

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Juraj Rukavina

Zagreb, 2024. godina.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Ivan Stojanović, dipl. ing.

Student:

Juraj Rukavina

Zagreb, 2024. godina.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se mentoru izv. prof. dr. sc. Ivanu Stojanoviću na iznimnom trudu i znanju kojeg je utkao u ovaj diplomski rad te asistentu Ivanu Fatoviću, mag. ing. nav. arch. na velikoj pomoći i trudu pri provođenju svih laboratorijskih ispitivanja.

Posebno se zahvaljujem mami Ireni, tati Dominiku, sestrama Dori i Sari te djevojci Dei koji su uvijek bili uz mene i učinili ovaj period života nemjerljivo ljepšim, lakšim te njima posvećujem ovaj rad.

Također bih se zahvalio prijateljima koje sam stekao tokom studiranja i koji su uljepšali ovaj period mog života.

Juraj Rukavina



Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 - 04 / 24 - 6 / 1	
Ur.broj: 15 - 24 -	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Juraj Rukavina** JMBAG: 0035217777

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Zaštita podvodnog dijela brodskog trupa antivegetativnim premazima**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Protection of the underwater part of the ship's hull with antifouling coatings**

Opis zadatka:

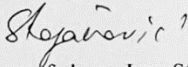
Zaštitni premazi su najčešći oblik antikorozivne i antivegetativne zaštite podvodnog dijela brodskog trupa i imaju ključnu ulogu u trajnosti i performansama broda.

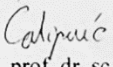
U radu je potrebno opisati tehnologiju zaštite od korozije broda zaštitnim premazima. Posebno treba obraditi problematiku zaštite podvodnog dijela brodskog trupa od korozije i obraštanja. Opisati vrste i značajke antivegetativnih premaza, trajnost zaštite, te dati smjernice za njihov odabir. Navesti prednosti i nedostatke dostupnih antivegetativnih premaza i njihovo područje primjene. Osvrnuti se na razvoj novih načina zaštite brodskog trupa od obraštaja.

U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je pripremiti ispitne pločice i zaštititi ih sustavom premaza s različitim završnim antivegetativnim premazom. Provesti terenska i laboratorijska ispitivanja te dati ocjenu učinkovitosti zaštite ispitanih premaza.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan: Datum predaje rada: Predvideni datumi obrane:
9. svibnja 2024. 11. srpnja 2024. 15. – 19. srpnja 2024.

Zadatak zadao:

Izv. prof. dr. sc. Ivan Stojanović

Predsjednik Povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Ivan Čatipović

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	IV
POPIS TABLICA.....	VII
POPIS OZNAKA	VIII
SAŽETAK.....	X
SUMMARY	XI
1. UVOD.....	1
2. KOROZIJA.....	4
2.1. Korozija u morskoj sredini.....	8
1.1.1. Vlažnost	9
2.1.1. Zagađenost	9
2.1.2. Lokacija.....	9
2.1.3. Orijehtacija.....	10
2.1.4. Temperatura	10
2.1.5. Sunčeva svjetlost.....	10
2.1.6. Vjetar.....	10
2.1.7. Vrijeme	10
2.1.8. Utjecaj godišnjeg doba.....	11
2.1.9. pH vrijednost.....	11
2.2. Ekonomski utjecaj korozije.....	11
3. ZAŠTITA PREMAZIMA.....	13
3.1. Veziva	13
3.2. Pigment	13
3.3. Punila	14
3.4. Aditivi	14
3.5. Otapala	14
3.6. Osvrt na zaštitu premazima u brodogradnji	15
4. PRIPREMA POVRŠINE.....	17
4.1. Cilj pripreme površine	17
4.2. Određivanje metode i postupka pripreme površine	17
4.3. Obrada materijala	18
4.4. Čišćenje površine	20
5. OBRAŠTANJE.....	22
5.1. Negativni utjecaji obraštanja.....	23
5.2. More i njegova svojstva	26
5.2.1. Salinitet	26
5.2.2. Temperatura	27
5.2.3. pH.....	28
5.2.4. Ostala svojstva	28
5.3. Proces kolonizacije	28

