

NORDISK FORSKNING SINSTITUT FOR MALING OG TRYKFARVE

KORROSIONSSKYDD GENOM ORGANISKA BELÄGGNINGAR

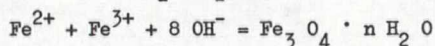
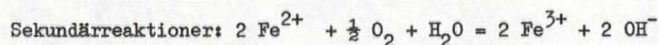
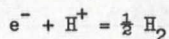
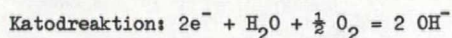
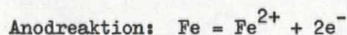
Ago Saarnak

Korrosionsskydd genom organiska beläggningarA. Saarnak, Nordiska Institutet för FärgforskningAllmänt

Korrosion är något, som vi alla kommer i kontakt med. Ordet "korrosion" i dess vidaste bemärkelse täcker ju all nedbrytning av material genom yttre inverkan (väder kemikalier etc). Föreliggande framställning kommer att begränsas till korrosion av metaller och då i synnerhet atmosfärisk korrosion av stål.

Korrosionen är en elektrokemisk process, som beror på uppkomsten av små lokalelement på en yta, s.k. anodiska och katodiska partier.

Reaktionsförloppet kan schematiskt anges på följande sätt:



Elektronerna alstras vid anoden och vandrar genom metallen till katoden, där de förbrukas. Ett villkor för korrosion är alltså att anoden och katoden står i elektriskt ledande förbindelse till varandra. Detta krav är ju alltid uppfyllt i praktiken. Ett annat villkor för korrosion är tillgång till syre och vatten, som det framgår av reaktionsformlerna. Slutligen måste lokalelementen stå i förbindelse med varandra via en vattenlösning, så att primärreaktionernas produkter kan komma i kontakt med varandra och utfällas som rost. Om inte reaktionsprodukterna borttransporteras avstannar reaktionen.

Det finns teoretiskt sätt fyra möjligheter att förhindra korrosion:

1. att förhindra kontakt mellan de anodiska och katodiska partierna
2. att förhindra intransport av vatten och syre
3. att passivera järnnytan, dvs så att den överdrages med ett skikt inaktiv tät förening (fosfatering etc)

4. att förhindra järnet att avge järnjoner (katodiskt skydd)

Organiska skikt kan aldrig helt förhindra diffusion av vatten och syre, men denna transport kan bli fördröjd. Punkt 2 kan alltså inte uppfyllas, men fördröjas. Då vattenpermeabilitet alltid föreligger kan inte heller punkt 1 uppfyllas eftersom vidhäftningskrafterna är för låga jämfört med vattnets adsorption och associationskrafter.

Punkterna 3 och 4 kan delvis uppfyllas med hjälp av optimalt formulerade organiska skikt. Man använder sig av speciella rostskyddsgrundfärger t.ex. blymönjefärg eller zinkrika färger.

Erfarenheter har visat att bästa korrosionsskyddet fås genom en kombination av två olika färgtyper. En grundfärg (primer) som ger:

vidhäftning
försegling (av ytan)
korrosionsmotstånd

och en täckfärg som ger:

dekorativ effekt
mekaniskt skydd
utomhusbeständighet
skydd mot biologiska angrepp

Täckfärgen ökar givetvis också korrosionsmotsåndet genom att fördröja diffusionen av syre och vatten.

I praktiken uppskjutes korrosionsangreppet alltså genom en kombination av passivering, förbehandling (fosfatering, kromatering etc) och användning av rostskyddsgrundfärger, samt strypning av vatten- och syretillförseln genom täta organiska skikt.

Spärrverkan av organiska skikt

För att en transport (diffusion) skall kunna ske krävs en drivande kraft eller termodynamiskt uttryckt en aktivitetskillnad, d.v.s. skillnad i partialtryck eller koncentration. Organiska material såsom färgskikt har tillräcklig vattenupptagning så att transport skall kunna ske och i teknologiska system som färgskikt på stål finns tillräckligt med möjligheter för att aktivitetskillnader skall uppkomma.

