



Satakunnan ammattikorkeakoulu

Sirpa Ujanen

NOKIPIGMENTIN KÄYTTÖ KORROOSIONESTOSSA

Kemiantekniikan koulutusohjelma
Kemiantekniikan suuntautumisvaihtoehto
2008

TIIVISTELMÄ

NOKIPIGMENTIN KÄYTTÖ KORROOSIONESTOSSA

Ujanen, Sirpa
Satakunnan ammattikorkeakoulu
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Syyskuu 2008
Toimeksiantaja: Noella Oy, Timo Erkolahti
Opinnäytetyön valvoja: Tuula Vanha-aho, Yliopettaja
UDK: 620.19, 620.197, 66.018.8
Sivumäärä: 55

Asiasanat: Korrosio, Pinnoitteet, Noki

Korrosio on rakennemateriaalien ympäristön vaikutuksesta tapahtuvaa syöpymistä. Korroosion seurauksena on jo pelkästään Suomessa miljardien eurojen tappiot vuodessa.

Tämän opinnäytetyön aiheena oli nokipigmentin käyttö korroosionestossa. Työn tavoitteena oli kehittää sopiva nokea sisältävä pinnoite korroosionestotarkoitukseen. Lisäksi haluttiin saada selvyyttä kehitetyn pinnoitteen suojausmekanismista korroosiota vastaan.

Kirjallisessa osassa käsitellään ensin korroosiota ja sen estoa yleisesti. Tämän jälkeen on tarkasteltu mahdollisia suojausmekanismeja sekä pinnoitteen sisältämien ainesosien koostumusta.

Kokeellisessa osuudessa korroosiokokeita tehtiin yhteensä neljä kappaletta vaihdellen pinnoitteen ainesosia ja määriä. Lisäksi tehtiin muutamia pienempiä kokeita ja osasta pinnoitteista otettiin elektronimikroskooppikuvia, jotta saataisiin lisätietoa pinnoitteen kestävydestä sekä sen suojausominaisuuksista.

ABSTRACT

USE OF CARBON BLACK PIGMENT IN CORROSION PROTECTION

Ujanen, Sirpa
Satakunta University of Applied Sciences
Degree Programme in Chemical Engineering
September, 2008
Commissioned by: Noella Oy, Timo Erkolahti
Thesis supervisor: Tuula Vanha-aho
UDC: 620.19, 620.197, 66.018.8
Number of Pages: 55

Key words: Corrosion, Coatings, Carbon black

Corrosion is erosion of structural materials caused by the environment. Corrosion causes losses of billions of euros per year in Finland alone.

The topic of the thesis was the use of carbon black pigment in corrosion protection. The purpose of the thesis was to develop a proper coating which includes carbon black to help prevent corrosion. It was also important to find out the protection mechanism of the developed coating against corrosion.

The written part of the thesis covers general information about corrosion and how to prevent it. There are also observations of possible protection mechanisms and theory about components that the coating includes.

The experimental part covers totally four corrosion tests. In these corrosion tests the variable parameters were components of the coating and the amount of the components. Some small tests were also made and electron microscope pictures were taken of some of the coatings. The purpose of these pictures was to get information of the resistance of the coating and also of its protection mechanism against corrosion.

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	6
	KIRJALLINEN OSUUS	7
2	KORROOSIO	7
2.1	Kemiallinen korroosio	7
2.2	Sähkökemiallinen korroosio	8
2.3	Korkean lämpötilan korroosio	10
2.4	Korroosion estäminen	10
2.4.2	Vaikuttaminen metallin ympäristöön.....	11
2.4.3	Vaikuttaminen itse metalliin	12
3	SUOJAUSMEKANISMI	12
3.1	Pintajännitys ja pintaenergia.....	13
3.2	Hiili pelkistimenä.....	15
3.3	Suojaava kalvo.....	16
3.3.1	Pinnoitekalvon tarttuvuuskokeet.....	16
3.3.2	Titaanikarbidin muodostuminen tai shellakan reagoiminen hiilen kanssa	17
4	NOKIPINNOITE	18
4.1	Noki	18
4.1.1	Ominaisuudet	18
4.1.2	Noen valmistus.....	19
4.1.3	Monarch 1100	20
4.1.4	Evonik Special Black 4	20
4.2	Sideaine.....	21
4.2.1	Shellakka.....	21

4.2.2 Nitroselluloosa	23
4.3 Liuotin.....	24
4.3.1 Etanoli	24
4.4 Dispergointiaine.....	25
KOKEELLINEN OSA (Toistaiseksi salainen)	26
KIRJALLISUUS	27

LIITTEET (Toistaiseksi salainen)

Liite 1: Elektronimikroskooppikuva (SEM EDS Jeol 6490LV) : Pinnoitenäyte 1

Liite 2: Elektronimikroskooppikuva (SEM EDS Jeol 7000F): Pinnoitenäyte 1

Liite 3: Elektronimikroskooppikuva (SEM EDS Jeol 6490LV) : Pinnoitenäyte 2

Liite 4: Elektronimikroskooppikuva (SEM EDS Jeol 7000F): Pinnoitenäyte 2

Liite 5: Elektronimikroskooppikuva (SEM EDS Jeol 6490LV): Pinnoitenäyte 3

Liite 6: Elektronimikroskooppikuva (SEM EDS Jeol 7000F): Pinnoitenäyte 3

Liite 7: Elektronimikroskooppikuva (SEM EDS Jeol 6490LV): Pinnoitenäyte 4

Liite 8: Elektronimikroskooppikuva (SEM EDS Jeol 7000F): Pinnoitenäyte 4

Liite 9: Elektronimikroskooppikuva (SEM EDS Jeol 7000F): Pinnoitenäyte 5

1 JOHDANTO

Korroosio on rakennemateriaalien ympäristön vaikutuksesta tapahtuvaa syöpymistä. Tämä aiheuttaa suuria kustannuksia esimerkiksi kemian prosessiteollisuudessa, jossa materiaalit täytyy valita siten, että ne kestävät hyvinkin vaativia olosuhteita.

Eräässä kemianteollisuuden yrityksessä havaittiin, että huopakynällä tehdyt merkinnät ovat estäneet säiliön seinämien (titaani) syöpmisen merkintöjen kohdalta. Kyseisissä olosuhteissa on korkea lämpötila ja alhainen pH.

Tämän havainnon johdosta alettiin selvittää huopakynän musteen koostumusta. Selvityksen tuloksena musteen todettiin sisältävän hiiltä (nokea), orgaanista liimaa ja liuotinta. Ainesosista pääteltiin, että hiilellä täytyy olla tässä tapauksessa syöpymistä estävä vaikutus.

Tämä tieto johti lisätutkimuksiin sopivan reseptin löytämiseksi pinnoitteelle ja sen suojausmekanismien selvittämiseksi.

Tämän opinnäytetyön kirjallinen osuus käsittelee sekä korroosiota yleisesti että sen estämistä. Lisäksi käsitellään kyseisen pinnoitteen mahdollisten suojausmekanismien teoriaa. Kirjallinen osuus sisältää myös nokipinnoitteen eri komponenttien teoriatietoa.