5.4. Organizmi koji čine obraštaj	29
5.4.1. Alge.....	30
5.4.1.1. Ulva.....	30
5.4.1.2. Dijatomeje.....	31
5.4.2. Školjke	32
6. ANTIVEGETATIVNI PREMAZI	34
6.1. Povijesni pregled.....	34
6.2. Protuobraštajne tehnologije.....	35
6.2.1. Premazi s netopivom matricom.....	35
6.2.2. Premazi s topivom matricom	36
6.2.3. Samopolirajući premazi	37
6.2.4. Hibridni SPC/CDP premazi	39
6.3. Netoksični premazi	39
6.3.1. Silikonski premazi	40
6.3.1.1. Modifikacije silikonskih premaza.....	41
6.4. Razvoj novih antivegetativnih premaza	42
6.4.1. Hidrogel premazi s dodatkom biocida	42
6.4.2. Polimerni antivegetativni premazi s dodatkom cviteriona.....	45
6.4.3. Samoorganizirajući tankoslojni antivegetativni premazi.....	45
6.4.4. SLIPS antivegetativni premazi	46
6.4.5. Provodljivi antivegetativni premazi	47
6.4.6. Fotokatalitički antivegetativni premazi.....	47
6.4.7. Biomimetički antivegetativni premazi	48
6.4.8. Ecospeed® tvrdi inertni premazi	49
6.5. Odabir antivegetativnih premaza	50
7. EKSPERIMENTALNI DIO	52
7.1. Priprema uzoraka	52
7.1.1. Uzorak J1	56
7.1.2. Uzorak J2	59
7.1.3. Uzorak H1	60
7.1.4. Uzorak H2.....	63
7.1.5. Uzorak I1	64
7.1.6. Uzorak N.....	65
7.2. Usporedba korištenih antivegetativnih premaza	66
7.3. Laboratorijska ispitivanja.....	67
7.3.1. Mjerenje debljine premaza.....	67
7.3.2. Ocjenjivanje tvrdoće premaza.....	68
7.3.3. Analiza sastava premaza XRF metodom	70
7.3.4. Metalografsko ispitivanje uzoraka	71
7.3.5. Kriterij prihvatljivosti	76
7.3.6. Određivanje hrapavosti premaza.....	79
7.4. Slana komora.....	80
7.4.1. Mjerenje debljina premaza nakon slane komore.....	81
7.4.2. Ocjenjivanje tvrdoće premaza nakon slane komore	81
7.4.3. Analiza sastava premaza XRF metodom nakon slane komore	81
7.4.4. Određivanje hrapavosti premaza nakon slane komore	83
7.4.5. Kriterij prihvatljivosti	84
7.4.6. Hrđanje po urezu.....	86
7.4.7. Ocjena propadanja premaza	88

7.5. Terensko ispitivanje	88
7.5.1. Kontrola uzoraka.....	90
7.5.1.1. Kontrola uzorka H1.....	90
7.5.1.2. Kontrola uzorka H2.....	92
7.5.1.3. Kontrola uzorka I1	94
7.5.1.4. Uzorak N.....	96
7.5.1.5. Uzorak J1	98
7.5.1.6. Uzorak J2	100
7.5.1.7. Usporedba stanja uzoraka nakon terenskog ispitivanja	102
7.5.2. Analiza uzoraka nakon terenskog ispitivanja.....	104
7.5.2.1. Mjerenje debljina premaza nakon terenskog ispitivanja.....	104
7.5.2.2. Ocjenjivanje tvrdoće premaza nakon terenskog ispitivanja.....	104
7.5.2.3. Analiza sastava premaza XRF metodom nakon terenskog ispitivanja	104
7.5.2.4. Određivanje hrapavosti nakon terenskog ispitivanja	107
7.5.2.5. Kriterij prihvatljivosti na uzorcima nakon terenskog ispitivanja.....	108
7.5.2.6. Analiza obraštaja.....	109
8. ZAKLJUČAK.....	113
LITERATURA.....	115

