišteni grafitni štapići. Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi za područje frekvencije od 500 kHz do 100 mHz te amplitudu promjene potencijala od 5 mV. Analiza podataka je odrađena u Solartron Z-View 2.2 programu.

Za opisivanje snimljenog EIS spektra premaza s jednom kapacitivnom petljom korišten je Randlesov ekvivalentni električni krug prikazan slikom 1 a [11, 12], dok je za spektar premaza s dvije kapacitivne petlje korišten električni ekvivalentni krug za porozni premaz prikazan slikom 1 b [11-13].



a) Randlesov krug



b) Krug za porozni premaz

$R_s$  – otpor elektrolita

$R_{po}$  – otpor pora

$R_p$  – polarizacijski otpor

$C_c$  – kapacitet sloja

$C_{dl}$  – kapacitet dvosloja

Slika 1 - Električni modeli

Postojanost premaza na djelovanje slane atmosfere određeno je ispitivanjem u slanoj komori proizvođača ASCOTT, model 5250, sukladno normi HRN ISO 9227 u laboratoriju tvrtke Chromos boje i lakovi d.d. u Zagrebu. Za ispitivanje je korištena 5%-tna vodena otopina NaCl koja se u vidu magle raspršivala na uzorke. Za vrijeme ispitivanja, temperatura ispitnog prostora je iznosila  $35 \pm 0,1$  °C. Za vrijeme ispitivanja uzorci su periodički kontrolirani uz bilješke i ocjenu kod pojave oštećenja, sukladno normi HRN EN ISO 4628.

### 3. REZULTATI

#### 3.1. Mjerenje debljine suhog filma premaza

Izmjerene vrijednosti debljine premaza na uzorcima pripremljenih za SEM i EIS ispitivanja prikazana su tablici 2.

Tablica 2 - Izmjerene debljine suhog filma premaza

Metoda	5 °C	DSF [ $\mu\text{m}$ ]	23 °C	DSF [ $\mu\text{m}$ ]	35 °C	DSF [ $\mu\text{m}$ ]
SEM	OT	135	OT	112	OT	130
	VIT	156	VIT	144	VIT	153
EIS	OT	184	OT	156	OT	167
	VIT	150	VIT	132	VIT	130

#### 3.2. Mjerenje tvrdoće po Königu

Rezultati mjerenja tvrdoće po Königu nakon 21 dan sušenja pri temperaturama 5, 23 i 35 °C dani su u tablici 3.

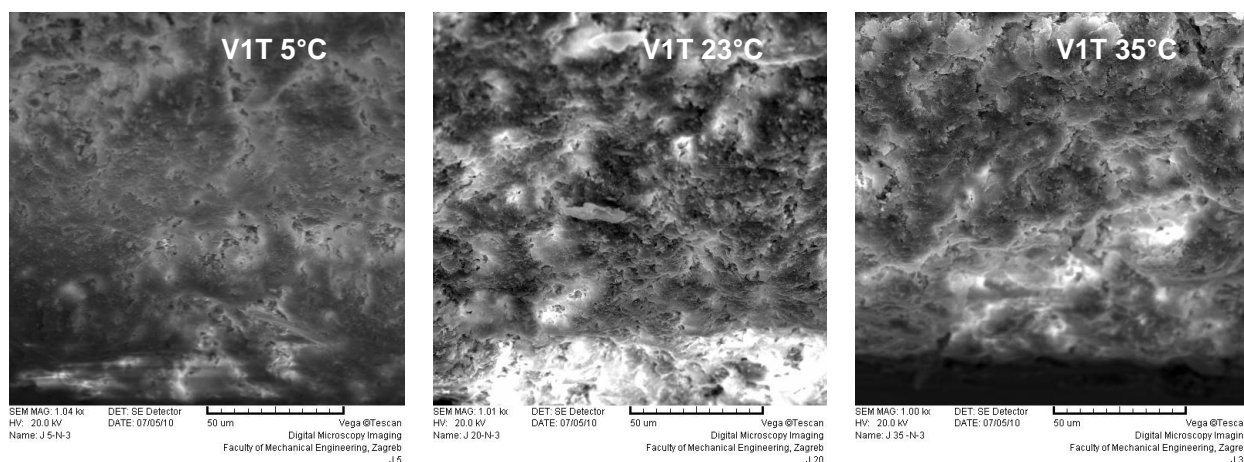
Tablica 3 - Rezultati mjerenja tvrdoće po Königu

