

Prof. dr. sc. Ivan Juraga, Vinko Šimunović, dipl. ing., Ivan Stojanović, dipl. ing.
Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu
Zavod za zavarene konstrukcije, Katedra za zaštitu materijala

PRIMJENA INHIBITORA U ZAŠTITI OD KOROZIJE U BRODOGRADNJI

Sažetak

Često se u izvedbama konstrukcija, nalaze dijelovi konstrukcije koji su teško pristupačni ili čak potpuno nepristupačni za kvalitetnu i dugotrajnu zaštitu od korozije. Tada, jedno od mogućih tehničkih rješenja predstavlja primjena inhibitora korozije – tvari anorganskoga ili organskog porijekla koje u vrlo malim koncentracijama onemogućavaju korozijske procese. Prema načinu djelovanja, inhibitori mogu biti anodni, katodni i mješoviti, ovisno o tome koče li ionizaciju metala (anodnu reakciju), depolarizaciju (katodnu reakciju) ili oba ta procesa. Posebnu skupinu tvore hlapivi inhibitori korozije (VCI) koji štite metale od atmosferske korozije. Inhibitori se široko primjenjuju pri konzervaciji različitih proizvoda, često se koriste u zaštiti termoenergetskih, petrokemijskih i sličnih postrojenja. U zaštiti od korozije u brodogradnji ne nalaze svoju primjenu u dovoljnoj mjeri. U radu je prikazan mehanizam djelovanja inhibitora korozije, opisane su pojedine vrste inhibitora te navedena područja upotrebe. Posebno je obrađeno područje uporabe hlapivih inhibitora korozije za zaštitu različitih dijelova brodskih konstrukcija, primjerice, kao što su potpuno nepristupačna mjesta za zaštitu od korozije, poput kobilice, lista kormila iznutra, bokoštitnika i sl. Navedeni su i primjeri zaštite ostalih dijelova brodskih konstrukcija, poput električnih kontakata i električne brodske opreme.

Ključne riječi: zaštita od korozije, inhibitori korozije, primjena u brodogradnji

APPLICABILITY OF INHIBITORS IN CORROSION PROTECTION IN SHIPBUILDING

Summary

Often in realization of structures, there are parts which are hard to approach or even completely inapproachable for quality and long lasting corrosion protection. In such case, one of the technical solutions possible is application of inhibitors – organic or inorganic substances which prevent corrosion processes in very small concentration. Based on their activity, inhibitors can be anodic, cathodic and combined depending on whether they inhibit metal ionization (anodic reaction), depolarization (cathodic reaction) or both of the mentioned processes. A special category of inhibitors are vapor corrosion inhibitors (VCI) which protect metals from atmospheric corrosion. Inhibitors have a wide applicability in conservation of different products and they are often used in protection of equipment in thermal, petrochemical and similar industries. They are not being used enough for corrosion protection in shipbuilding. Mechanism of inhibitor functioning, types of inhibitors and inhibitor application range are presented in this article. Specially, range of application of vapor corrosion inhibitors in corrosion protection of different parts of ship structure has been considered, for example, inapproachable parts such as keel, rudder blade, rubbing strip and etc. Other examples of corrosion protection of ship elements, such as electric contacts and electric ship equipment are presented in the article as well.

Key words: corrosion protection, inhibitors, application in shipbuilding

UVOD

Konstruktivski materijali u obliku bilo kakvih tvorevina podložni su nenamjernim štetnim promjenama, tj. pojavama i procesima koji smanjuju njihovu uporabnu vrijednost. Te promjene zahvaćaju konstruktivske materijale od trenutka njihova dobivanja pa sve do otpreme na otpad ili na recikliranje, tj. u sirovu obliku, odnosno u obliku poluproizvoda, proizvoda ili dijela tehničkog sustava tijekom prerade, obrade, skladištenja, prijevoza, montaže, primjene, zastoja i popravka. Mnoge od tih pojava i procesa zbivaju se pri dodiru konstruktivskog materijala s nekim fluidnim medijem (sredinom, okolinom), tj. s plinom ili kapljevinom. Najrašireniji je štetni proces ove vrste **korozija** koja kemijskim međudjelovanjem materijala i medija razara materijal pretvarajući ga u drugu tvar, pri čemu se najčešće nepoželjno mijenja i sastav medija [1]. Takvo oštećivanje konstruktivskih materijala nastoji se usporiti ili spriječiti postupcima zaštite materijala od kojih je jedna metoda primjena inhibitora korozije.

Inhibitori korozije se definiraju kao tvari anorganskoga ili organskoga porijekla koje u vrlo malim koncentracijama smanjuju brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih vrijednosti. Prema načinu djelovanja, inhibitori se dijele na anodne, katodne i miješane (anodno-katodne), prema tome koče li ionizaciju metala (anodnu reakciju), redukciju oksidansa (katodnu reakciju) ili oba ta procesa.