POPIS SLIKA

Slika 1.	Procjena porasta trgovine brodovima, BDPa i svjetske populacije [1].....	1
Slika 2.	Dio sustava premaza odlomljen s konstrukcije [3]	3
Slika 3.	Pojednostavljeni prikaz elektrokemijske korozije [5]	4
Slika 4.	Popis različitih materijala – galvanski niz [7]	5
Slika 5.	Faktori koji utječu na proces korozije metalnih materijala [8]	6
Slika 6.	Različiti oblici pojave korozije [8]	8
Slika 7.	Ukupni trošak uzrokovan korozijom na globalnoj razini [10]	12
Slika 8.	Opća korozija raširena na trupu broda [13]	12
Slika 9.	Podjela prevlaka prema karakteru tvari [15]	15
Slika 10.	Primjeri manjkavosti u zavarenom spoju koje je potrebno obraditi [7]	19
Slika 11.	Primjer obrade rubova profila brusilicom [7].....	19
Slika 12.	Obraštanje broda u području propelera	22
Slika 13.	Obraštanje na boku broda.....	23
Slika 14.	Propadanje sustava premaza zbog utjecaja obraštaja	24
Slika 15.	Porast dnevne potrošnje goriva i ostalih troškova kruzera pri različitim brzinama i hrapavostima površine [18]	25
Slika 16.	Povećanje hrapavosti površine trupa broda u ovisnosti o starosti broda [19]	25
Slika 17.	Porast emisije stakleničkih plinova s obzirom na porast hrapavosti površine uslijed obraštanja [20]	26
Slika 18.	Varijacija temperature površine mora, saliniteta i prosječne gustoće u ovisnosti o zemljopisnoj širini [16]	27
Slika 19.	Proces kolonizacije s procijenjenim trajanjem svake faze [16]	29
Slika 20.	Organizmi koji čine većinu obraštaja na brodovima [21]	30
Slika 21.	Morska salata (<i>Ulva Lactuca</i>) [23].....	31
Slika 22.	Tragovi privremene adhezije školjke [24].....	32
Slika 23.	Poprečni i uzdužni presjek <i>Semibalanus Balanoides</i> [25]	32
Slika 24.	Anatomija školjke <i>Semibalanus Balanoides</i> . Vezni organ (lijevo) i vezno ticalo (desno) [5].	33
Slika 25.	Shema rada i brzina otpuštanja biocida kod premaza s topivom (gore) i netopivom matricom (dolje) [27]	37
Slika 26.	Mehanizam samopolirajućeg premaza bez dodatka TBT spojeva prema prijedlogu proizvođaču premaza Chugoku [27]	39
Slika 27.	Princip funkcioniranja FR premaza [30]	41
Slika 28.	Shematski prikaz mehanizma ActiGuard® tehnologije [31]	42
Slika 29.	Prosječna količina biocida na cm ² u HEMPAGUARD X5 i X7 premazima u usporedbi s konvencionalnim SPC premazom (150 μm DSF za HEMPAGUARD i 280 μm DSF za SPC sustav, prema preporučenim vrijednostima) [31].....	43
Slika 30.	Morfologija površina zaštićenih HEMPAGUARD i SPC premazima nakon određenog vremena eksploatacije [31].....	43
Slika 31.	Usporedba predviđene razine otpuštanja biocida kroz modelska ispitivanja i ispitivanja u naravi za HEMPAGUARD X5 i X7 (svi promatrani primjeri su iz trgovačke flote brodova) [31].....	44
Slika 32.	Relativna brzina otpuštanja biocida u premazima s ActiGuard® tehnologijom i SPC premazom u ovisnosti o brzini (logaritamska skala na X osi grafa) [31]	45
Slika 33.	Usporedba SLIPS Dolphine premaza s drugim antivegetativnim premazima	46
Slika 34.	Usporedba mikrostrukture površine kože morskog psa (a) i biomimetičke površine (b) [36].....	48
Slika 35.	Podvodno čišćenje trupa zaštićenog Ecospeed® premazom.....	49

Slika 36.	Trup broda za prijevoz općeg tereta koji plovi u Baltičkom moru: stanje trupa zaštićenog konvencionalnim AF premazom nakon 1 godine eksploatacije (slika lijevo), stanje trupa zaštićenog <i>Ecospeed</i> ® premazom nakon 2,5 godine eksploatacije (slika desno).....	50
Slika 37.	Pripremljen uzorak za ispitivanje	52
Slika 38.	Aluminijski uzorci neposredno nakon rezanja, prije obrade površine	53
Slika 39.	Obrada površine pneumatskom brusilicom	53
Slika 40.	Uzorci pripremljeni za nanošenje premaza	54
Slika 41.	Nanošenje temeljnog premaza na uzorke u kabini za bojanje.....	54
Slika 42.	Mokri češalj za kontrolu DMF	55
Slika 43.	Primjer dva uzorka zaštićena sustavom premaza: uzorak J1 – antivegetativni premaz s netopivom matricom (slika desno), uzorak J2 – samopolirajući antivegetativni premaz (slika lijevo)	55
Slika 44.	Shematski prikaz sustava premaza na uzorku J1 s preporučenim vrijednostima DSF.....	56
Slika 45.	Uzorak J1 nakon nanošenja kompletnog sustava premaza	58
Slika 46.	Shematski prikaz sustava premaza na uzorku J2 s preporučenim vrijednostima DSF.....	59
Slika 47.	Uzorak J2 nakon nanošenja kompletnog sustava premaza	60
Slika 48.	Shematski prikaz sustava premaza na uzorku H1 s preporučenim vrijednostima DSF.....	60
Slika 49.	Uzorak H1 nakon nanošenja kompletnog sustava premaza	62
Slika 50.	Shematski prikaz sustava premaza na uzorku H2 s preporučenim vrijednostima DSF.....	63
Slika 51.	Uzorak H2 nakon nanošenja kompletnog sustava premaza	63
Slika 52.	Shematski prikaz sustava premaza na uzorku I1 s preporučenim vrijednostima DSF.....	64
Slika 53.	Uzorak I1 nakon nanošenja kompletnog sustava premaza.....	65
Slika 54.	Uzorak N zaštićen <i>shopprimerom</i>	65
Slika 55.	Postupak mjerenja debljine premaza	67
Slika 56.	Postupak <i>Shore D</i> testa.....	69
Slika 57.	Uređaj korišten za XRF analizu kemijskog sastava premaza.....	70
Slika 58.	Usporedba udjela bakra i cinka po pojedinim uzorcima	71
Slika 59.	Poliranje uzoraka	72
Slika 60.	Uzorak H1 (uvećanje 100x)	73
Slika 61.	Uzorak H2 (uvećanje 100x)	73
Slika 62.	Uzorak I1 (uvećanje 100x)	74
Slika 63.	Uzorak J1 (uvećanje 100x).....	75
Slika 64.	Uzorak J2 (uvećanje 100x).....	75
Slika 65.	Priprema kružnog reza oko čunjića	77
Slika 66.	Postupak apliciranja sile hidrauličkim uređajem i mjerenje adhezije	77
Slika 67.	Uređaj za određivanje hrapavosti površine	79
Slika 68.	Slana komora, Laboratorij za zaštitu materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje.....	80
Slika 69.	Usporedba udjela bakra i cinka prije i poslije 2 mjeseca u slanoj komori	82
Slika 70.	Usporeba hrapavosti površine prije i poslije slane komore.....	83
Slika 71.	Uzorci s urezima pripremljeni za ispitivanje u slanoj komori.....	86
Slika 72.	Izgled uzoraka nakon 1440 sati u slanoj komori.....	86
Slika 73.	Položaj Poveljane [51]	89
Slika 74.	Mjesto terenskog ispitivanja - luka Poveljana, otok Pag	89