Oznaka	Temperatura [°C]	Tvrdoća [s]
VIT	5	15,5
	23	42
	35	68,5

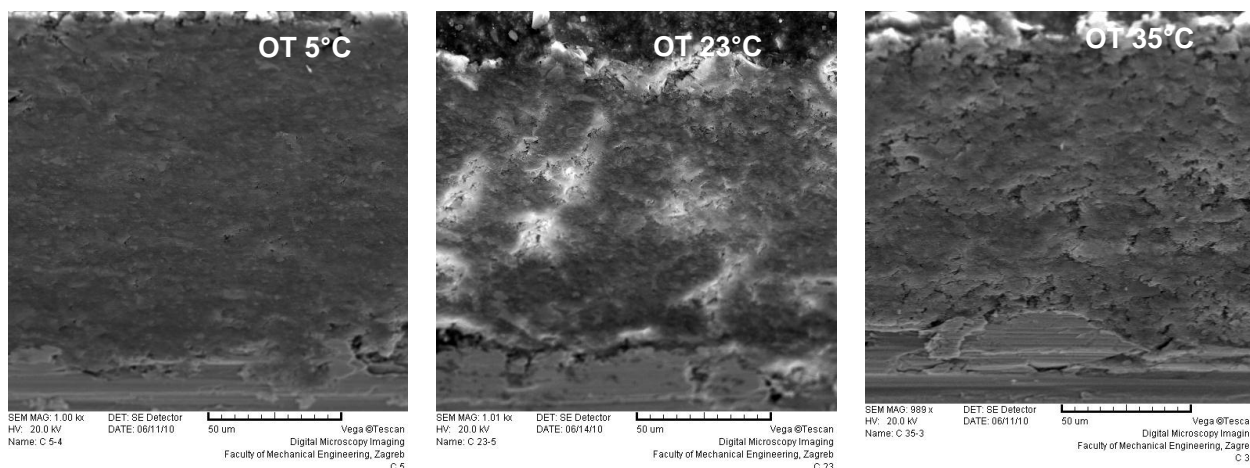
OT	5	33
	23	61
	35	70

#### 3.3. SEM analiza

Topografija istraživane površine premaza sušenih pri temperaturama 5, 23 i 35 °C na pretražnom elektronskom mikroskopu prikazana je slikama 2 i 3.