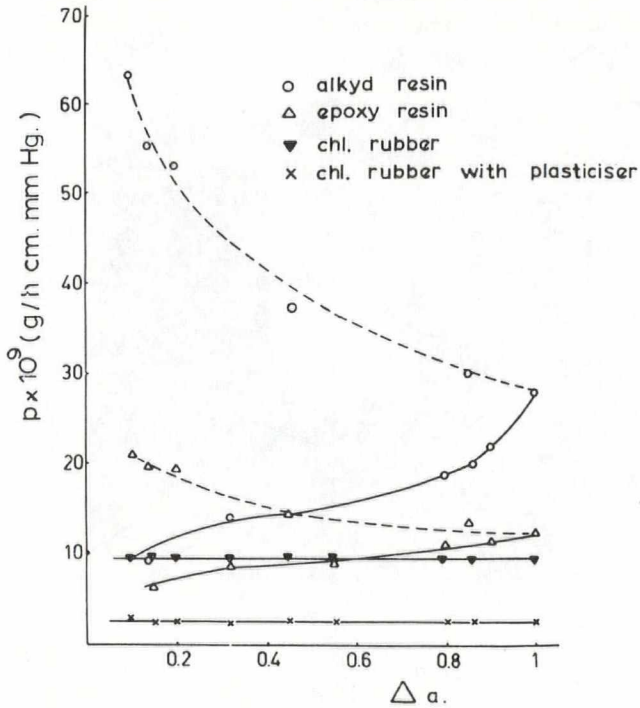
Man kan alltså utgå ifrån, att det är omöjligt att helt utestänga vatten och syre genom applicering av organiska skikt. Nedan skall nu närmare diskuteras följderna av detta på korrosionsskyddet.

Diffusion

Många forskare har studerat färgskiktets permeabilitet för vattenånga och det förekommer mycket varierande litteraturuppgifter om diffusions- och permeabilitetskonstanter. Denna något förvirrande bild har sina naturliga förklaringar.

Ett färgskiktets permeabilitet beror, förutom bindemedelstypen, på pigmenthalt och typ. Pigmentets inverkan är beroende av dess växelverkan med bindemedlet. Om bindemedlet har god vidhäftning till pigmentet minskas den tillgängliga transportvolymen och permeabiliteten sjunker lineärt med ökad pigmenthalt, så är t.ex. fallet med reaktiva pigment. Om pigmentet har dålig vidhäftning till bindemedlet kan vatten anlagras i gränsytan och genomsläppligheten ökar med ökad pigmenthalt. I alla händelser blir färgskiktet poröst och genomsläppligt för vatten både i gas- och vätskeform om den s.k. kritiska pigmentvolymkoncentrationen överskrids d.v.s. då bindemedlet inte räcker till för att fylla ut utrymmet mellan pigmentkornen.

Diffusionskonstanten är inte en konstant utan varierar med skiktets vattenhalt. Detta innebär att man får olika hastighetskonstanter beroende på vattenhalten i omgivande luft. Förhållandet har tydligt påvisats av Perera (1) se fig. 1.



Det är alltså viktigt att man vid bestämning av diffusionskonstanter använder sig av relevanta randbetingelser. Vid de standardiserade provningsmetoderna (ASTM, SIS etc.) har man vanligtvis 0% RF på ena sidan och 100% på andra sidan av skiktet. Om man använder diffusionskonstanten från en sådan bestämning generellt kan man få fel t.ex. med en faktor 6.

Färgfilmer är aldrig homogena och perfekta utan felställen och porer förekommer. Detta illustreras av följande svepelektronmikroskopbild av en klorokautschukfärg, förstoring 7000 gånger (fig. 2.)



Bilden är givetvis ett extremfall.

Undersökningar har visat att porigheten avtar exponentiellt med skiktjockleken i området 0 - 15 μm . Man får mindre antal porer vid samma skiktjocklek om lackeringen företas i flera steg. Vid 60 μm konstant skiktjocklek erhöles (2) för ett visst färgsystem.

med 1 skikt	3-5 porer
" 2 "	1 por
" 3 "	0 por

Diffusionskonstanterna kan alltså variera men man får vid normala skikt-tjocklek alltid igenom tillräcklig mängd vatten för att korrosion skall kunna ske. Hastighetsbestämmande blir däremot syrediffusionen. Vid en undersökning har man beräknat mängd syre och vatten, som kunde transporteras genom en 100 μm tjockt skikt under 1 år i mg/cm^2 (4).