Kokeellisessa osuudessa haluttiin selvittää tarkemmin kehitetyn hiilipinnoitteen korroosionkesto-ominaisuuksia sekä tehdä erilaisia pinnoitteita vaihdellen siinä olevia ainesosia sekä niiden määriä. Kokeet työhöni liittyen tehtiin Satakunnan ammattikorkeakoulun kemian laboratoriossa lukuun ottamatta kuppitestiä. Elektronimikroskooppikuvat otettiin Outotec Research Oy:llä Porissa.

KIRJALLINEN OSUUS

2 KORROOSIO

Korroosio on materiaalin muuttumista käyttökelvottomaan muotoon joko liukenemalla ympäristöönsä tai reagoimalla ympäristönsä kanssa ja muodostamalla kiinteitä korroosiotuotteita (oksidit, "ruoste", ym.). Tuloksena ovat painohäviöt, pinnan laadun heikkeneminen, putkistojen ja säiliöiden puhkeaminen jne. Seurauksena on jo pelkästään Suomessa miljardien eurojen tappiot vuodessa. /1/

Korroosiossa voidaan erottaa kolme päätyyppiä: kemiallinen korroosio, sähkökemiallinen korroosio ja korkean lämpötilan korroosio. /1/

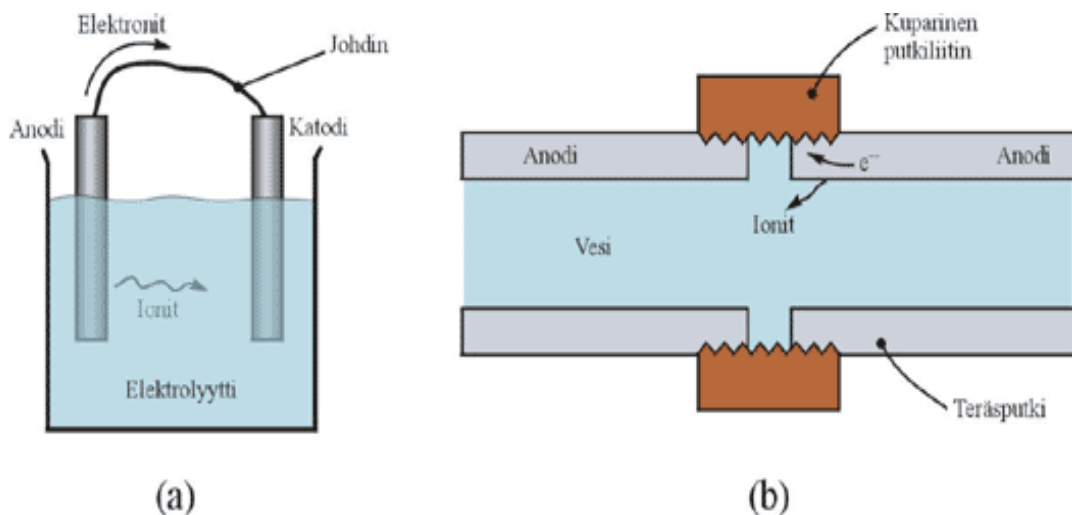
2.1 Kemiallinen korroosio

Kemiallisessa korroosiossa metallipinta reagoi suoraan ympäristönsä kanssa. Pinnalle ei tällöin muodostu korroosiotuotekerrosta eikä reaktioon liity sähkövarausten liikettä. Näin ollen kemiallinen korroosio tapahtuu materiaalin suorana liukenemisena syövyttävään ympäristöön (esim. vesiliuokset, hapot, sulat, metallit, polymeerien liuottimet jne.). Usein liukeneminen tapahtuu ns. valikoivana syöpymisenä, mistä esimerkkeinä on messinkien sinkinkato vedessä ja grafitoituminen valuraudassa. Kemiallista korroosiota voidaan vähentää:

- Alentamalla lämpötilaa
- Pinnoittamalla (estämällä liuottimen pääsy liukenevaan pintaan)
- Käyttämällä stabiileja materiaaleja (esim. suurimolekyyliset polymeerit) /1/

2.2 Sähkökemiallinen korrosio

Sähkökemiallisella korroosiolla tarkoitetaan materiaalin liukenemista ympäristöön sähköisten ja kemiallisten ilmiöiden yhteisvaikutuksesta. Sähkökemialliseen korroosioon liittyy aina sähkövarausten (elektrodit ja ionit) siirtymistä rajapinnan läpi. Sähkökemialliseen korroosioon tarvitaan myös eri jalousasteiset metallit tai metallipinnan kohdat, sähköä johtava yhteys ko. metallien välille ja elektrolyyttinen yhteys ko. metallien tai kohtien välillä. Näiden ehtojen täytyessä on tuloksena korroosioparin muodostuminen, korroosiovirran synty ja epäjalomman materiaalin liukeneminen. (Kuva 1)./1/ /9/