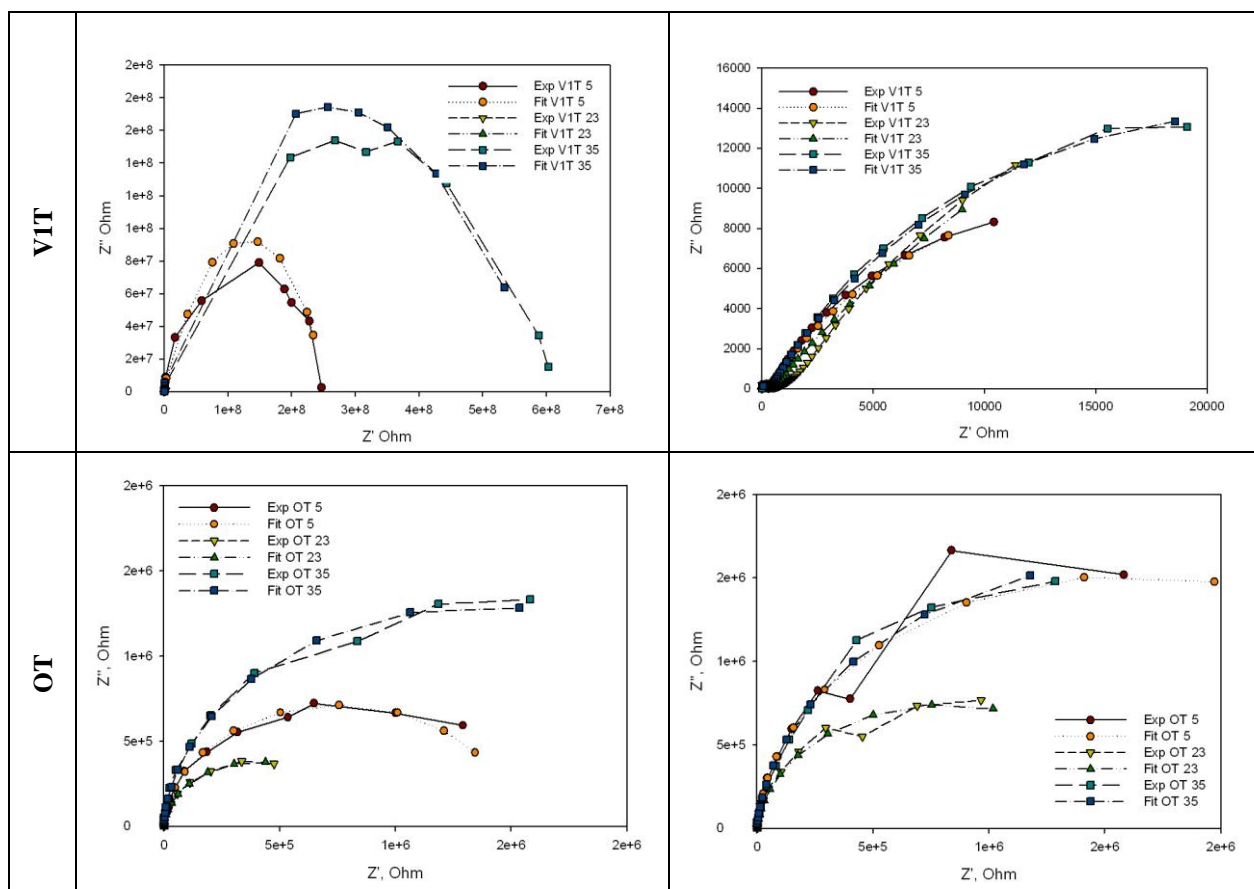
Slika 2 - SEM prikaz ispitnog premaza VIT



Slika 3 - SEM prikaz ispitnog premaza OT

### 3.4. EIS ispitivanje

Rezultati EIS ispitivanja premaza kod početnog i 500 satnog izlaganja 3,5%-tnoj otopini NaCl prikazani su grafički na slici 4. Spektri sa oznakom **Exp** označavaju eksperimentalne podatke, dok oznaka **Fit** označava podatke dobivene iz aproksimacijskog ekvivalentnog električnog modela. Izgled uzorka nakon provedenih EIS ispitivanja dani su slikom 5.



a) početno izlaganje

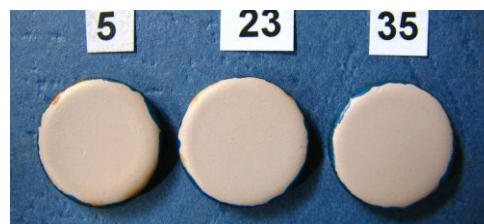
b) nakon 500 h

Slika 4 - Rezultati EIS ispitivanja premaza u 3,5%-tnoj otopini NaCl



Ispitani premaz VIT.

Na uzorku 5 je vidljiva pojava mjehura na premazu, dok je na uzorku 23 došlo do korozije.



Ispitani premaz OT.

Svi uzorci pokazuju jednaku postojanost.

Slika 5 - Prikaz uzoraka VIT i OT nakon EIS ispitivanja

### 3.5. Ispitivanje u slanoj komori

Ocjena korozijske postojanosti premaza u odnosu na mjehuravost, koroziju i prionjivost, nakon 500 sati ispitivanja u slanoj komori dana je tablicom 4. Mjehuravost i korozija premaza je određena sukladno normi HRN EN ISO 4826, dok je prionjivost premaza određena urezivanjem mrežice sukladno normi HRN EN ISO 2409.