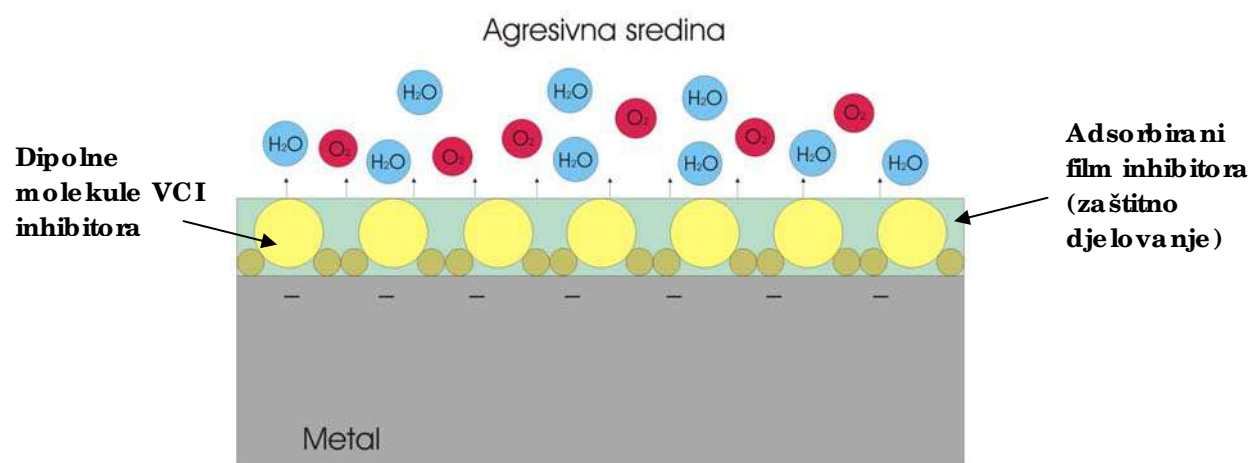
PODJELA INHIBITORA

Anodni inhibitori sprječavaju ionizaciju metala. Najvažniji su anodni inhibitori pasivatori, tj. topljive soli oksidativnih aniona, kakvi su kromati, CrO_4^{2-} , nitriti, NO_2^- , molibdati, MoO_4^{2-} , volframati, WO_4^{2-} i vanadati, VO_3^- koji u otopinama s pH 5-9 prevode Fe, Ni, Co i njihove legure u pasivno stanje (snažno kočenje procesa korozije = spora korozija). Takvi se inhibitori često nazivaju "opasnima" jer uz nedovoljnu koncentraciju ne pasiviraju čitavu metalnu površinu, osjetno smanjujući anodnu i povećavajući katodnu ploštinu, što izaziva jamičastu koroziju. Osim pasivatora, među anodne inhibitore ubrajaju se i tzv. taložni inhibitori koji s ionima konstruktivskog metala, nastalima na lokalnim anodama, daju slojeve netopljivih korozivskih produkata. Među tim se inhibitorima ističe vodeno staklo (Na-silikat) koje na anodama tvori sloj silikagela i metalnog silikata [1].

Katodni inhibitori izravno koče katodnu reakciju (redukciju vodika ili kisika) ili djeluju kao taložni inhibitori, tvoreći na lokalnim katodama netopljive produkte. Pri dekapiranju i kiselinskom čišćenju postrojenja i uređaja često se rabe inhibitori koji povećavaju prenapon redukcije H^+ i izlučivanja vodika (npr., spojevi As, Sb, Sn, Bi, itd.). U slabo kiselim, neutralnim i lužnatim otopinama u kojima je katodna reakcija korozivskog procesa redukcija kisika apsorbiranog iz zraka (redukcija kisika), rabe se katodni taložni inhibitori [1]. Takvo djelovanje imaju cinkove i kalcijeve soli. Za razliku od anodnih, katodni inhibitori dodani u bilo kojoj količini smanjuju brzinu korozije i nisu opasni.

Mješoviti inhibitori imaju dvostruko djelovanje, i anodno i katodno (uspoređavaju anodnu i katodnu reakciju). To su najčešće organski spojevi koji se adsorbiraju na metalnu površinu, tvoreći spojeve u obliku zaštitnih monomolekulskih filmova, pa se često nazivaju i adsorpcijski inhibitori. Najpoznatiji su želatina, agar-agar, škrob, tanin, K-glukonat. U ovu skupinu inhibitora spadaju i derivati acetilena, soli organskih kiselina, spojevi s dušikom (amini) i njihove soli (nitriti), spojevi sa sumporom, tioalkoholi (merkaptani), sulfidi.

Hlapivi inhibitori korozije (VCI, engl. volatile corrosion inhibitor) čine posebnu skupinu inhibitora koji štite metale od atmosferske korozije. To su organske tvari u čvrstom stanju koje imaju dovoljno visok tlak para da bi sublimacijom (izravno isparavanje čvrste faze) učinile nekorozivnim okolni zrak ili neki drugi plin. Rabe se u obliku praha ili se njihovom alkoholnom otopinom natapaju papiri, odnosno spužvaste tvari (najčešće spužvasti poliplasti). Isparavanjem, VCI-i putuju prema svim dijelovima metalne površine te je pokrivaju. Pri dodiru s metalnom površinom, para VCI-ja se kondenzira u tanki monomolekularni film koji putem ionskog djelovanja štiti metal (slika 1.). Te molekule organskih inhibitora korozije su dipolne, tako da se pozitivni dio molekule veže za površinu (-), a negativni dio je okrenut prema mediju i on je hidrofoban, odnosno odbija vodu i kisik te izolira predmet od njegove okoline. Nastali film se dalje održava i nadomješta daljnjom kondenzacijom pare. VCI-i se, npr. stavljaju u zaštitne omote za skladišno ili transportno konzerviranje metalnih predmeta. Para inhibitora se unutar takva omota otapa u filmu vlage, odnosno kondenzatu koji nastaje na površini konzerviranog predmeta i štiti predmet od korozije.