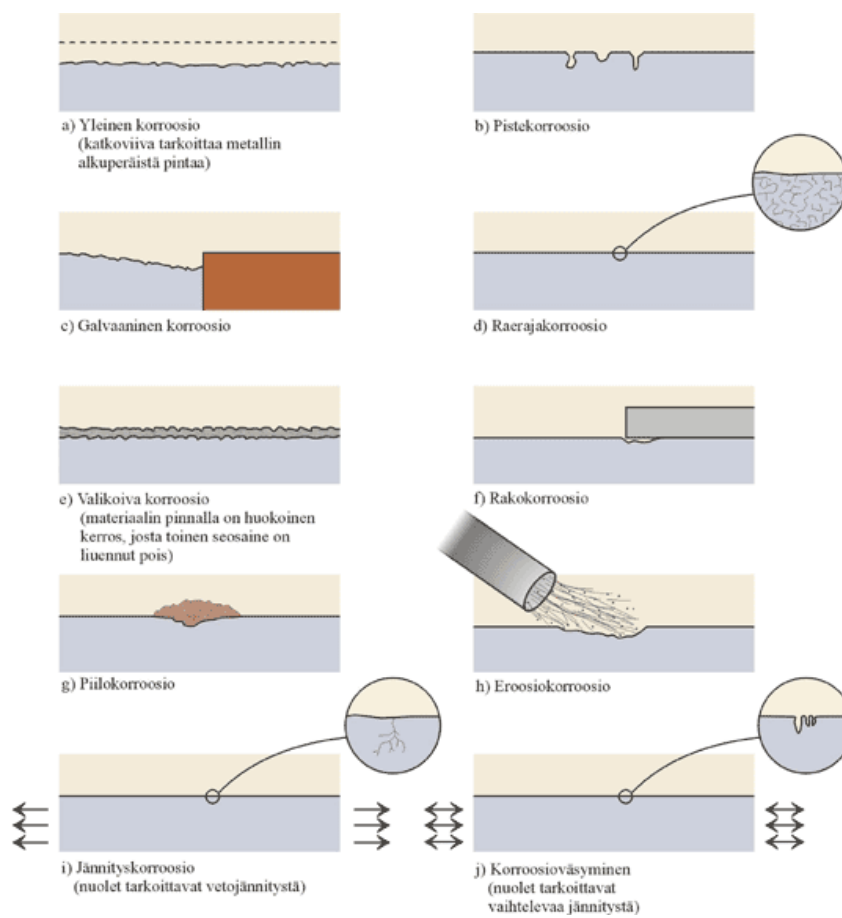


Kuva 1. Sähkökemiallisen korroosion mekanismi/1/

Metallin liukenemisen yhteydessä se saattaa reagoida ympäristönsä kanssa muodostaen kiinteän korroosiotuotekerroksen, joka eristää metallipinnan elektrolyytistä. Tällöin tuloksena on korroosiovirran katkeaminen ja korroosion pysähtyminen (ns. passivaatio). Useiden korroosiota kestävien metallien, kuten alumiinin, kromin, titaanin, ruostumattomat terästen jne. kestävyys perustuu passivoitumisilmiöön. /1/

Edelleen sähkökemiallinen korroosio voidaan lajitella eri alalajeihin. Näiden alalajien päätyypit ovat:

- tasainen syöpyminen
- galvaaninen korroosio
- paikallinen syöpyminen
 - pistekorroosio
 - rakokorroosio
 - jännityskorroosio
 - raerajakorroosio
- eroosiokorroosio
- korrosioväsyminen/1/



Kuva 2. Sähkökemiallisen korroosion esiintymismuodot/1/

2.3 Korkean lämpötilan korroosio

Korkean lämpötilan korroosio on pääasiassa metallin muuttumista erilaisiksi yhdisteiksi korkean lämpötilan kiihdyttämän reaktionopeuden ansiosta tai metallin liukenemista sen pinnalle muodostuviin osittain suliiin korroosiotuotteisiin. Eri reaktioita metallin muuttumiselle erilaisiksi yhdisteiksi ja niiden reaktiotuotteita on esitetty taulukossa 1./1/

Taulukko 1 /1/

Mekanismi	Reaktiotuote
Hapettuminen	Oksidit
Sulfidoituminen	Sulfidit
Hiljettyminen	Karbidit
Kloridikorroosio	Kloridit

2.4 Korroosion estäminen

Korroosion mahdollisuus tulisi ottaa huomioon jo suunnitteluvaiheessa. Varsinaiset korroosionestomenetelmät voidaan jakaa kahteen pääryhmään: niihin, jossa vaikutetaan itse metalliin ja niihin, joissa vaikutetaan metallin ympäristöön.

2.4.1 Materiaalivalinnat ja rakenteiden valinta

Helpoin tapa estää korroosiota on ottaa se huomioon jo suunnitteluvaiheessa materiaalivalinnoissa ja rakenteiden muotoilussa. Jalousasteeltaan erilaisten metallien liitoskohtia tulisi välttää ja muotoilun avulla minimoida jännitysten sekä ahtaiden kolojen ja vesitaskujen määrä. Materiaalivalinnassa olisi kiinnitettävä huomiota materiaalin mahdollisiin reaktioihin ja valita kuhunkin käyttöympäristöön parhaiten soveltuvat materiaalit. Metallipinnan homogeenisuus vähentää korroosiota, sillä kaikenlainen heterogeenisuus vaikuttaa pinnan elektronijakaumaan ja aiheuttaa erilaisten potentiaalialueiden muodostumista. Täysin puhdasta ja homogeenista metallipintaa on mahdotonta valmistaa, mutta jo pinnan pesu, tasoitus ja kiillotus usein vähentävät korroosiota. /6/

2.4.2 Vaikuttaminen metallin ympäristöön

Korroosiota voidaan vähentää myös pienentämällä niiden ympäristön syövyttävyyttä. Metallien korroosioon ilmassa vaikuttaa ratkaisevasti ilman kuivaaminen, niin että sen suhteellinen kosteus laskee kriittisen kosteuden alapuolelle. Lisäksi poistamalla ilmassa olevat palamiskaasut, muut kaasut ja höyryt sekä nestemäiset ja kiinteät hiukkaset voidaan ehkäistä korroosiota. /7/

Vesiliuosten käsittelyssä tulee ehkäisymenetelmänä kysymykseen kaasujen (varsinkin hapen) poisto vedestä ja neutraloiminen. Myös kiinteiden hiukkasten poistaminen liuoksesta on tärkeää. /7/

Korroosiota vähentää myös esimerkiksi lämpötilan lasku, virtausnopeuden vaihtaminen ja kemikaalin vaihtaminen toiseen. Lisäksi ympäristön syövyttävyyttä voidaan vähentää lisäämällä siihen tiettyjä yhdisteitä, korroosion inhibiittejä, jotka vaikeuttavat paikallisparien elektrodeilla tapahtuvia reaktioita. /7/

2.4.3 Vaikuttaminen itse metalliin

Tärkeimpiä niistä menetelmistä, joissa korroosiota estetään metalliin vaikuttamalla, ovat pinnoitus sekä anodinen ja katodinen suojaus.

Joidenkin metallien pintaan muodostuu hapettavissa olosuhteissa spontaanisti korroosiolta suojaava kalvo. Tätä ilmiötä sanotaan metallin passivoitumiseksi. Anodisessa suojauksessa passivoituvien metallien suojaavaa pintakerrosta voidaan keinotekoisesti paksuntaa elektrolyyysin avulla. Menetelmässä suojattava rakenne sijoitetaan virtapiiriin anodiksi, jonka pintaa hapetetaan./6/

Katodisessa suojauksessa pannaan metalliin vaikuttamaan ulkoinen virta, jonka avulla metalli saadaan sellaiseen tilaan, että sen pinnassa ei ole potentiaalieroja. Paikallisparit eivät tällöin pysty toimimaan ja korrosio loppuu./7/

Pinnoituksessa pinnoitusaineeksi valitaan toinen metalli, muovi, bitumi, korroosionestomaali tai muu sopiva materiaali. Pinnoittamisessa muodostetaan metallin pintaan ohut kalvo, joka eristää suojattavan metallin elektrolyytistä. Osalla pinnoitusaineista on myös muita korroosiota estäviä vaikutuksia. Esimerkiksi korroosionestomaalit sisältävät erilaisia korroosionestopigmenttejä, jotka inhiboivat eli hidastavat korroosioon liittyviä reaktioita tai vaikuttavat metallin potentiaaliin./6/

3 SUOJAUSMEKANISMI

Nokipinnoitteen korroosionestomekanismin on ajateltu perustuvan pintajännitys-teoriaan. Esille opinnäytetyöhöni liittyvissä palavereissa on tullut myös mahdollinen kemiallinen selitys suojausmekanismille. Tällä tarkoitetaan sitä, että hiili itsessään on hyvin inertti aine ja sillä on pelkistävä vaikutus metalliin nähden. Kolmantena mahdollisena suojausmekanismina voidaan ajatella, että kyseinen seos muodostaa

kalvon metallin pinnalle. Tämä kalvo sitten suojaisi metallia estäen sen syöpmisen. Seuraavassa on perehdytty kyseisiin vaihtoehtoihin tarkemmin.