Slika 75.	Usporedba udjela bakra i cinka prije i poslije terenskog ispitivanja.....	105
Slika 76.	Usporedba udjela bakra i cinka po uzorcima nakon terenskog ispitivanja	106
Slika 77.	Usporedba hrapavosti površine uzoraka prije i poslije terenskog ispitivanja	107
Slika 78.	Prosječna masa obraštaja izvagana prije i poslije sušenja.....	112
Slika 79.	Masa obraštaja izražena na površinu	112

POPIS TABLICA

Tablica 1. Prikaz vrijednosti definiranih u jednadžbi (1) te usporedba različitih matrica [29]	40
Tablica 2. Odabir odgovarajućeg AF premaza	51
Tablica 3. Fizikalna svojstva Jotacote Universal N10 premaza	57
Tablica 4. Fizikalna svojstva Safeguard Universal ES premaza	57
Tablica 5. Fizikalna svojstva Racing premaza	58
Tablica 6. Fizikalna svojstva SeaForce 90 premaza	59
Tablica 7. Fizikalna svojstva Hempadur 1557 premaza	61
Tablica 8. Fizikalna svojstva Hempadur 49183 premaza	61
Tablica 9. Fizikalna svojstva Olympic 72900+ premaza	62
Tablica 10. Fizikalna svojstva Micron 300 premaza	64
Tablica 11. Usporedba korištenih antivegetativnih premaza	66
Tablica 12. Izmjerene debljine premaza za pojedini uzorak	68
Tablica 13. Rezultati <i>Shore D</i> testa	69
Tablica 14. Udjeli kemijskih elemenata – uzorci prije slane komore	70
Tablica 15. Procjena prihvatljivosti premaza prema HRN EN ISO 4624	76
Tablica 16. Rezultati <i>Pull-off</i> testa	78
Tablica 17. Rezultati mjerenja hrapavosti (R_a)	79
Tablica 18. Uvjeti ispitivanja u slanoj komori	80
Tablica 19. Debljine premaza nakon 2 mjeseca u slanoj komori	81
Tablica 20. Rezultati <i>Shore D</i> testa nakon 2 mjeseca u slanoj komori	81
Tablica 21. Udio kemijskih elemenata u premazima - nakon 2 mjeseca u slanoj komori	82
Tablica 22. Rezultati mjerenja hrapavosti površine uzoraka nakon 2 mjeseca u slanoj komori	83
Tablica 23. Rezultati <i>Pull-off</i> testa nakon slane komore	85
Tablica 24. Prikaz područja oko ureza nakon čišćenja i širina korozije	87
Tablica 25. Ocjena propadadanja premaza	88
Tablica 26. Izgled uzorka H1 pri mjesečnim kontrolama	90
Tablica 27. Izgled uzorka H2 pri mjesečnim kontrolama	92
Tablica 28. Izgled uzorka I1 pri mjesečnim kontrolama	94
Tablica 29. Izgled uzorka N pri mjesečnim kontrolama	96
Tablica 30. Izgled uzorka J1 pri mjesečnim kontrolama	98
Tablica 31. Izgled uzorka J2 pri mjesečnim kontrolama	100
Tablica 32. Usporedba površina uzoraka prije i poslije terenskog ispitivanja	102
Tablica 33. Izmjerene debljine premaza nakon terenskog ispitivanja	104
Tablica 34. Rezultati <i>Shore D</i> testa nakon terenskog ispitivanja	104
Tablica 35. Udio kemijskih elemenata u premazima nakon tri mjeseca u moru	105
Tablica 36. Rezultati mjerenja hrapavosti uzoraka nakon terenskog ispitivanja	107
Tablica 37. Rezultati <i>Pull-off</i> testa nakon terenskog ispitivanja	108
Tablica 38. Obraštaj uklonjen s obje strane svakog uzorka	110