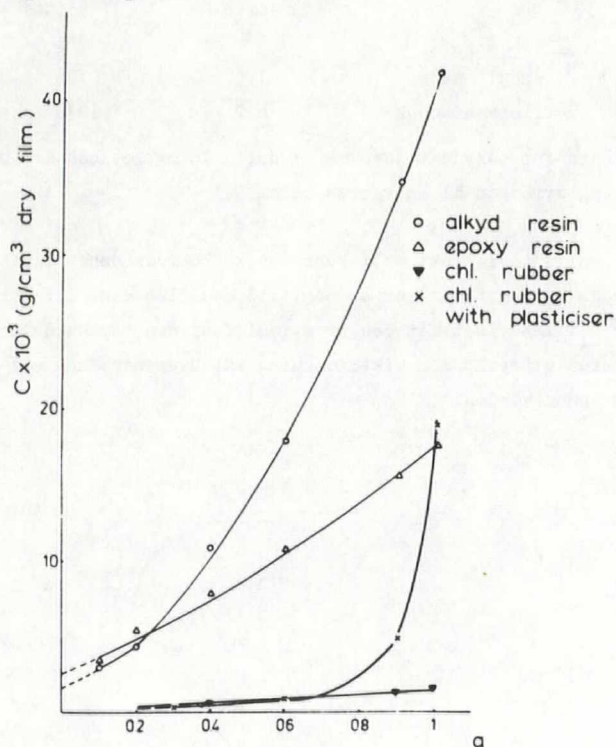
	syre	vatten
alkyd	3	750
epoxi	1.5	390
klorkautschuk	6.2	1270

Medelkorrosionen för oskyddat järn var i detta 70 mg/cm^2 och år. Då förbrukas 30 mg syre och 11 mg vatten på cm^2 .

Syrebristen skulle teoretiskt sett kunna sänka korrosionshastigheten till 1/10 medan vatten finns mer än nog. Vid modellstudier i fuktighets kammare har man visat att den ur syrediffusionen beräknade korrosionshastigheten uttryckt som viktminskning väl överensstämde med experimentellt funna värden.

Vattenupptagning

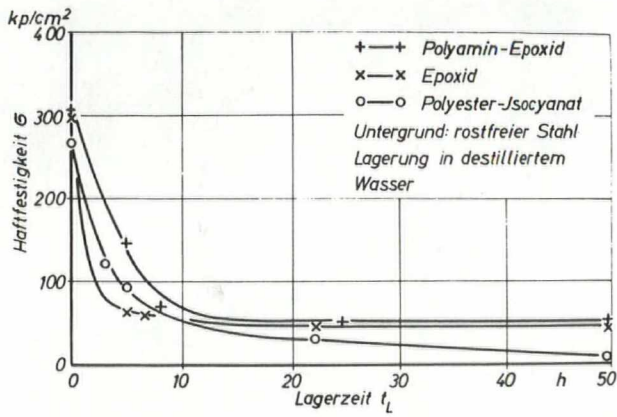
Organiska skiktets vattenångpermeabilitet är en följd av skiktets förmåga att ta upp vatten. Denna egenskap har i detalj studerats av Perera (1), som har påvisat samband mellan relativa fuktigheten och upptagen vattenmängd. Se fig. 3.



Vattenabsorptionen resulterar i två allvarliga biverkningar:

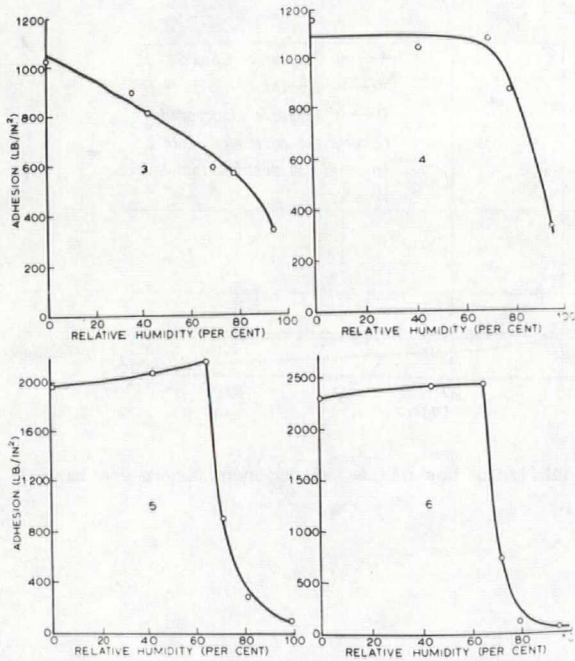
- a) vidhäftningsförlust
- b) svällning och blåsbildning

Färgskikts vidhäftning sjunker i allmänhet vid vattenpåverkan fig.4



visar nedgången i vidhäftning hos några tvåkomponentfärger som har lagrats i vatten (4).

Underlaget var i detta fallet rostfritt stål. Men även i fuktig luft kan vidhäftningen försämrats som det framgår av fig.5



3. polyvinylacetatemulsion
4. akrylat sampolymeremulsion
5. vinyltoluenalkyd
6. fet alkyd

vilken avbildar färgskikts vidhäftning som funktion av den relativa fuktigheten hos omgivande atmosfär. En kraftig nedgång kan noteras vid relativa fuktigheter över 70%. (5). Ett flertal forskare har funnit att nämnvärd korrosion inte uppträder under 70% rel fuktighet.

Då färgskikt upptar vatten minskas vidhäftningen och dessutom sväller skiktet. Vid en ogynnsam kombination kan spänningarna utlösas - man får en blåsa. Vidhäftningsförlusten och blåsbildningen beror på att vatten anlagras i gränsskiktet organiskt skikt/metallunderlag. Vattenansamling

i grännskiktet kan påskyndas av osmotiska fenomen.

Osmos

Osmotiskt tryck uppstår på grund av olikheter i koncentrationen av f.ex. saltjoner i vätskor åtskilda av ett semipermeabelt membran det vill säga ett membran, som släpper igenom lösningsmedlet men inte det upplösta ämnet. På grund av aktivitetsskillnader på ömse sidor av membranet kommer lösningsmedel att vandra igenom membranet tills skillnaderna utjämnats. Antingen utbildas ett jämviktstryck det s.k. osmotiska trycket eller så uppnås lika koncentration.

Färgskikt kan tjänstgöra som semipermeabla membraner (grovt sett är jondiffusionen $10^4 - 10^5$ gånger lägre än vattendiffusionen). Vatten är lösningsmedlet, som finnes i ren form på utsidan av färgfilmen - antingen som vätska eller som luftfuktighet.

Elektrolytlösningen fås av föroreningar på underlaget eller av vattenlösliga salter i färgingredienserna - det är viktigt med låga halter lösliga salter hos pigmenten.

Osmos är alltid skulden till blåsbildning t.ex. blåsor som exakt avbildar ett fingeravtryck, som följd av dålig rengöring av underlaget eller att blästermedlet har blivit förorenat och kvarlämnar vattenlösliga salter, etc. När korrosionen har börjat, bildas det tillräckligt med vattenlösliga korrosionsprodukter för att osmosen skall ta riktig fast och vatten transporteras in tills färgfilmen brister. Det osmotiska trycket kan bli avsevärt om skillanden i saltkoncentration är stor. Jämviktstrycket i systemet i havsvatten/destillerat vatten är t.ex. 380 kp/cm^2 ($37,4 \text{ N/mm}^2$).

Det gäller att förebygga vattentransport genom osmos. Man skall undvika vattenlösliga föroreningar både på underlaget och i färgingredienserna. Korrosion får inte starta, ty då bildas det mängder av lösliga korrosionsprodukter och processen går inte att stoppa.

Korrosionen förebygges med en aktiv grundfärg och vattentransporten hindras av en tät täckfärg. Om ingen korrosion förekommer och ingen osmos, betingad av andra föroreningar, stannar intransporten av vatten snabbt eftersom jämvikt uppnås. Detta är förstas ett önsketänkande.