3.1 Pintajännitys ja pintaenergia

Pintajännitys johtuu molekyylien välisistä vetovoimista. Aineen sisällä yksittäiseen molekyyliin kohdistuvat yhtä suuret voimat joka suunnalta. Aineen pinnalta olevilta molekyyteiltä puuttuu kuitenkin pinnan yläpuolinen vetovoima, jolloin pintamolekyylit pyrkivät aineen bulkkiin. /18/

Pintamolekyylien pyrkiessä aineen bulkkiin syntyy aineen pinnalle tiheämpi kerros. Tällöin myös rajapinnan pinta-ala pyrkii pienenemään. Nestepisaran muodostuminen johtuu siitä, että neste pyrkii saavuttamaan pinta-alaltaan mahdollisimman pienen muodon. /18/

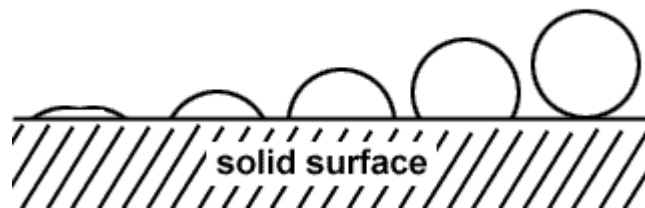
Pintajännitystä voidaan sanoa pinnan vapaaksi energiaksi. Sen yksikkö on N/m ja käytössä on myös yksikkö dyne/cm, jossa dyne on 10^5N . /15/

Kiinteiden aineiden yhteydessä käytetään yleensä pintajännityksen sijaan nimitystä pintaenergia. Kiinteän aineen sisäinen kitka estää molekyylien ryhmittymisen tiiviimmäksi kerrokseksi aineen pinnalle. Näin kiinteät aineet säilyttävät muotonsa, eivätkä ne pysty hakeutumaan pinta-alaltaan pienimpään muotoonsa. Kiinteän aineen pintaenergia ilmenee käytännössä siinä, kuinka aineen pinta vaikuttaa sen kanssa kosketuksiin joutuvaan nestemäiseen aineeseen. Tällöin kiinteän aineen pintaenergia on se työ, jonka aineen pinta tekee kasvattaessaan nestemäisen aineen pisaran pinta-alaa. Pintaenergialle voidaan nähdä käytettävän edellä mainittujen lisäksi myös yksikköä J/m^2 . /15/

Kiinteän aineen pintajännitystä, eli vapaata pintaenergiaa, ei voida suoraan mitata. Määrittäminen on tehtävä kahden eri faasin, nesteen ja kiinteän aineen vuorovaikutuksen perusteella. Käytännössä määrittäminen tehdään kontaktikulmamittauksella. Kiinteän aineen pinnalle annostellaan pisara nestettä, joka kiinteän aineen vapaan pintaenergian tasosta riippuen asettuu pinnalle enemmän tai vähemmän levinneenä. Mittauksissa käytettävän

nesteen pintajännitys on tunnettava. Kiinteän pinnan vapaa pintaenergia pyrkii kumoamaan nestepisaran pintajännityksen. Mitä suurempi kiinteän pinnan vapaa pintaenergia on suhteessa nestepisaran pintajännitykseen, sitä laajemmalle alalle nestepisara leviää. Kun pinnalle asettunutta nestepisaraa tarkastellaan sivulta päin, voidaan määrittää kiinteän aineen ja nestepisaran välinen kontaktikulma./18/

Teoriassa kontaktikulma voi saada arvoja väliltä 0-180°. Mitä suurempi kontaktikulma on, sitä lähempänä alkuperäisen pisaran muotoa neste on kiinteän aineen pinnalla. Tällöin kiinteän pinnan vapaa pintaenergia on olematon suhteessa nesteen pintajännitykseen. Jos kontaktikulma on hyvin pieni, kiinteän pinnan vapaa pintaenergia suhteessa nesteen pintajännitykseen on niin suuri, että se pystyy kumoamaan nesteen pintajännityksen täydellisesti ja nestepisara leviää kiinteän aineen pinnalle täydellisesti. Seuraavassa kuvassa on esitetty eri kontaktikulmia, kontaktikulma kasvaa vasemmalta oikealle. (Kuva 3)./18/



Kuva 3. Kontaktikulman eri arvoja /15/

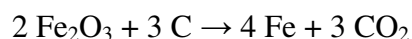
Kuten jo edellä viitattiin, pinnan kokonaiskastuminen tapahtuu, kun näytepinnan vapaa pintaenergia on yhtä suuri tai suurempi kuin nesteen pintajännitys ja kontaktikulma pienenee nolaksi. Kun nestepisara, jolla on suuri pintajännitys (esimerkiksi vesi) pannaan alhaisen pintaenergian pinnalle (esimerkiksi teflon) saadaan suuri kontaktikulma. Jos nesteeseen lisätään pinta-aktiivista ainetta (esimerkiksi pesuainetta), nesteen pintajännitys alenee, pisara leviää helpommin näytepinnalle ja kontaktikulma pienenee (arvot alle 90°). Superhydrofiilisellä pinnalla veden kontaktikulma on lähellä nolaa ja vesi leviää välittömästi pinnalle. Hydrofobiset pinnat hylkivät vettä ja kontaktikulman arvo on noin 80–120°. Superhydrofobiset pinnat hylkivät vettä

voimakkaasti eikä vesi lainkaan leviä niiden pinnalle. Tällaiset pinnat perustuvat usein pinnoitteessa olevaan fluoriin ja sopivaan pinnan karkeuteen./19/

Kontaktikulmamittaus on luotettava menetelmä nesteen ja pinnan välisen vuorovaikutuksen kuvaamiseen. Menetelmää käytetään laajasti pintakemiaan ja fysiikkaan liittyvien ilmiöiden tutkimisessa muun muassa selvittäessä pintakäsittelyiden kulkua ja pinnan likaantumista. Kontaktikulmamittausta voidaan käyttää jossain määrin myös pinnoitteen korroosionestokyvyn selvittämiseksi. Mitä hydrofobisempi pinta on, sitä enemmän se hylkii vettä ja näin ollen estää myös korroosion syntyä./19/

3.2 Hiili pelkistimenä

Hiiltä käytetään pelkistimenä esimerkiksi hiiliterästuotannossa. Tässä prosessissa rautamalmi pelkistetään kivihielestä kuivatislatun koksen ja öljyn avulla masuunissa raakaraudaksi. Koksi ja öljy tuovat prosessiin pelkistimen eli hiilen sekä jonkin verran vetyä. Pelkistysreaktiossa rautamalmin sisältämä happi reagoi hiilen kanssa hiilimonoksidiksi. Masuunissa tapahtuu kokonaisuudessaan seuraava reaktio: /13/



Hiilellä, jota noki pääasiassa on, on siis pelkistävä vaikutus metalliin nähden. Näin ollen nokipartikkelit suojeleisivat metallia hapettuen itse ensin ja estäen näin metallin hapettumisen. Näin ollen metalli säilyisi ehjänä.