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
AF		engl. <i>antifouling</i> , antivegetativni
C	mm	suma izmjerenih širina korozije
CDP		engl. <i>controlled depletion polymer</i> , antivegetativni premaz s topivom matricom
CLC		engl. <i>contact leaching coatings</i> , antivegetativni premaz s topivom matricom
CO ₂		ugljikov dioksid
Cu ₂ O		bakrov (I) oksid
CuO		bakrov (II) oksid
DMF	μm	debljina mokrog filma premaza
DSAA		engl. <i>Diethylene Triamine Penta (Methylene Phosphonic Acid) Superhydrophobic Anodic Aluminum Oxide</i>
DSF	μm	debljina suhog filma premaza
DTPMPA		engl. <i>Diethylene Triamine Penta (Methylene Phosphonic Acid)</i> , metilen fosfonska kiselina
E	MPa	Youngov modul elastičnosti
FR		engl. <i>foul release</i> , otpuštanje obraštaja
GHG		engl. <i>greenhouse gases</i> , staklenički plinovi
HOS	g/L	hlapivi organski spojevi
IMO		engl. <i>International Maritime Organisation</i> , Međunarodna pomorska organizacija
l	mm	mjerna duljina
M	mm	širina korozije oko ureza
m	g	gram
MCR	%	engl. <i>maximum continuous rating</i> , maksimalno opterećenje motora pri kojem može raditi duži period
MP		mikroplastika
NaCl		natrijev klorid
Nylon66		vrsta poliamida – (C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O ₂) _n
P	MPa	adhezija, prionjivost
PANI		polianilin
PDMS		polidimetilsiloksan
PE		polietilen
PHFP		perfluorheksilfosfonska kiselina
PMM		ptertin-6-YL-metil-monofosfat
PS		polistiren
PSPC		engl. <i>Performance Standard for Protective Coatings</i> , Standard za kvalitetu završnih premaza
PTFE		politetrafluoretilen
PVF		polivinil fluorid

R_a	μm	srednje aritmetičko odstupanje profila
SEM		skenirajući elektronski mikroskop
SLIPS		engl. <i>Slippery Liquid-Infused Porous Surface</i>
SPC		engl. <i>self polishing copolymer</i> , antivegetativni samopolirajući premaz
t	μm	debljina filma premaza
TBT		engl. <i>tributyltin</i> , tributilkositar
TiO ₂		titanijev oksid
UV		engl. <i>ultra violet</i> , ultraljubičasto zračenje
V	kn(čv)	engl. <i>knot</i> , čvor – brzina broda
W	mm	širina oštrice skalpela
XRF		engl. <i>X-ray Fluorescence</i> , rendgenoluminescencija
ZnO		cinkov oksid
ZnO ₂		cinkov peroksid
γ_c	N/m	kritična površinska napetost
ρ	kg/L	gustoća

SAŽETAK

S razvojem svjetske trgovine i povezanosti ekološki otisak je sve veći i sukladno tome se budi svijest o posljedicama ljudskog djelovanja na Zemlju. Pomorska trgovina kao vodeći način trgovine, razmjene dobara i prijevoza ljudi je jedan od glavnih zagađivača. Cilj današnjih nastojanja i istraživanja je smanjiti taj otisak i povećati efikasnost brodova. Obraštanje i korozija broda su jedni od glavnih problema s kojima se pomorska industrija bori s obzirom da oni imaju katastrofalne financijske i ekološke posljedice. U ovom radu je fokus usmjere na pojavu obraštanja i borbu protiv iste. U posljednje vrijeme su postignuti značajni napreci u razvoju novih, nekonvencionalnih antivegetativnih premaza koji smanjuju pojavu obraštanja uz manju količinu biocida i u isto vrijeme povećavaju efikasnost brodova u plovidbi. U eksperimentalnom dijelu rada je uspoređeno više uzoraka zaštićenih različitim sustavima premaza gdje je fokus bio na proučavanju efikasnosti i kvaliteti antivegetativnih premaza. Korišteni su antivegetativni premazi s netopivom matricom i samopolirajući. Ocjena efikasnosti antivegetativnih premaza je donesena na temelju rezultata terenskog ispitivanja na otoku Pagu dok je korozijska postojanost određena ispitivanjima na uzorcima u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu.