Slika 1. Mehanizam djelovanja hlapivog inhibitora korozije

Svojstva VCI-ja [2]:

- *Visoka otpornost adsorbiranoga zaštitnog sloja na koroziju.*
Organski spojevi velike molekularne težine, koji snažno prijanjaju uz metalne površine, stvaraju zaštitni sloj koji štiti metal od uzročnika korozije (atmosfera, H_2S , kiseline, lužine, soli, itd.).
Upijajući zaštitni sloj fizički štiti metalnu površinu i sprječava dodir fluida i metala. Usto zaštitni sloj inhibitora priječi ione da migriraju s površine metala u otopinu. Zaštitni sloj se zadržava i štiti kod niskih pH-vrijednosti.
- *Dobra otpornost na temperaturu*
Svi inhibitori korozije pokazuju dobru toplinsku stabilnost pri temperaturama do 300 °C. Neki organski spojevi pri tim temperaturama neće imati dobra svojstva inhibicije, ali ih je potrebno staviti u područje visokih temperatura da bi inhibitor dospio do mjesta hlađenja i kondenziranja tijekom tehnološkog procesa i tada djelovao zaštitno.

Praktična primjena hlapivih inhibitora korozije u obliku praha poznata je još iz 19. stoljeća iz Švedske, gdje su kamfor koristili za zaštitu oružja. Kasnije su korišteni prahovi organskoga i anorganskog nitrita, a danas su to uglavnom organske soli [3].

DJELOTVORNOST INHIBITORA

Uspješnost inhibicije izražava se faktorom usporenja (retardacije) f_u definiranim kao

$$f_u = \frac{(v_{kor})_{ni}}{(v_{kor})_i}$$

odnosno stupnjem inhibicije η_i jednakim

$$\eta_i = \frac{(v_{kor})_{ni} - (v_{kor})_i}{(v_{kor})_{ni}} \cdot 100\%$$

gdje je $(v_{kor})_{ni}$ brzina korozije u neinhibiranom mediju, a $(v_{kor})_i$ brzina korozije u inhibiranom mediju [1]. Iz ekonomskih razloga je vrlo važno da inhibitori djeluju već u niskim koncentracijama. Obično se traži da η_i bude 80-98%, što odgovara f_u između 5 i 50, tj. inhibitor toliko puta usporava proces korozije [4]. Optimalno područje koncentracije inhibitora ovisi o mnogim čimbenicima, među kojima treba spomenuti vrstu metala, sastav i koncentraciju elektrolita, njegovu pH-vrijednost i temperaturu kao i vrstu inhibitora [4].

Vrlo je raširena primjena inhibitorskih smjesa jer dva, pa i više inhibitora u smjesi često djeluju sinergijski. **Sinergizam** je pojava povećanja stupnja inhibicije (usporenja brzine korozije) miješanjem inhibitora [1]. Postiže se jači zaštitni učinak koji bi se postigao odvojenom uporabom pojedinog inhibitora uz jednaku zbirnu koncentraciju.

PRIMJENA INHIBITORA KOROZIJE U GOSPODARSTVU

Primjena inhibitora se afirmirala na mnogim tehničkim područjima, gdje se druge metode zaštite od korozije (npr., prevlačenje) nisu pokazale uspješnim. Oni se koriste u sustavima za grijanje i hlađenje, u parnim kotlovima, pri dobivanju i preradi nafte i plina, u kemijskoj industriji, pri hlađenju i podmazivanju tijekom obrade rezanjem, pri kiselinskom nagrivanju metalnih predmeta, za zaštitu čelične armature u betonu itd., čime se postižu značajne uštede i omogućuje kvalitetniji rad. Inhibitori služe i za sprječavanje pukotina zbog napetostne korozije, vodikove bolesti metala i koruzijskog umora, a naročito su prikladni za zaštitu od korozije unutrašnjosti cijevi (slika 2.) i drugih šupljih predmeta [4] u vrijeme njihova rada ili skladištenja.



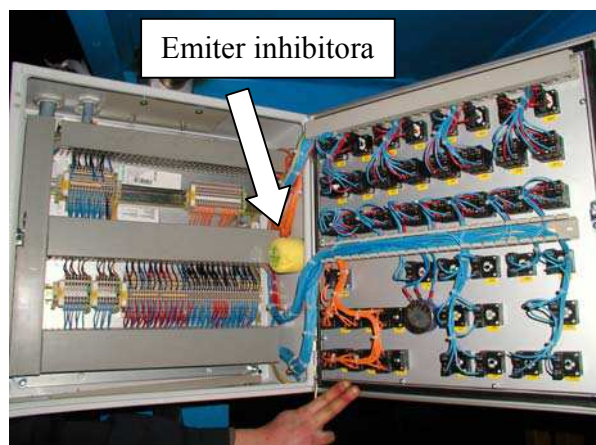
Slika 2. Privremena zaštita unutrašnjosti cijevi praškastim inhibitorima korozije

Zaštita rafinerija i kemijskih postrojenja

Prema raznim analizama, troškovi korozije u rafinerijama procjenjuju se na 0,50 USD po barelu prerađene sirove nafte. U slučaju primjene optimalnih mjera mogu se ostvariti značajne uštede i smanjiti troškovi rafinerije, nastali zbog korozije. Prema dostupnim podacima, samo u SAD-u procijenjena je šteta na više od 100 milijuna USD na godinu [2]. Hlapivi inhibitori mogu smanjiti koroziju na vrlo nizak stupanj koncentracije u različitim korozivskim sredinama, ako su odgovarajućeg sastava i pravilno nanoseni.

Zaštita električkih sklopova i upravljačkih kutija

Hlapivi inhibitori korozije uspješno štite električne i elektronske komponente tijekom proizvodnje, montaže, skladištenja, transporta i primjene. Štite važne komponente u rasklopnim i osiguračkim kutijama, komunikacijskim i pomorskim uređajima, radio i računalnim uređajima, električkim upravljačkim sklopovima, tiskanim pločama, kontaktima, motorima i generatorima [2]. Osnovna prednost primjene inhibitora pred drugim metodama zaštite je vrlo jednostavna montaža, konstantnost električnih i mehaničkih svojstava, te samoobnavljanje zaštitnog djelovanja tijekom eksploatacije ili mirovanja navedenih elemenata. Na slici 3. su prikazane različite metode primjene inhibitora za zaštitu električkih sklopova i kontakata.