Jotta hiilellä voisi olla pelkistävä vaikutus metalliin nähden, sen täytyy olla vapaa reagoimaan metallin kanssa. Tässä tapauksessa hiili on kuitenkin lähes kokonaan sideaineen peittämä ja tällaiset hapetus-pelkistysreaktiot hiilen ja metallin välillä eivät pääse välttämättä tapahtumaan. Näin ollen hiilen pelkistävä vaikutus metalliin nähden ei mitä todennäköisimmin ole oletettu suojausmekanismi korroosiota vastaan.

3.3 Suojaava kalvo

Korroosiota estävä vaikutus tässä tapauksessa saattaa perustua myös metallin päälle muodostuvaan suojaavaan kalvoon. Suojaava kalvo tässä tapauksessa on maalia vastaava pinnoite metallin pinnalla. Monenlaisia korroosionestomaaleja suojausmenetelmänä käytetäänkin nykyisin varsin yleisesti. Näissä maalikalvon kyky estää korroosiota perustuu yleensä sen sisältämiin korroosionestopigmentteihin tai katodisen suojauksen antavaan pigmentointiin sekä maalikalvon tiiveyteen ja hyvään tarttumiseen alustaan./14/

Jotta tällainen kalvo voisi toimia korroosiota ehkäisevästi, täytyy pinnoitteessa käytettyjen komponenttien kuten sideaineen ja pigmentin kestää sellaisia olosuhteita, joissa syöpmistä tapahtuu. Nokipartikkelit itsessään ovat hyvin kestäviä ja reagoimattomia, joten tässä tapauksessa onkin tärkeää, että sideaine pinnoitteessa olisi myös sellaista, joka kestää syövyttäviä olosuhteita. Lisäksi sideaineen tarttuminen alustansa on tärkeää ja seuraavassa on esitetty menetelmiä, jolla tarttumista voidaan mitata.

3.3.1 Pinnoitekalvon tarttuvuuskokeet

Maalikalvon tarttuvuus alustaan eli adheesio on yksi maalin tärkeimmistä ominaisuuksista. Jos tarttuvuus on huono tai heikkenee ajan mittaan, on seurauksena kalvon irtoaminen alustasta. Tästä seuraa, että maali ei enää voi suojata alustaa ja pinnan ulkonäkö tärveltyy. Eräitä tarttuvuuden mittausmenetelmiä ovat hilaristikkokoe ja vetokoe. Hilaristikkokokeessa, joka on määritelty standardissa SFS 3753 tai ISO 2409, voidaan arvoida yksinkertaisella kokeella maali-, lakka- tai vastaavan kalvon kestävyyttä alustasta irtoamista vastaan. Lisäksi kokeella voidaan arvioida eri maalikerrosten kestävyyttä toisistaan irtoamista vastaan. Kokeessa kalvoon leikataan alustaan asti ulottuva ristikko. Sitten tarkastetaan onko maali lohkeillut tai irronnut ruudukosta. Koe täydennetään painamalla ristikon päälle teippi, joka sitten poistetaan nopealla nykäisyllä. Tulos ilmoitetaan irronneen kalvon osuutena (%) koko pinta-alasta.

Vetokokeessa, joka on määritetty standardissa SFS 3765 tai ISO 4624, on esitetty menetelmä vetokokeen suorittamiseksi maali-, lakka- tai vastaaville kalvoille tarttuvuuden arvioimista varten. Kokeessa määritetään pienin vetojännitys, joka riittää murtamaan koesysteemin heikoimman rajapinnan tai heikoimman komponentin. Vetokoe suoritetaan siten, että maalikalvoon liimataan erikoisliimalla metallinen koekappale. Tämä kappale vedetään irti alustasta ja irrotukseen tarvittu voima mitataan. Lisäksi tarkastellaan, kulkeeko lohkeamispinta maalikalvossa, kalvon ja alustan rajapinnassa vai alustassa. /2/ /16/ /20/ /21/

3.3.2 Titaanikarbidin muodostuminen tai shellakan reagoiminen hiilen kanssa

Esille on tullut myös sellainen mahdollisuus, että hiili reagoisi joko titaanin tai shellakan kanssa. Näin muodostuisi kova kalvo, joka sitten suojaisi metallia syöpymiseltä.

Yleisesti karbideita muodostuu kaikkiaan neljällä eri tavalla:

1. Suoralla yhdistymisellä alkuaineista noin 2000 °C:n lämpötilassa
2. Metallioksidin reagoidessa hiilen kanssa korkeassa lämpötilassa
3. Kuumennetun metallin reagoidessa kaasumaisen hiilivedyn kanssa
4. Asetyleenin reagoidessa elektropositiivisten metallien kanssa nestemäisessä ammoniakissa /22/

Titaanikarbidi kuuluu yhdessä monien muiden karbidien (Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Zr) kanssa välisijakarbideihin. Nämä karbidit ovat sulamattomia, hyvin kovia ja tulenkestäviä materiaaleja, jotka säilyttävät monet metalleille tunnusomaiset ominaisuutensa kuten kiillon ja metallisen lämmönjohtokyvyn. Näiden karbidien raportoidut sulamispisteet ovat välillä 3000-4000°C. /22/

Tässä tapauksessa mahdolliset muodostumisvaihtoehdot olisivat joko kohdan 1 tai 2 mukainen. Vaihtoehto 2 lähinnä siinä tapauksessa, että titaanin päälle olisi päässyt muodostumaan oksidikerros. Näiden muodostumisreaktioiden vaatimien olosuhteiden

perusteella voidaan kuitenkin arvioida, että titaanikarbidin muodostumista ei olisi luultavasti päässyt tapahtumaan. Alkuperäiset olosuhteet eli tässä tapauksessa lämpötila ei ole kuitenkaan niin korkea, että titaanikarbidiä pääsisi muodostumaan.

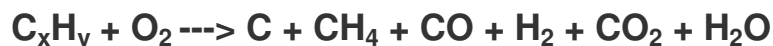
Shellakan reagoimista hiilen kanssa on tarkoitus testata jatkokokeissa, joissa sitä on tarkoitus kuumentaa hehkutusuunissa. Tällä toivotaan selviävän, reagoiko shellakka hiilen kanssa muodostaen pinnalle suojaavan kalvon.