Ključne riječi: antivegetativni premazi, korozija, obraštanje, terensko ispitivanje, brodski trup

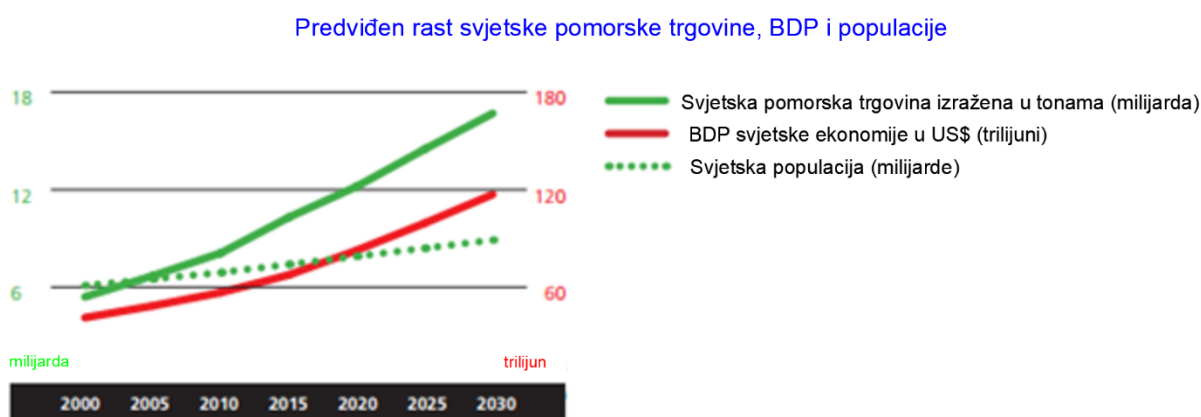
SUMMARY

With the development of global trade and connectivity, the ecological footprint is increasingly significant, and accordingly, awareness of the consequences of human activity on Earth is rising. Maritime trade, as the leading method of trade, exchange of goods, and transportation of people, is one of the main polluters. The goal of today's efforts and research is to reduce this footprint and increase the efficiency of ships. Fouling and corrosion of ships are some of the main problems faced by the maritime industry, as they have catastrophic financial and ecological consequences. This paper focuses on the phenomenon of fouling and the fight against it. Recently, significant advances have been made in the development of new, unconventional antifouling coatings that reduce fouling with a reduced amount of biocides while simultaneously increasing the efficiency of ships in navigation. In the experimental part of the thesis, multiple samples protected by different coating systems were compared, focusing on studying the efficiency and quality of antifouling coatings. Insoluble matrix antifouling coatings and self-polishing coatings were used. The efficiency of the antifouling coatings was assessed based on the results of field testing on the island of Pag, while corrosion resistance was determined through testing of samples in the Laboratory for Material Protection at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb.

Key words: antifouling coatings, corrosion, fouling, field testing, ship hull

1. UVOD

Međunarodna trgovina oslanja se na golemu flotu trgovačkih brodova koja svakodnevno prelazi oceane, povezujući kontinente i omogućujući globalnu razmjenu proizvoda. Pomorska industrija igra vitalnu ulogu u svjetskoj ekonomiji, prevozeći više od 80 % svjetske robe. Prema podacima Međunarodne pomorske organizacije (IMO), broj trgovačkih brodova u svijetu kontinuirano raste, što odražava sve veće potrebe globalnog tržišta za transportom. U 2020. godini svjetska trgovačka flota brojala je preko 95 000 brodova, s ukupnim kapacitetom koji premašuje dvije milijarde tona. Procjenjuje se da je vrijednost robe prevezene brodovima u 2019. godini iznosila više od 14 trilijuna američkih dolara odnosno oko 11 milijardi tona tereta (1,5 tona po stanovniku svjetske populacije) [1]. Na Slici 1 je prikazan graf s procjenom porasta svjetske trgovine brodovima, BDP-a i svjetske populacije.



Slika 1. Procjena porasta trgovine brodovima, BDPa i svjetske populacije [1]

Ovaj masivan promet ima dubok utjecaj na globalnu ekologiju i ekonomiju. S jedne strane, pomorski transport predstavlja najefikasniji način prijevoza velikih količina robe, što ga čini neophodnim za održavanje globalnog gospodarskog rasta. S druge strane, ekološki utjecaji pomorske industrije, uključujući emisije stakleničkih plinova, zagađenje mora i potencijalne incidente poput izlivanja nafte, predstavljaju ozbiljne probleme za održivi razvoj.

Problem korozije je sveprisutan problem u današnjoj industriji, a posebice u pomorskoj industriji koja se temelji na aktivnostima koje se odvijaju u agresivnoj sredini kao što je more. Posljedice korozije su slabljenje integriteta brodske konstrukcije, povećanje troškova održavanja, smanjena operativna učinkovitost i skraćen operativni vijek konstrukcije. Pored

financijskog aspekta, korozija ima i ekološke implikacije, jer može dovesti do curenja štetnih tvari u more (npr. havarije i ispuštanje nafte u more), te povećane potrošnje goriva uslijed smanjenja hidrodinamičkih svojstava broda. Stoga, razvoj učinkovitih metoda za zaštitu od korozije, kao što su napredni premazi i katodna zaštita, predstavlja ključni izazov za industriju. Uvođenje inovativnih rješenja za smanjenje korozije ne samo da doprinosi produženju operativnog vijeka trajanja brodova, već i smanjuje negativne utjecaje na okoliš, te poboljšava ekonomsku održivost pomorskog prijevoza.