Färssystem

Villkor för all diffusion är att det finns en drivande kraft - generellt uttryckt en aktivitetsskillnad (skillnad i partialtryck, koncentrationen etc). Vid en period av hög luftfuktighet kan vatten transporteras in genom ett färssystem och t.ex. adsorberas av underlaget tills jämvikt uppstår.

Sjunker luftfuktigheten kommer vatten att diffundera ut igen, eftersom aktiviteten i skiktet nu har blivit högst. Om man har ett system med diffusionstät täckfärg och mindre tät grundfärg kan man råka ut för att diffusionshastigheten ut blir för låg och kontakttiden vatten/underlag tillräckligt lång för att korrosion skall uppstå.

Hay och Shurr (6) har visat att även om en grundfärg och täckfärg båda är bra i och för sig så kan en kombination leda till dåligt resultat under ogynnsamma betingelser. För ett visst korrosionsskyddssystem fick de ett gott resultat vid de stora sjöarna och helt oväntat korrosion vid exponering i Florida. Närmare undersökning visade att ogynnsamt anpassade sorption/desorptionsegenskaper bar skulden.

Grundfärgen ensamt gav ett bättre korrosionsskydd än i kombination med täckfärgen. Likaledes fick man ett gott korrosionsskydd med det omvända systemet alltså täckfärg underst och grundfärgen som täckfärg.

Det gäller alltså att ha en grundfärg med goda korrosionsskyddsegenskaper, och en täckfärg som skyddar grundfärgen och hindrar vatten och syretransport, men respektive skikts vattenupptagning och vattenavgivning måste vara så anpassade att en onödig vattenanrikning undviks. Det bör observeras att diffusionshastigheten beror både på diffusionskonstanten och skiktjockleken.

Korrosionsskyddet

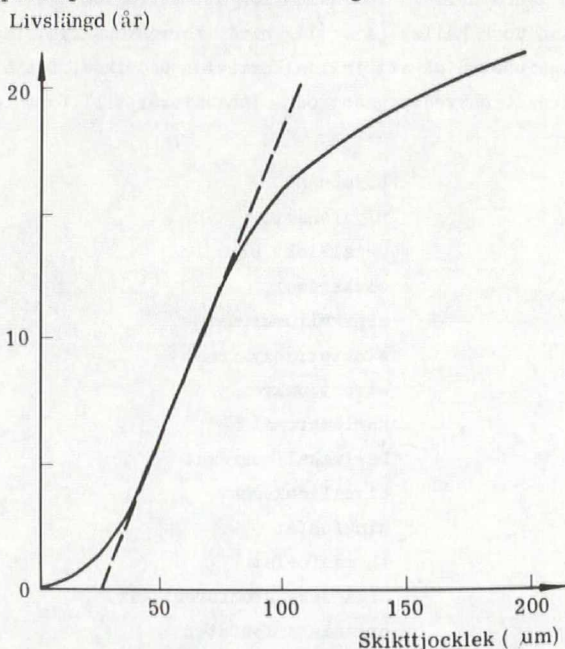
Som det framgår av det föregående diffunderar tillräckliga mängder vatten och syre in genom normala färgskikt för att korrosion skall uppstå. Intransporten kan dock hållas på en låg nivå. Korrosionsskyddsfärgen måste vara dimensionerad så att initialkorrosion undviks. Det står en mängd olika korrosionsskyddspigment och- inhibitorer till formulerarens förfogande.

blymönja
 blycyanamid
 metalliskt bly
 zinkkromat
 zinkkaliumkromat
 zinktetraoxykromat
 strontiumkromat
 bariumpigment
 bariumpigment
 baryumkaliumkromat
 blysilicokromat
 zinkfosfat
 thomasfosfat
 organiska kromföreningar
 organiska fosfater
 metalliskt zink
 etc.

Teorierna och verkningsättet hos dess är många och förvirrande. Majoriteten passiverar antagligen järnytan på ett eller annat sätt, (kromater och fosfater) eller oskadliggör de bildade järnjonerna genom komplexbildning och utfällning. Ett annat sätt är att inkomponera ett så alkaliskt pigment att katodreaktionen undertrycks (thomasfosfat). Metalliskt zink fungerar som offeranod och skyddar på samma sätt som en galvanisering.