Slika 3.a Primjena inhibitora za zaštitu električkih sklopova u upravljačkom ormariću stroja za zavarivanje I-profila



Slika 3.b Primjena inhibitora za zaštitu električnih kontakata [5]

Zaštita kotlova, izmjenjivača topline, kondenzatora, spremnika, turbina

Inhibicija je osobito prikladna za zaštitu postrojenja s potpuno kružnim tokom elektrolita, ali se često isplati i u postrojenjima s djelomično kružnim, a katkad i protočnim tokom. U zatvorenom se sustavu inhibitor, kao negativni katalizator, ne troši [1].

Tako se određene vrste inhibitora mogu dodati vodi pri hidrostatskoj probi kondenzatora, izmjenjivača ili kotlova. Inhibitori djeluju zaštitno i pri 100-postotnoj relativnoj vlažnosti, pa je oprema zaštićena i pri najnepovoljnijim uvjetima. Također, inhibitori se mogu primijeniti i prilikom obustave pogona, jer nije potrebno sušiti unutrašnjost opreme, a pogon je spreman za pokretanje u rad u svakom trenutku.

Zaštita u preradi metala

Prerada tehničkih kovina od ingota do žice, lima ili cijevi traži primjenu velikog broja tehnoloških tekućina i maziva tijekom različitih vrsta tehnološke obrade. Uporabom tehnoloških tekućina u svim fazama postižu se odlična svojstva površine, brzine proizvodnje i produžuje se vijek alata za obradu. Tek obrađeni elementi su izloženi koroziji i kao takvi trebali bi se nakon obrade odmah zaštititi. Primjenom isparljivih inhibitora u tehnološkim tekućinama sprječava se korozija obrađenog elementa i troškovi naknadne obrade čišćenja korozijskih produkata s površine prije njegove daljnje obrade ili ugradnje. Slikom 4. prikazani su uzorci nakon ispitivanja u slanoj komori, prema normi DIN 50021 SS, koji su obrađivani uz primjenu rashladnog sredstva sa i bez inhibitora, na kojoj se može vidjeti učinkovitost inhibitora na korozijsku postojanost materijala odnosno zaštitno djelovanje nastalog monomolekularnog filma i nakon obrade.



Slika 4.a Uzorci tokareni dodatkom rashladnog sredstva bez inhibitora (nakon 48 h ispitivanja u slanoj magli)



Slika 4.b Uzorci tokareni dodatkom rashladnog sredstva s inhibitorom (nakon 48 h ispitivanja u slanoj magli)

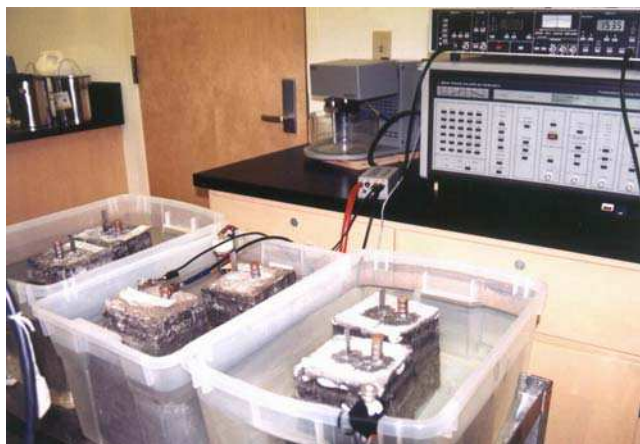
Nadalje, primjenom hlapivih inhibitora korozije nije potrebno uljenje hladno i toplo valjanih limova, ploča i cijevi, već se takvi proizvodi poprskaju ili zapraše hlapivim inhibitorima korozije, koji na površini stvaraju monomolekularni film što štiti obrađene elemente od korozivnog djelovanja okoline. Inhibitori isparavaju i ispunjavaju prostor u koji bi mogao prodrijeti korozivni medij. Oni štite sve vrste čelika, uključujući pokositrene limove, pocinčane i aluminizirane proizvode, prekrivaju korozijske produkte na površini metala i sprječavaju daljnje širenje korozije.

Zaštita u graditeljstvu

Trajnost i upotrebljivost konstrukcija od armiranog betona izloženih korozijskom okolišu uvelike je smanjena, pa čak i do te mjere da je ugrožena sigurnost konstrukcije. Armaturna mreža se proizvodi od čelika koji je sklon koroziji u atmosferi te ga je, na neki način, potrebno zaštititi. Migrirajući inhibitori korozije (MCI - Migration Corrosion Inhibitors), kao sredstva za zaštitu armature od korozije, pripadaju najnovijoj tehnologiji zaštite. Migrirajući inhibitori korozije se dodaju mješavini betona tijekom gradnje novih i za vrijeme procesa sanacije starih konstrukcija, pri čemu MCI migrira kroz beton do čelične armaturne mreže. Veže se za armaturu i čeličnu mrežu, stvarajući tanak zaštitni sloj MCI-ja koji sprječava kemijsku reakciju između okoliša i čelika u strukturi betona, a tako i daljnju koroziju (slika 5.).