Tablica 4 - Ocjena korozijske postojanosti premaza nakon ispitivanja u slanoj komori

T [°C]	Uzorak	DSF <sub>sred</sub> [μm]	Mjehuravost nakon			Ri	Prionjivost
			120 h	240 h	500 h		
5	VIT	132	0	0	0	0	0
	OT	125	0	0	0	0	1
23	VIT	103	0	D1S2	D2S2	1	1
	OT	108	0	0	D1S3	0	1
35	VIT	142	0	0	0	0	1
	OT	153	0	0	0	0	0

## 4. DISKUSIJA

Rezultati mjerenja tvrdoće premaza sušenih pri 5 i 23 °C pokazuju da premaz na bazi otapala ima znatno veću tvrdoću u odnosu na tvrdoću ispitivanog vodorazrjeđivog premaza. Kod sušenja pri temperaturi od 35 °C, ispitani premazi pokazuju slične vrijednosti izmjerene tvrdoće.

Rezultati SEM analize pokazuju da premaz na bazi otapala OT kod sušenja pri temperaturama 5 i 23 °C ima veću kompaktnost filma u odnosu na vodorazrjeđivi premaz VIT, a koja se očituje po jednoličnosti rezne površine te manjoj pojavi pora. Istraživanjem homogenosti sloja premaza OT i VIT sušenih pri temperaturi 35 °C, promatrana rezna površina premaza je podjednake svojstava.

Iz rezultata EIS ispitivanja otapalnog premaza OT kod početnog i 500 sati izlaganja 3,5%-tnoj otopini NaCl vidljivo je postojanje samo jedne kapacitivne petlje, što se može pripisati jako dobrim prijanjanjem premaza na osnovni metal [11] te dobrim barijernim svojstvima premaza [12]. Otpor premaza OT za sve temperature sušenja se neznatno mijenjao kroz vrijeme izlaganja slanoj otopini i iznosi približno  $10^6 \Omega$ . Kod vodorazrjeđivog premaza VIT je utvrđen značajan pad otpora premaza na vrijednosti približno  $10^4 \Omega$  nakon 500 sati izlaganja ispitnoj otopini. Snimljeni EIS spektar premaza VIT ima dvije kapacitivne petlje što ukazuje na poroznost premaza [14]. Vizualnim pregledom uzoraka nakon ispitivanja uočena je pojava

va mjehura na uzorku VIT koji je bio sušen pri 5 °C, dok je na uzorku sušenom pri 23 °C uočena korozija. Najboljim se pokazao uzorak sušen pri 35 °C, što potvrđuje dobivene EIS rezultate. Na ispitivanom OT premazu nisu uočena oštećenja.

Usporednim ispitivanjima u slanoj komori, dobio je utjecaj temperature sušenja na otpornost epoksidnih temeljnih premaza u morskoj atmosferi. Pri temperaturi sušenja od 23 °C došlo je do rane pojave mjehuranja površine vodorazrjeđivog premaza VIT, što ukazuje na slabiju postojanost u odnosu na ispitani otapalni premaz. Pri niskoj temperaturi sušenja od 5 °C, što je granična temperatura nanošenja vodorazrjeđivih premaza, vodorazrjeđivi premaz VIT je pokazao zadovoljavajuću zaštitu.

## 5. ZAKLJUČAK

U radu su provedena usporedna istraživanja utjecaja temperature sušenja na zaštitna svojstva otapalnog i vodorazrjeđivog premaza.

- Rezultati mjerenja tvrdoće epoksidnih premaza po Königu sušenih na 5 °C i 23 °C pokazuju da premaz na bazi otapala ima znatno veću tvrdoću u odnosu na ispitani vodorazrjeđivi premaz. Kod sušenja pri temperaturi 35 °C, izmjerena tvrdoća ispitanih premaza je podjednaka, što ukazuje na mogućnost primjene vodorazrjeđivih premaza za zaštitu konstrukcija u lakirnicama odnosno kod procesa s kontroliranim sušenjem premaza na

povišenim temperaturama, a gdje se do sada koristio otapalni premaz.

- Provedenim SEM istraživanjima utvrđeno je da pri temperaturama 5 °C i 23 °C otapalni premaz ima bolju homogenost u odnosu na ispitani vodorazrjediv premaz.
- Iz usporedne analize tvrdoće i homogenosti premaza kod različitih temperatura sušenja, uočeno je da premaz s većom tvrdoćom ima i bolju homogenost sloja. Utvrđena je korelacija rezultata ispitivanja.
- Provedenim EIS ispitivanjima utvrđeno je da premaz na bazi otapala OT pokazuje stabilnost prema djelovanju 3,5 %-tne otopine NaCl za sve tri temperature sušenja. Dokazano je kako viša temperatura sušenja znači i veću korozivnu otpornost vodorazrjedivog premaza.
- Rezultati ispitivanja premaza u slanoj komori ukazuju na postojanost vodorazrjedivog premaza na slanu maglu. Otapalni premaz OT se pokazao kao postojanijim pri sobnoj temperaturi sušenja.