Antivegetativni premazi su ključni za održavanje učinkovitosti i operativnosti brodova u ovom kontekstu. Oni sprječavaju nakupljanje morskih organizama na trupu broda, čime smanjuju otpor u vodi i povećavaju energetska učinkovitost. Stoga, korištenje učinkovitih antivegetativnih premaza ne samo da smanjuje troškove i emisije, nego i pridonosi smanjenju ekološkog otiska pomorske industrije.

Međutim, mnogi tradicionalni antivegetativni premazi sadrže toksične biocide koji mogu negativno utjecati na morske ekosustave. Dugotrajna upotreba ovih premaza može dovesti do akumulacije štetnih kemikalija u morskom okolišu, ugrožavajući bioraznolikost i zdravlje morskih organizama. Zbog toga je razvoj ekološki prihvatljivijih premaza postao prioritet u istraživanjima i inovacijama u ovom području.

Antivegetativni premazi predstavljaju ključnu komponentu u održavanju učinkovitosti plovila u pomorskoj industriji. Njihova primarna funkcija je sprječavanje nakupljanja morskih organizama poput algi, školjkaša i bakterija na podvodnom dijelu broda. Nakupljanje ovih organizama, poznato kao *biofouling*, može značajno smanjiti performanse plovila, povećati potrošnju goriva (obraštanje može povećati potrošnju goriva za 10 % do 20 %) i doprinijeti povećanju emisije štetnih plinova, što zajedno rezultira ekonomskim gubicima za brodovlasnika i štetnim utjecajem na biljni i životinjski svijet [2].

Otkako su ljudi počeli ploviti uvidjeli su pojavu obraštanja i njegove štetne posljedice. Postojale su razne metode za sprječavanje obraštaja, od uporabe relativno lako dostupnih materijala poput voska i katrana u samim začetcima pomorske industrije pa sve do današnjeg dana kad se koriste razni premazi s dodatkom bakra ili čak premazi na bazi silikona koji postaju sve zastupljeniji.

Uvođenje antivegetativnih premaza revolucioniralo je pomorsku industriju, omogućujući smanjenje troškova održavanja i povećanje operativne učinkovitosti plovila. Ovi premazi djeluju putem oslobađanja biocida ili stvaranja neprikladne površine za pričvršćivanje organizama, čime smanjuju ili potpuno eliminiraju obraštanje. Međutim, korištenje takvih

premaza također donosi izazove, posebno u pogledu njihovih ekoloških utjecaja. Neki antivegetativni premazi sadrže toksične spojeve koje mogu imati dugoročne posljedice na morski ekosustav ili pak ispuštaju anorganske čestice u okoliš, pod abrazivnim djelovanjem mora na sustav premaza. U analiziranju antivegetativnih premaza najčešće govorimo o mikroskopskim veličinama no nerijetko u okoliš dospijevaju i veći komadi premaza (Slika 2).



Slika 2. Dio sustava premaza odlomljen s konstrukcije [3]

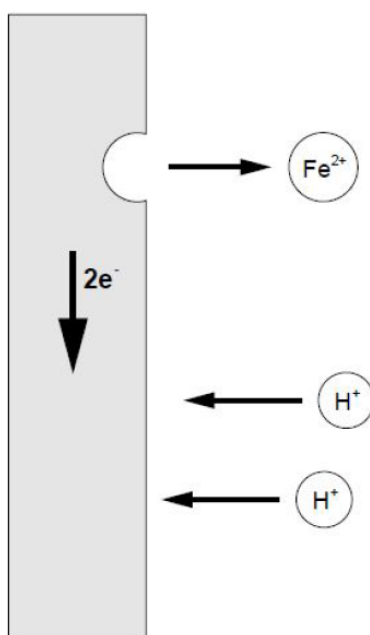
Procjenjuje se da oko 40 % svih korištenih boja i premaza nisu adekvatno korišteni te da završe u okolišu. Sukladno tome preko 60 % se emitira u okoliš u vidu čestica mikroplastike (veličine manje od 5 milimetara). Boje i premazi u brodograđevnoj industriji se stoga smatraju jednim od najvećih izvora mikroplastike (MP) za onečišćenje mora i drugih vodenih sredina (između 156 i 1900 kt/godini). Prema Cardozu et al. 35 % sintetičkih čestica pronađenih u utrobama riba su od boja korištenih u industriji [4].