Slika 5.a Primjena migrirajućih inhibitora u graditeljstvu [5]



Slika 5.b Ispitivanje djelovanja MCI inhibitora na korozijsku postojanost armature u betonu, Laboratorij za koroziju, CSUN Kalifornija, SAD

Inhibitori u graditeljstvu se primjenjuju i za zaštitu unutrašnjosti čeličnih građevinskih konstrukcija kao što su to mosne konstrukcije, čelične konstrukcije za industrijske zgrade, spomenici kulture i sl. Jedna takva konstrukcija je skulptura "Pramac broda" (slika 6.) postavljena u Rijeci s namjenom da uvijek podsjeća Riječane na značenje brodogradnje u tom gradu. Konstrukcija skulpture je uzak, skučen prostor kojeg je teško bilo iznutra zaštititi premazima, zbog čega su inhibitori i tu našli svoju primjenu.



Slika 6.a Unutarnja struktura skulpture u fazi zavarivanja, prije zatvaranja vanjskom oplatom [6]



Slika 6.b Skulptura "Pramac broda" – spomenik u Rijeci [6]

Zaštita oružja i opreme u Hrvatskoj vojsci

Oružje i vojnu opremu koja se kraće ili duže vrijeme nalazi izvan uporabe potrebno je štiti. Unatrag nekoliko godina, privremena zaštita se izvodila konzervacijom. Konzervacija obuhvaća pripremu (čišćenje i sušenje), nanošenje zaštitnog sredstva, obradu sredine u kojoj se sredstvo čuva i skladištenje. Prije uporabe oružja i opreme, potrebno je dekonzervirati odnosno odstraniti zaštitna sredstva i prirediti opremu za uporabu.

Primjenom hlapivih inhibitora korozije kod skladištenja oružja i opreme izbjegava se dugotrajan postupak konzervacije i naknadne dekonzervacije prije uporabe.

Pješačko oružje se očisti i zapakira u vrećice u koje su u postupku proizvodnje impregnirani hlapivi inhibitori korozije (slika 7.a). Oni isparavaju i popunjavaju prostor u vrećici i na taj način čine okoliš nekorozivnim. Tako zapakirano oružje skladišti se u sanducima u koje se dodatno postavljaju emiteri koji u slučaju oštećenja vrećica štite opremu od korozije. U slučaju ratne ugroze, oružje se vadi iz vrećica i trenutačno je spremno za uporabu. Kompleksi u kojima se skladišti oružje i oprema često se nalaze pod zemljom ili i šumama, gdje je temperatura i relativna vlažnost izrazito nepogodna. Radi toga je zaštita od korozije nužna kako bi se osigurala funkcionalnost opreme i izbjegli troškovi popravaka.

Zaštita od korozije inhibitorima u vojsci sve je učestalija i danas se primjenjuje za dugoročnu konzervaciju pješačkoga i topničkog oružja, oklopnih vozila, pričuvnih motora za oklopna vozila te zaštitu borbenih letjelica (slika 7.b) i plovila [2].



Slika 7.a Primjena inhibitora korozije za zaštitu pješačkog naoružanja [5]



Slika 7.b Primjena inhibitora korozije za zaštitu borbenih letjelica [5]

PRIMJENA HLAPIVIH INHIBITORA KOROZIJE U BRODOGRADNJI

Brod je složena konstrukcija koja je izložena vrlo agresivnom morskom okolišu. Kako se radi o konstrukciji koja mora podnijeti velika i promjenjiva opterećenja, dijelovi konstrukcije su izvedeni od brojnih rebrenica, ukruta i ojačanja. Tako izvedene dijelove konstrukcije je teško uvijek kvalitetno pripremiti i zaštititi premazima. No u tim slučajevima primjenu sve češće nalaze inhibitori korozije koji se danas sve više koriste i u brodogradnji. Zbog svojega specifičnog djelovanja, jednolikog ispunjavanja prostora i stvaranja zaštitnog filma na površini metala, čime se sprječava dodir s okolinom i medijem, inhibitori nalaze svoju primjenu za zaštitu nepristupačnih mjesta brodskih konstrukcija kao što su, npr. kobilica, list kormila iznutra, rog kormila, bokoštiti, a isto tako mogu se primijeniti za zaštitu cjevovoda, brodske opreme, električnih kontakata itd. Inhibitori hlape i adsorbiraju se na svim površinama metala, pri čemu se inhibirani sloj kontinuirano obnavlja, tako da nije potrebna regeneracija zaštitnog sustava u vrijeme njegove trajnosti.

Prednosti primjene VCI inhibitora:

- stvaranje monomolekularnoga inhibirajućeg sloja koji štiti i nedostupne površine;
- ukoliko je VCI-sloj poremećen mehanički ili otvaranjem zatvorenog prostora, sloj se kontinuirano obnavlja hlapljenjem;
- potrebna je mala ili nikakva priprema površine;
- sprječava daljnju koroziju obojenih površina;
- jednostavan za primjenu;
- VCI-sloj nije potrebno ukloniti prije obrade ili upotrebe;
- ukoliko je potrebno, lako se uklanja ispuhivanjem ili ispiranjem;
- VCI-sloj ne utječe negativno na rad mehaničkih komponenti;
- ne sadrže silikone, fosfate, nitrite ni teške metale.