4 NOKIPINNOITE

4.1 Noki

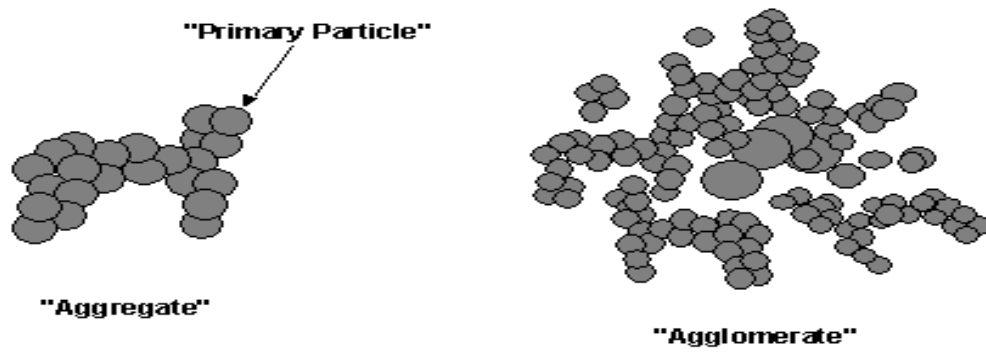
4.1.1 Ominaisuudet

Noki on käytännössä alkuaine-hiiltä, mikrorakenteeltaan samanlaista kuin grafiitti. Se koostuu pallonmuotoisista partikkeleista ja voidaan valmistaa aromaattisesta syötteestä epätäydellisessä palamisessa kuumalla ilma- maakaasuliekillä./5/



Noen primääriyksiköt ovat aggregaatteja, jotka ovat muodostuneet, kun partikkelit törmäävät ja sulautuvat toisiinsa reaktorin polttovyöhykkeessä. Useampia näistä aggregaateista pitävät yhdessä heikot van der Waalsin-voimat ja muodostuu suurempia kasaumia, joita kutsutaan agglomeraateiksi.

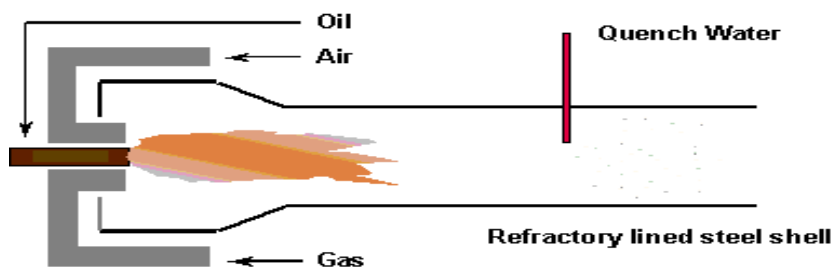
Nämä agglomeraatit rikkoutuvat sekoituksen aikana hiertimessä, joten aggregaatit ovat noen pienimpiä yksiköitä, jotka pystyvät dispergoitumaan. Ero primääripartikkelin, aggregaatin ja agglomeraatin välillä on esitetty kuvassa 4. /5/



Kuva 4: Primääripartikkelin, aggregaatin ja agglomeraatin ero/5/

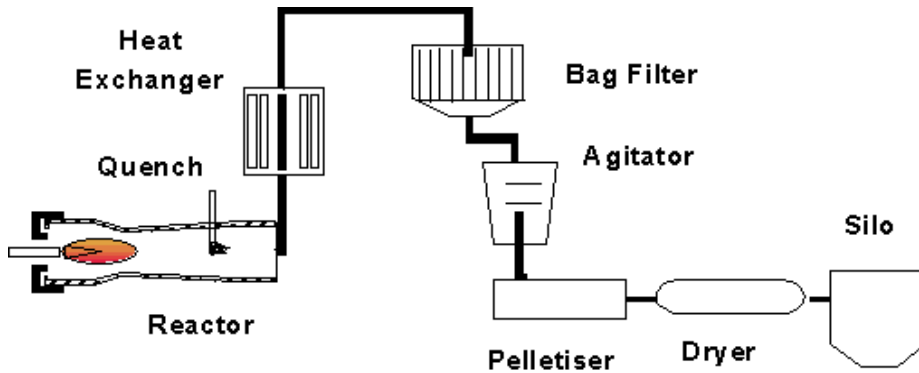
4.1.2 Noen valmistus

95% kaikesta noesta on tuotettu käyttämällä sulatusuuni-prosessia. Syöte injektoidaan reaktoriin, jossa on korkea lämpötila. Reaktorissa hiilivedyt pilkkoutuvat ja niistä irtoavat vety-atomit, jolloin syöte muuttuu grafiittihiilen muotoon. Yksinkertaistettu kuva prosessista kuvassa 5. /8/



Kuva 5: Yksinkertaistettu kuva noen valmistusprosessista sulatusuunissa /5/

Erilaisia noki-laatuja voidaan valmistaa vaihtelemalla reaktorin ominaisuuksia. Noen muodostumisreaktio uunissa on kontrolloitu höyryllä tai vesisuihkulla. Tuotetut nokipartikkelit kuljetetaan reaktorin läpi, jäädytetään ja kerätään jatkuvasti suodattimien kautta. Yksinkertaistettu skemaattinen kuva noen valmistusprosessista on esitetty kuvassa 6. /5/



Kuva 6: Noen valmistusprosessi /5/

4.1.3 Monarch 1100

Monarch 1100 on Cabot:n tuottama noki, jolla on pieni partikkelikoko. Se antaa tuotteelle hyvin mustan värin ja sitä käytetään autoteollisuudessa sekä teollisuuden neste- ja jauhepinnoitteissa. Monarch 1100:n partikkelikoko on 14 nm ja BET pinta-ala $240\text{m}^2/\text{g}$. Öljyn absorptioluku on $65\text{g}/100\text{g}$, sävy on 146, haihtuvien aineiden pitoisuus 2% ja tiheys 240 g/l . /10/

4.1.4 Evonik Special Black 4

Special Black 4 on monikäyttöinen jälkioksidoitu, tasaisen värinen noki. Sitä voidaan käyttää värjäykseen ja sävytykseen sekä liuotin- että vesipohjaisissa pinnoitteissa. Evonik Special Black 4 käytetään myös korkean laadun vaativissa tulostus- ja kopiomusteissa sekä värjäämään muoveja ja synteettisiä kuituja. /11/

Evonik Special Black 4:n keskimääräinen primääripartikkelin koko on 25nm ja BET pinta-ala $180\text{m}^2/\text{g}$. /12/

4.2 Sideaine

Sideaine eli hartsin määrää kalvon ominaisuudet hyvin suurelta osalta. Sen tarkoituksena on sitoa pigmentit ja tartuttaa kalvo alustaansa. Sen tulee antaa suojaava kalvo maalausaluustalle, kestävä säästä, vettä, kemikaaleja, lämpötilan vaihteluita sekä vaikuttaa kuivumisnopeuteen ja työstöominaisuuksiin. Sideaineet voidaan luokitella useaan eri ryhmään kemiallisen tyyppinsä perusteella. /2/

Sideaineet ovat suurimolekyylisiä kiinteitä tai nestemäisiä polymeerejä. Kiinteät ja hyvin korkeaviskoosiset sideaineet liuotetaan sopivaan juoksevuuteen ennen tuotteen valmistamista. Matalaviskoosisia sideaineita voidaan käyttää sellaisenaan sideaineeksi. Sideaineina voidaan käyttää myös emulsiota, joissa polymeeri on emulgoituna veteen. /2/

Sideaineet muodostavat kalvon kuivuessaan ja kovettuessaan. Kuivuminen voi tapahtua fysikaalisesti tai kemiallisesti. Tavallisesti se kuivuu molemmilla tavoilla. Fysikaalisella kuivumisella tarkoitetaan sideaineen kuivumista ilman kemiallista reaktiota. Kemiallinen kuivuminen on kovettumista kemiallisen reaktion avulla. /2/

Tässä työssä on käytetty sideaineina shellakkaa sekä Dicco-metallilakan sisältämää nitroselluloosaa, joita käsitellään seuraavassa lisä.