#### LITERATURA

- [1] V. S. Sastri, E. Ghali, M. Elboudjaini: Corrosion Prevention and Protection, Practical Solutions, John Wiley & Sons, Ltd., 2007.
- [2] N. Rački-Weihnacht, Boje i lakovi-jučer, danas, sutra, Chromos boje i lakovi, Zagreb, 2004.
- [3] E. Almeida, S. Dulcinea, J. Uruchurtu: Corrosion performance of waterborne coatings for structural steel, Progress in organic coatings, 37 (1999), 131-140.
- [4] M. Aamodt: New water-borne products matching solvent-borne coatings in corrosion protection, Forum de la Connaissance- Paints and Protection Against Corrosion, Paris, 2000, 216-231.
- [5] V. Alar, I. Stojanović, I. Mihalic: Zaštita ugljičnog čelika vodorazrjedivim premazima, Zastita materijala, 52 (2011) 3, pp 201-207.
- [6] ASM handbook: Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection, ASM International, Ohio, SAD, 2003.
- [7] S. Cacic, C. Lacnjevac, M. Rajkovic, Lj. Raskovic, J. Stamenkovic: Reticulation of aqueous polyurethane systems, Zastita materijala, 52 (2011) 1, pp 43-49.
- [8] M. Aamodt: High performance water-borne coatings for heavy duty corrosion protection, NACE 2004 Offshore Coating Technology Symposium, Paper 04008, New Orleans, LA, SAD, 2004.
- [9] E. H. Colstee: Approaches to protecting steel with water-borne coatings, PCE, Vol. 2, No. 7, 1997.
- [10] I. Juraga, V. Alar, V. Šimunović, I. Stojanović: Comparison of properties of waterborne and solventborne coatings, conference proceedings Eurocorr 2008, Edingburgh, 2008.
- [11] J. R. Scully, D. C. Silverman, M. W. Kendig: Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation, ASTM Publication, Philadelphia, USA, 1993.
- [12] X. Liu, J. Xiong, Y. Lv, Y. Zuo: Study on corrosion electrochemical behavior of several different coating systems by EIS, Progress in Organic Coatings 64 (2009), 497-503.
- [13] S. Martinez: Elektrokemijska korozija materijala, Metode određivanja brzine korozije II dio, skripta, FKIT, Zagreb
- [14] L. Jianguo, G. Gaoping, Y. Chuanwei: EIS study of corrosion behaviour of organic coating/Dacromet composite systems, Electrochimica Acta 50 (2005), 3320-3332.

#### ABSTRACT

##### ANALYSIS OF THE PROTECTIVE PROPERTIES OF WATERBORNE COATINGS ON METALLIC SUBSTRATES

*Nowadays, the corrosion effect is one of the key factors from an economic, safety and ecological point of view, what has resulted in a growing interest in these issues and possible solutions for reducing the corrosion damage by applying an appropriate corrosion protection method. Most of currently used anticorrosive coatings are not environmentally friendly because of their solvent emissions in the air. There is need for substitutes which would at the same time provide good corrosion protection and be environmentally acceptable. One of the most important developments towards to a new and environmentally friendly anticorrosion paints are waterborne coatings which contain low volatile organic compound (VOC) and protect metals in different types of environments.*

*In this paper, corrosion protection properties of waterborne epoxy coatings in respect to solventborne coatings are determined using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Scanning Electron Microscope analysis (SEM), Salt Chamber Testing as well as Dry Film Thickness and Hardness Measurement. Test results and evaluation of corrosion protection properties of waterborne epoxy coatings show their good corrosion resistance potential and possibility of their application in metal industry. Tested solventborne epoxy coating showed superior protection properties.*

**Key words:** corrosion protection, waterborne coatings, drying temperature

Scientific papers

Paper received: 18.06.2012.