Zaštita zatvorenih suhih prostora

Zatvoreni prostori na brodu izloženi su agresivnom djelovanju atmosfere koja sadrži visok udio klorida zbog blizine mora, visoku relativnu vlažnost i učestale promjene temperatura, što pridonosi jakoj koroziji brodskog trupa. U tim uvjetima, loše izvedena zaštita premazima zbog nepristupačnosti ne ispunjava zahtjeve potrebne trajnosti te je primjena inhibitora korozije odgovarajuće rješenje za zaštitu takvih prostora od korozije. Hlapivi inhibitori korozije u obliku praha, stavljeni u zatvoreni prostor, hlapu i šire se molekulama ulazeći u sve otvore, pore i šupljine metalne opreme. Proces inhibicije počinje kada pare dođu do površine metala i adsorbiraju se, stvarajući tanki zaštitni film. U prisutnosti i minimalnih količina vlage, molekule inhibitora se otapaju i odmah počinje jaka ionska aktivnost. Rezultat ove disocijacije je stvaranje monomolekularnog sloja koji onemogućuje izravni kontakt uzročnika korozije s metalom. Praškasti inhibitori korozije se nanose zapašivanjem, zamagljivanjem ili posipanjem. Nakon primjene, prostori koji se štite, na prikladan način se zatvore, kako prah ne bi hlapio u okoliš. Zamagljivanje se postiže uporabom niskotlačnoga zračnog crijeva, a također se mogu koristiti konvencionalni sustavi za pjeskarenje. Doziranje, odnosno količina inhibitora za zaštitu od korozije, ovisi o veličini prostora koji se štiti, uvjetima koji vladaju u prostoru i projektiranoj trajnosti zaštite.

Slikom 8.a prikazana je struktura lista kormila iz koje se može vidjeti koliko je komplicirano kvalitetno izvesti zaštitu od korozije premazima, posebno zavara i rubova koji su potencijalno mjesto nastajanja korozijskih procesa. Također, nakon zatvaranja oplata lista kormila, zaostaju oštećena mjesta od zavarivanja koja se ne mogu popraviti i zaštititi.



Slika 8.a Struktura lista kormila



Slika 8.b Zaštita lista kormila VCI-om [5]

List kormila štiti se od korozije premazima tako da se kroz otvore u list kormila nalije određena količina bitumenske boje, otvori se zatim zatvore, te se dizalicama list okreće, kako bi boja prekrila čitavu unutarnju površinu. Višak boje ispusti se kroz otvor van. Ova tehnologija je pružala zadovoljavajuće rezultate za određeno razdoblje, što se tiče zaštite od korozije, ali ima puno nedostataka. Kao prvo, bitumenska boja se potiskuje iz uporabe zbog štetnosti za ljudsko zdravlje i okoliš, a drugo, samo izvođenje zaštite nije jednostavno i iziskuje korištenje dizalice. Danas u hrvatskim brodogradilištima, dizalica manje je stalan problem jer zauzetost dizalice u namjenju zaštite lista kormila znači dizalica manje npr. u montaži što je svakako nedostatak. Primjenom inhibitora korozije postiže se jednostavnost primjene i kvalitetna jednolika zaštita svih dijelova konstrukcija. Hlapivi inhibitori se upušu u list kormila (slika 8.b) kroz provrte koji se nakon toga zatvaraju vijcima, kako bi se nakon prestanka inhibitorskog djelovanja mogli lako nadomjestiti novim.

U hrvatskim brodogradilištima inhibitori korozije se primjenjuju za zaštitu unutrašnjosti lista (slika 9.) i roga kormila, u koje se na 1 m³ upuhuje 500 g Cortec-ovog VCI-309 inhibitora i postiže zaštita od korozije u trajanju od 3 godine. Upuhivanje inhibitora traje do trenutka kada na drugoj strani lista kormila VCI prah kroz otvor ne počne izlaziti van. Tada se taj dio zatvara i prelazi na drugi otvor. Na taj način se osigurava da je inhibitor ispunio čitav predviđeni prostor.

Na poseban zahtjev brodo vlasnika, inhibitori su se primijenili za zaštitu od korozije prostora koji je nastao postavljanjem kosina na oslonce (eng. stool) korugiranih pregrada Chemical tankera.



Slika 9. Primjena inhibitora korozije za zaštitu unutrašnjosti lista kormila

Pored ovih primjera primjene inhibitora korozije u zaštiti u brodogradnji, postoji još niz drugih prostora na brodu koji bi se mogli štititi inhibitorima korozije. Primjerice, to bi mogli biti razni suhi prostori, postolja uređaja i strojeva, postolja i kranovi palubnih dizalica, stupovi (rogovi) rampe za ukrcaj automobila i razni drugi uski prostori koji predstavljaju probleme kod zaštite premazima. Osnovno svojstvo zaštite inhibitorima je jednostavnost primjene, a i to da nije potrebna priprema površine radi kondicioniranja površine i nije nužno posebno paziti na atmosferske uvjete kod primjene inhibitora.

Konstrukcije koje je teško zaštititi od korozije premazima jer su teško dostupne, su i bokoštitnik, kobilica i pramac broda. Na slici 10. su prikazani neki detalji zaštite inhibitorima korozije takvih prostora na brodu.



Slika 10. Zaštita kobilice, bokoštitnika i pramca broda praškastim hlapivim inhibitorima korozije [5]

Privremena zaštita opreme u fazi gradnje broda i skladištenja

Inhibitorima korozije u fazi gradnje broda, odnosno opremanja i montaže, moguće je zaštititi opremu broda. Inhibitori se za tu potrebu mogu primjenjivati u sredstvima u koje se omotava oprema i na taj način izolira od utjecaja morskog okoliša. Gradnja broda je dugotrajan posao, a brodogradilišta imaju stalan problem nedostatka prostora, zbog čega oprema koja se ugrađuje na brod često stoji na otvorenom. U tom slučaju oprema se može umotati u omote u koje se postavljaju inhibitori korozije koji bi spriječili koroziju. Danas se u brodogradilištima znatan dio opreme omotava u najlonske folije i na taj način sprječava ulazak vode u vitalne dijelove opreme (slika 11.a). To je dobar način sprječavanja korodiranja opreme, ali u omotima se kondenzira i nakuplja vlaga koja također može prouzročiti koroziju. Postavljanjem inhibitora korozije u omot (slika 11.b), ta vlaga koja nastaje bila bi ispunjena parama inhibitora i nekorozivna za opremu.