4.2.1 Shellakka

Shellakka on luonnon pihkahartsin, jota on käytetty yli 100 teollisuudenalalla ja sitä tuotetaan vain Intiassa, Thaimaassa ja Kiinassa ja viedään yli 100 maahan maailmassa. Shellakkaa tuottaa Coccidae-sukuun kuuluva hyönteinen, joka muistuttaa kilpikirvaa. Kilpikirvan tavoin tämäkin hyönteinen erittää punaista väriainetta, joka on ollut tunnettua Euroopassa 900-luvulta lähtien. Tämä hyönteinen viihtyy erityisesti *Butea frondosa*-puussa. Naaras erittää valtaosan tuottamastaan hartsista (150mg) hedelmöityneenä. Vaikka hedelmöitetyn sukupolven elinikä on kuusi kuukautta, lakkaa

kerätään ainoastaan kerran vuodessa. Raaka shellakka pestään ja lajitellaan ja sitten sulatetaan, suodatetaan ja jähmetetään pisaroiksi tai liuskoiksi. /3/ /17/

Shellakka on kovaa, kiinteää, amorfista ja haurasta hartsia, joka sisältää pieniä määriä (3-5%) vahaa, joka aiheuttaa sen keltaisen värin ja sen luonteenomaisen miellyttävän tuoksun. Puhdistamaton shellakka ei ole yksittäinen kemiallinen yhdiste vaan on monimutkainen hydroksyloituneiden rasvahappojen ja estereiden ja seskviterpeenihappojen seos. Shellakka on hiukan painavampaa kuin vesi. Sen luonnollinen väri vaihtelee tummanpunaisesta vaalean keltaiseen. Kun sitä kuumennetaan hitaasti, se pehmenee 65-70 asteessa. Sen sulamispiste on 78-82 astetta. /3/ /17/

Shellakka on liukenematonta veteen, glyseroliin, hiilivetyliuottimiin (n-heksaani, terpeni) ja estereihin, mutta liukenee heti alkoholeihin ja orgaanisiin happoihin. Liuottimena on useimmiten käytetty denaturoitua spriitä. Epäorgaanisten alkaliin vesiliuokset liuottavat shellakan helposti. Yleensä laimeampia alkaleja, ammoniakkia, booraksia, natriumkarbonaattia käytetään, kun valmistetaan sen vesiliuoksia.

Shellakka ei ole myrkyllistä ja se on fysiologisesti vaaratonta. Se on termoplastista ja sitä on käytetty moniin sovelluksiin elintarviketeollisuudessa. Sillä on erinomaiset kalvonmuodostusominaisuudet, ja se muodostaa kovan ja kiiltävän kalvon. Lisäksi shellakalla on hyvä adheesio moniin pintoihin. /17/

Shellakka on voimakas sitova materiaali, jolla on alhainen lämmönjohtavuus ja pieni laajenemiskerroin. Sen lämpömuovautuvuus ja kyky absorboida suuria määriä täyteaineita on huomattava. Shellakka kestää hyvin myös UV-säteilyä. /17/

Shellakka on luonteeltaan hapan. Sen happoluku on 70. Sen saippuoitumisluku on 230. Sillä on viisi vapaata hydroksyyli-ryhmää ja hydroksyyli- luku on 260. Sen kyllästymättömyysaste jodiluvulla määritettynä on 18. Vapaiden aldehydiryhmien määrä on 18 karboksyyli-ryhmällä ilmoitettuna. Shellakan keskimääräinen molekyylipaino on 1000. /17/

Shellakka liukenee poikkeuksella tavalla. Liuoksena se on normaalin molekyyliliuoksen ja kolloidisen dispersion välillä. Valmistettaessa shellakasta liuosta kannattaa ensin

antaa hartsin turvota pienessä liuotinainemäärässä ja sitten lisätä vähitellen loput liuotinaineesta rajoittumattoman turpoamisen aikaansaamiseksi, mikä lopulta aiheuttaa liukenemisen. 3/

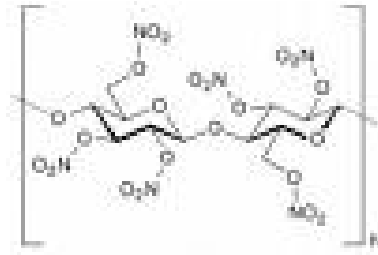
Shellakka voi pehmentyä ja muodostaa kiinteitä kerroksia, jos sitä säilytetään trooppisissa olosuhteissa. Tämä vaikuttaa mahdollisesti sen ominaisuuksiin, vaikka ulkoisesti shellakka-lastuissa ei tapahtuisikaan muutosta./17/

Jos shellakkaa kuumennetaan kauan sen sulamispisteen yläpuolella, se menettää juoksevuutensa ja alkaa muistuttaa kumia ja muuttuu kovaksi, sulamattomaksi ja liukenemattomaksi./17/

4.2.2 Nitroselluloosa

Nitroselluloosaa valmistetaan eri tyyppejä, jotka eroavat toisistaan liukoisuuden ja typpimäärän perusteella. Typpimäärän ollessa suuri (11,8-12,2%) nitroselluloosan liuottimia ovat esterit, ketonit, glykolit ja eetterit. Kun typpimäärä on pieni (10,7-11,2%) liuottimena voidaan käyttää alkoholeja. Nitroselluloosan kanssa käytetään pehmittimiä, jotta selluloosakalvosta ei tule liian haurasta. Pehmittimiksi soveltuvat ftalaattiesterit ja kuivumattomat öljyt kuten risiiniöljy, soijaöljy ja tungöljy. /2/

Nitroselluloosaa on käytetty huonekalumaalien ja lakkojen, automaalien ja teollisuusmaalien sideaineena useimmiten seoksena alkydihartsien tai maleiinihartsien kanssa./2/



Kuva 7: Nitroselluloosan rakennekaava/2/

4.3 Liuotin

Liuottimella tarkoitetaan haihtuvaa nestettä tai nesteseosta, joka liuottaa maalin sideaineen. Sen tehtävänä on antaa maalille sellainen viskositeetti, että se voidaan levittää. Levityksen ja kuivumisen aikana neste haihtuu kalvosta. Neste vaikuttaa paljon maalin maalattavuuteen, kalvonmuodostukseen ja jopa maalikalvon kestävyys. Liuottimen tulee olla sellaista, että käytetty sideaine liukenee siihen mahdollisimman hyvin. /16/