De passiverande egenskaperna hos aktiva pigment bestäms av vattenlösligheten hos den aktiva jonen. Halten av denna skall vara tillräckligt hög för att ge skydd, men inte så hög att osmos inträder, vilket kan leda till motsatt effekt, d.v.s. blåsbildning etc.

Det resulterande korrosionsskyddet är starkt beroende av skiktjockleken. Svenska Korrosionsinstitutets långtidsexponeringar (7) har visat följande principiella livstidskurvor. fig. 6.



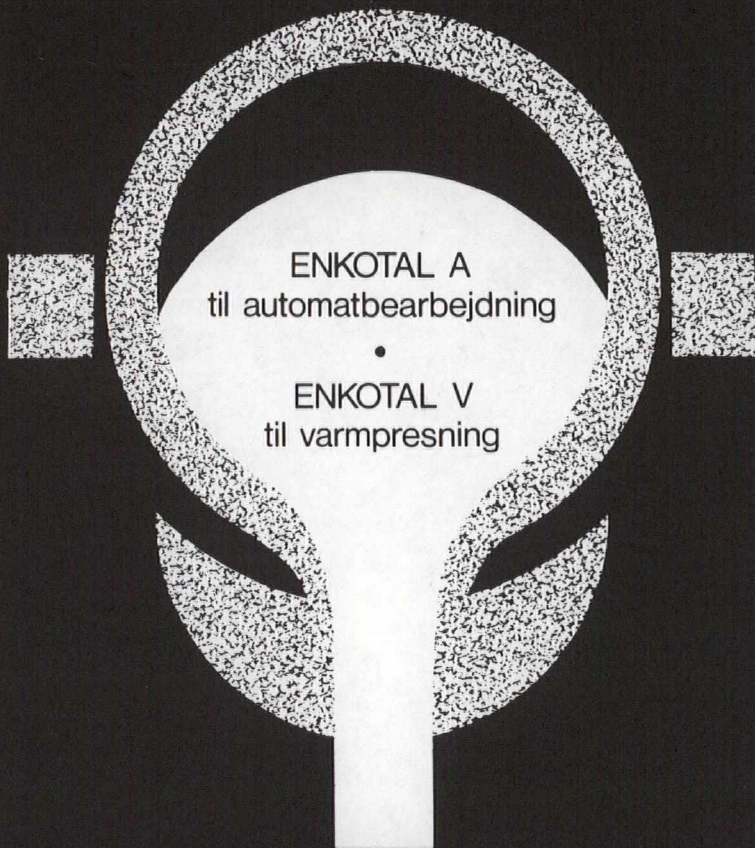
När man har formulerat ett funktionsdugligt färgsystem, har valt rätt aktivt pigment, bindemedel och andra ingredienser, har undvikit vattenlösliga substanser i möjligaste mån, har anpassat grundfärg och täckfärg till varandra, får man ett gott korrosionsskydd förutsatt att underlaget är rent och riktigt förbehandlat samt att appliceringen sker under gynnsamma förhållanden.

Det är inte så enkelt att åstadkomma ett optimalt korrosionsskydd genom organiska skyddsskikt.

Litteraturhänvisningar

- (1) Perera: JOCCA 54 (1971): 4, 313-333
- (2) van Oeteren: Der Farben Chemiker (1969): 3, 7-14
- (3) Guruviah: JOCCA 53 (1970): 8, 669-679
- (4) Menges: Mitteilungen DFBO (1970): 4, 66-67
- (5) Phillips: JOCCA 44(1961): 9, 575-587
- (6) Hays & Shurr: Journ. of Paint Techn. 43 (1971): 556, 63-72
- (7) Tengstrand & Korrosionsinstitutets slutrapport nr. 2 serie A. Trädgårdh

ingen afzinkning med ENKOTAL



ENKOTAL messing fra **NKTF**

AKTIESELSKABET NORDISKE KABEL- OG TRAADFABRIKER

LA COURS VEJ 7, 2000 KØBENHAVN F - TELEFON FA_{san} (01-32) 7000