Ovaj način zaštite od korozije se primjenjuje za privremenu zaštitu opreme u vrijeme prijevoza ili skladištenja do ugradnje u neki sustav ili predaje krajnjem korisniku odnosno kupcu. Posebno se primjenjuje kod prekoceanskog prijevoza, gdje je oprema izložena vrlo agresivnom djelovanju morskog okoliša i vlazi unutar teretnog prostora broda.



Slika 11.a Zaštita brodske opreme najlonskim omotom bez inhibitora



Slika 11.b Oprema zaštićena najlonskim omotom s Cortec-ovim VCI inhibitorom korozije

Zaštita cjevovodnih sustava broda

Hlapivim inhibitorima korozije mogu se štititi protočni sustavi kao što su sustavi grijanja tereta, rashladni sustavi glavnog i pomoćnih motora, sustavi grijanja prostora za posadu i putnike, itd. Ekonomičnost zaštite inhibitorima prvenstveno dolazi do izražaja u sustavima s recirkulacijom, gdje se oni polako troše. U sustavima s jednokratnim protokom tekućine treba, naravno, periodički ili kontinuirano dozirati inhibitore, ali je često i za njih takav način zaštite optimalan.

Od velike je važnosti primjena inhibitora u hidrostatskoj probi kada se za ispitivanje primjenjuje voda koja može biti agresivna za materijal cjevovoda, čime bi se uklonila mogućnost korodiranja i prije same uporabe određenog sustava.

Primjena inhibitora korozije kod pripreme površine metala

Jedna od metoda pripreme površine je abrazivno čišćenje (sačmarenje, pjeskarenje). Ova metoda je izuzetno skupa i danas se uglavnom napušta jer nije prihvatljiva zahtjevima zaštite okoliša. Kao takva, metoda pripreme površine abrazivnim čišćenjem ostaje isplativa samo u proizvodnji gdje se radi o velikim količinama metalnih proizvoda, ali mora biti provedena u zatvorenim prostorima s posebnim sustavom prozračivanja.

Primjena tehnike pripreme površine vodenim mlazom (slika 12.) jedno je od ekološki prihvatljivijih rješenja u odnosu na pripremu površine sačmarenjem odnosno pjeskarenjem. Ova je metoda osobito prikladna za popravak starih premaznih sustava jer se vodeni tlak može regulirati tako da uklanja samo slabo prijanjajuće, oštećene premaze.

Nedostatak pripreme površine vodenim mlazom je korodiranje obrađene površine, budući da je brodograđevni čelik neotporan na vodu. Zbog toga se u vodu za čišćenje dozira inhibitor koji sprječava korodiranje površine kod čišćenja. Inhibitor čini vodu neagresivnim za "golu" čeličnu površinu. Nakon pripreme površine, ona se zatim zaštićuje specifičnim sustavom premaza.



Slika 12. Priprema površine vodenim mlazom [7, 8]

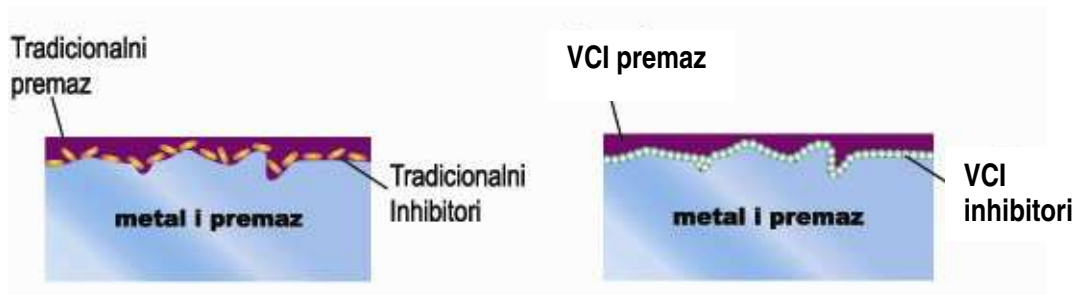
Primjena inhibitora u zaštitnim premazima

Osnovna metoda zaštite od korozije u brodogradnji je zaštita premazima. Premaz je općeniti naziv za jedan ili više međusobno povezanih slojeva na nekoj podlozi, izrađenih od premaznog sredstva (boje). Pored zaštite od korozije, premazi imaju i funkciju otpornosti na trošenje, otpornosti na vatru, estetskog izgleda itd., a posebnosti premaza koji se primjenjuju za zaštitu podvodnog dijela brodskog trupa je i protuobraštajno djelovanje.

Kod zaštite od korozije prevlačenjem korozija se sprječava formiranjem barijere – prevlake između konstrukcije koja se štiti i agresivnog medija. Zaštitno djelovanje ovisi o vrsti prevlake, debljini prevlake, stupnju homogenosti prevlake te čvrstoći prijanjanja. Antikorozijsko djelovanje boje se ostvaruje na nekoliko načina:

- učinkom barijere (primjena debeloslojnih premaza koji fizički usporavaju prodor vode i kisika prema površini);
- galvanskim učinkom (primjena premaza pigmentiranih, npr. cinkom koji ima funkciju katodne zaštite);
- primjenom inhibitora (primjena temeljnih premaza s inhibitorima koji sprječavaju iniciranje korozijskih procesa).