4.3.1 Etanoli

Etyylialkoholi eli etanoli on tunnetuin kaikista alkoholeista. Kemiallinen kaava on C_2H_5OH . Etanoli on kirkas, väritön, polttavan makuinen neste, jonka kiehumispiste on $78,3\text{ }^{\circ}C$. Se on helposti syttyvä palava neste, joka liukenee veteen ja useimpiin liuottimiin. Myytävä etanoli on joko 94,0-painoprosenttista (96,1 til-%) tai absoluutoitua, vedetöntä, min.99,5-painoprosenttista./4/

Etanolilla on ominaisuuksia, jotka tekevät siitä varsin käyttökelpoisen useisiin käyttökohteisiin. Sitä käytetään mm. liuottamiseen, uuttamiseen, jäähdyttämiseen, jäätyminen estoon, veden poistoon, puhdistamiseen, desinfiointiin, pintajännityksen alentamiseen, polttoaineena, laboratorioskemikaalina ja kemiallisena raaka-aineena./4/

4.4 Dispergointiaine

Dispersio tarkoittaa seosta, jossa aineet ovat sekoittuneet tasaisesti toisiinsa. Dispersio on kahden toisiinsa liukenemattoman aineen seos, jossa toinen aine on pieniksi osiksi jakaantuneena toisessa aineessa, dispersioväliaineessa. Dispersioon aikaansaamiseksi voidaan käyttää dispergointiainetta, joilla vähennetään nesteen pintajännitystä.

Tässä työssä on käytetty dispergointiaineina 2-amino-2-metyyli-propanolia (AMP) kuppitestissä sekä etanoliamiinia korroosiokokeissa ja muissa tehdyissä kokeissa.

KOKEELLINEN OSA

Työn kokeellinen osa on luottamuksellisista syistä toistaiseksi salainen.

KIRJALLISUUS

/1/ Verkkokurssi: Materiaalit ja materiaalien valinta. [verkkodokumentti].[Viitattu: 24.6.2008] Saatavissa: http://www.ims.tut.fi/vmv/2004/vmv_2_1_6.php

/2/ Kallioinen, I., Sarvimäki, I., Takala, A., Ådahl, R., Maalialan materiaalioppi. Helsinki: VAPK-Kustannus, 1982. 244s.

/3/ Masschelein-Kleiner, L., Vanhat sideaineet, lakat ja kiinnitteet. Helsinki: VAPK-Kustannus, 1987. 114s.

/4/Altian www-sivu [verkkodokumentti]. [Viitattu 2.7.2008]. Saatavissa: <http://www.altia.fi/Altia/altianet.nsf/sivut/fitemplate2-2-2?OpenDocument&cid=Etyylialkoholi&tree=>

/5/Cabot Corboration www-sivu [verkkodokumentti].[Viitattu 2.7.2008]. Saatavissa: <http://www.cabot-corp.com/cws/businesses.nsf/CWSID/cwsBUS02072001032345PM7229?OpenDocument&bc=Products+%26+Markets/Carbon+Black/Technical+Information&bcn=23/4294967225/3204&entry=product>

/6/ Antila, A-M., Karppinen, M., Leskelä, M., Mölsä, H., Pohjakallio, M., Tekniikan kemia. Helsinki: EDITA, 2005. 303s.

/7/ Tikkanen, M.H, Korroosio ja sen estäminen. Lahti: Lahden kirjapaino- ja sanomalehti Osakeyhtiö, 1960. 256s.

/8/ Cabot Corporation www-sivu [Verkkodokumentti].[Viitattu 3.7.2008]. Saatavissa: <http://w1.cabot-corp.com/popup.jsp?R=160>

/9/Suomen korroosioyhdistys SKY ry, Korroosio käsikirja. Hanko: Hangon kirjapaino Oy,1988. 966s.

/10/ Cabot Corporation www-sivu [Verkkodokumentti].[Viitattu 2.7.2008]. Saatavissa: <http://www.cabot-corp.com/cws/product.nsf/PDSDOCKEY/~~~M1100?OpenDocument&bc=Products+%26+Markets/Carbon+Black/Technical+Information&bcn=23/4294967225/3204&entry=product>

26+Markets/Carbon+Black/Data+Sheets+%26+MSDS&bcn=23/4294967225/3033&entry=product

/11/ Evonic Industries www-sivu [verkkodokumentti]. [Viitattu 3.7.2008]. Saatavissa: <http://www.thecarycompany.com/products/Degussa-Blacks.html>

/12/ Evonic Industries www-sivu [verkkodokumentti]. [Viitattu 3.7.2008]. Saatavissa: <http://www.degussa-fp.de/fp/en/gesch/pigmentru/default.htm?Product=5197>

/13/ Hiilitieto ry, Hiilitieto [verkkodokumentti]. [Viitattu 2.7.2008]. Saatavissa: <http://www.hiilitieto.fi/Page/c15c2ee6-7b32-4a2f-aedc-62785e59147f.aspx>

/14/ Lautinen, V., Metallipintojen teollinen maalaus. Tikkurila Coatings, Lauttapaino, 2003. 80s.

/15/ Printing inks/ selected physical properties. Hochschule der Medien Stuttgart. [verkkodokumentti]. [Viitattu: 24.7.2008]. Saatavissa: http://www.hdm-stuttgart.de/projekte/printing-inks/b_selec0.htm

/16/ Alen, H., Maalit ja niiden käyttö. Helsinki: Hakapaino Oy, 1999. 121s.

/17/Lexport (India) www-sivu [verkkodokumentti]. [Viitattu 3.7.2008] Saatavissa: <http://www.indianshellac.com/shellac.html>

/18/ Paperin ja kartongin pintaenergian mittaaminen. [verkkodokumentti]. [Viitattu 24.7.2008]. Saatavissa: <https://oa.doria.fi/bitstream/handle/10024/4817/TMP.objres.561.pdf?sequence=1>

/19/Sooli-geeli-pinnoitteiden suojaominaisuuksien riippuvuus esikäsittelystä ja pinnoitetyypistä. [Verkkodokumentti]. [Viitattu 24.7.2008]. Saatavissa: http://akseli.tekes.fi/opencms/opencms/OhjelmaPortaali/ohjelmat/PINTA/fi/Dokumentti_arkisto/Viestinta_ja_aktivointi/Julkaisut/Diplomityot/ProGradut/Listyot/dityo-Tiina-Vuorio.pdf.

/20/ 68: SFS 3753. Maalit ja lakat. Tarttuvuuden arviointi hilaristikkokokeella. 2.p. Helsinki: Suomen standardoimisliitto, 1990. 6 s.

/21/ 68: SFS 3765. Maalit ja lakat. Tarttuvuuden arviointi vetokokeella. 2.p. Helsinki: Suomen standardoimisliitto, 1990. 6 s.

/22/Greenwood, N.N, Earnshaw, A., Chemistry of the Elements. Oxford: Pergamon Press Ltd, 1984. 1540s.