Tradicionalni premazi primjenjuju pigmente od "žrtvovanih" metala (cink, aluminij) ili od inhibitora (kromata, fosfata). S obzirom na veličinu čestica tih pigmentata, postoje praznine koje omogućuju iniciranje korozivnih procesa i njihovo eventualno širenje, što vodi do oštećivanja premaza. Primjenom hlapivih inhibitora korozije u premazu uklanjaju se praznine koje se pojavljuju kod tradicionalnih premaza i postiže cjeloviti inhibirajući film koji štiti metale od korozije. Prikaz zaštitnog djelovanja inhibirajućeg učinka tradicionalnih premaza i premaza s hlapivim inhibitorima korozije vidljiv je na slici 13.



Slika 13. Inhibirajući učinak tradicionalnih premaza i premaza s hlapivim inhibitorom korozije [5]

Primjena hlapivih inhibitora u premazu osigurava dugoročno djelovanje premaza. Posebno je važna primjena takvih premaza kod površina koje je teško odgovarajuće pripremiti jer monomolekularni film prekriva jednoliko sve površinske hrapavosti.

Konzervacija sustava u mirovanju

Inhibitori korozije imaju veliku primjenu za privremenu konzervaciju proizvoda tijekom mirovanja, te za vrijeme skladištenja i transporta. Inhibitori korozije se mogu primijeniti za zaštitu različitih proizvoda koji se prevoze brodom, a s druge strane, mogu se primijeniti i za privremenu zaštitu sustava i prostora koji nisu trenutačno u funkciji. Osim brodova, inhibitori se primjenjuju za zaštitu offshore konstrukcija, kao što je to npr. platforma "Gullfaks B" (slika 14.) na kojoj se inhibitorima korozije štiti oprema za bušenje tijekom mirovanja platforme u vremenu od dvije godine.

Oprema za bušenje je izložena ekstremno agresivnom djelovanju medija koji crpi i djelovanju morskog okoliša. Za vrijeme mirovanja opreme, medij stoji u sustavima i kao takav je posebno agresivan za materijal u kojem se nalazi.

Inhibitori se za zaštitu u tom slučaju mogu primjenjivati u različitim oblicima, ovisno o elementu sustava odnosno opreme koja se štiti, npr. [5]:

- praškasti inhibitor u emiteru se primjenjuje za zaštitu električnih upravljačkih uređaja;
- inhibitor u obliku aditiva se dodaje u ulje za podmazivanje reduktora i drugih mehaničkih sklopova;
- prijenosna oprema za bušenje se omata u omote u koje je impregniran inhibitor korozije;
- praškastim inhibitorom se zamagljuju različiti spremnici;
- dodavanje praškastog inhibitora korozije u manipulativni cjevovod;
- dodavanje inhibitora korozije u vodu za ispiranje različitih sustava cjevovoda, kao npr. kaljužnog cjevovoda od ugljičnog čelika, itd.



Slika 14. Platforma za vađenje nafte "Gullfaks B" [9]

Inhibitori su idealni za sustave koji moraju biti konzervirani određeno vrijeme, kada postrojenje nije privremeno u funkciji, a posebno ako se radi o sustavima koji su instalirani u neko postrojenje te ih je samim time vrlo teško zaštititi. Primjer takva postrojenja su platforme za eksploataciju nafte i plina, gdje uvijek ne postoji mogućnost demontiranja opreme i provođenja odgovarajuće zaštite.

ZAKLJUČAK

Pravilno projektirana i izvedena zaštita od korozije pri gradnji broda je od presudne važnosti za vijek trajanja broda i njegove uporabe, s obzirom da je brod vrlo zahtjevna i složena konstrukcija, izložena izuzetno agresivnom okolišu, kao što je morska voda te ostalim zahtjevnim eksploatacijskim uvjetima. Upravo zbog toga, zaštita od korozije čini važan čimbenik kvalitete i cijene broda u cjelini.

Na temelju izučavanja ovog područja, može se zaključiti da se primjena inhibitora korozije može proširiti, čime se problemi zaštite od korozije mogu u najmanju ruku smanjiti. Zbog neupućenosti tehničkih kadrova, inhibitori se još uvijek ne koriste u dovoljnoj mjeri, pa treba poraditi na širenju njihove primjene, što je svakako od velikog interesa za brodogradnju i ukupno gospodarstvo. Inhibitori imaju veliku mogućnost primjene, no to treba prepoznati i tehnologiju primijeniti na odgovarajući način. Njihova primjena, bez sumnje, znači tehnološki kao i ekonomski napredak, kad se radi o zaštiti od korozije u brodogradnji.

LITERATURA

1. I. Esih: *Osnove površinske zaštite*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.
2. T. Mađar: *Učinkovitost primjene hlapljivih inhibitora korozije u zaštiti pješačkog naoružanja*, Magistarski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2005.
3. M. Ivanušić: *Primjena praškastih hlapivih inhibitora korozije u zaštiti od korozije razne metalne opreme – iskustva zaštite u Hrvatskoj*, Seminar: Primjena inhibitora korozije u zaštiti inženjerskih konstrukcija, HDZaMa, Zagreb, 2001.
4. I. Esih: *Teorija zaštite od korozije i njena primjena s posebnim osvrtom na inhibitore*, Seminar: Primjena inhibitora korozije u zaštiti inženjerskih konstrukcija, HDZaMa, Zagreb, 2001.
5. *Cortec Case histories*, Cortec corporation.
6. Arhiva – Brodogradilište 3. maj
7. http://www.hnsa.org/handbook/cora_files/image003.jpg
8. <http://www.uhp.uk.com/past.html#>
9. <http://www.statoil.com/STATOILCOM/SVG00990.NSF?opendatabase&lang=en&artid=95BA07A1002473D5C1256F8600466E8B>