Cilj ovog diplomskog rada je pružiti sveobuhvatan pregled antivegetativnih premaza, analizirati njihove kemijske sastave, mehanizme djelovanja, te ekološke i ekonomske učinke. Osim toga, rad će istražiti suvremene inovacije u razvoju ekološki prihvatljivijih premaza i njihovu primjenu u industriji. Također će biti prikazan praktični dio to jest eksperiment, pomoću kojeg će biti lakše donijeti zaključak o efikasnosti određenih premaza sukladno mehanizmu zaštite.

Razumijevanje utjecaja antivegetativnih premaza na pomorsku industriju ključno je za održivo upravljanje morskim resursima i smanjenje ekološkog otiska pomorske industrije.

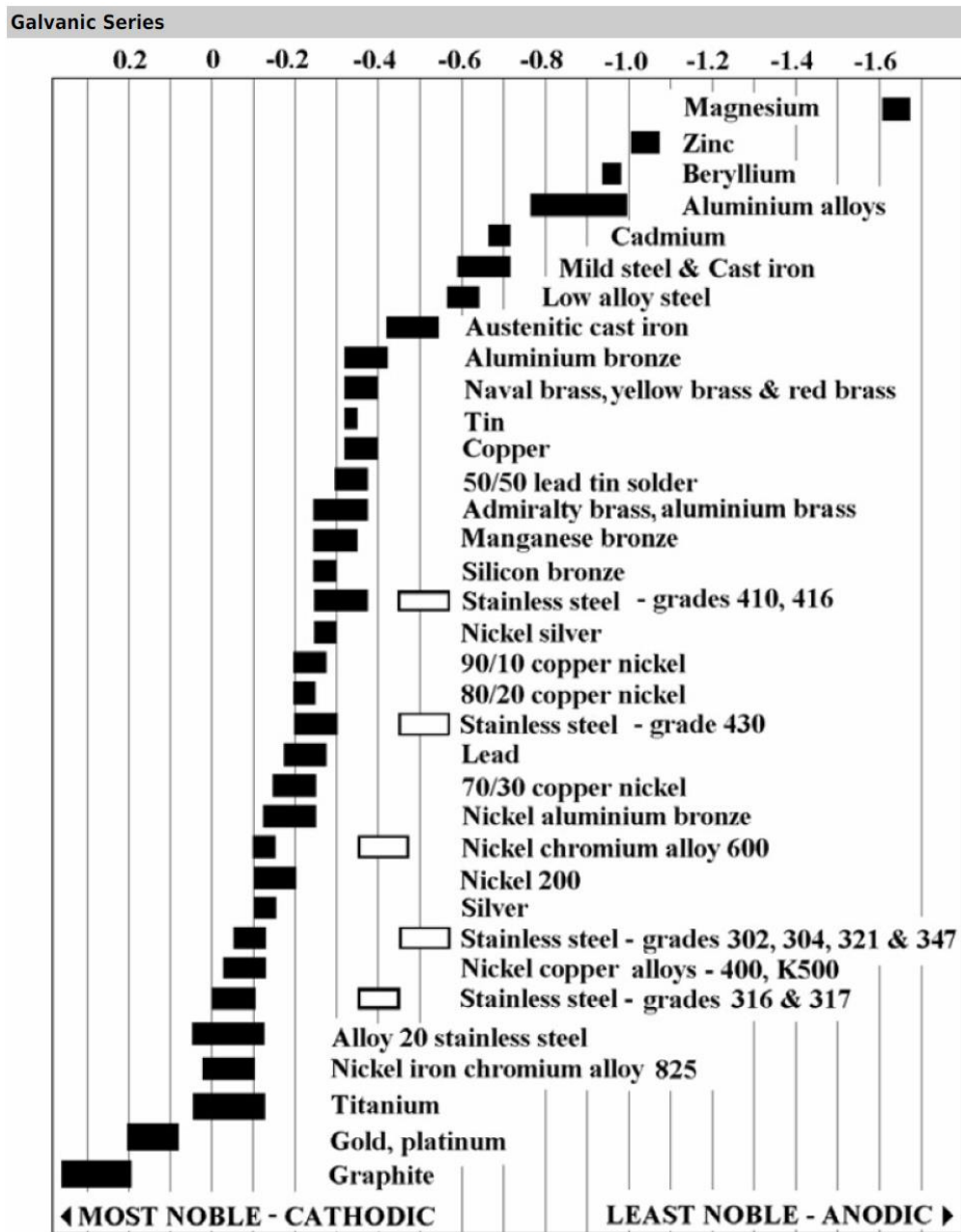
2. KOROZIJA

Korozija (lat. *corrodere*, nagrizati) u tehničkom smislu je nepoželjno trošenje konstrukcijskih metala kemijskim djelovanjem okoline. Kemijskim procesom između barem jedne faze ili komponente metala i barem jedne komponente okoline događa se korozija u neelektrolitima ili kemijska korozija. Posljedica su spojevi – najčešće oksidi i sulfidi. U praksi je češći slučaj elektrokemijske korozije kada se atom metala gubitkom elektrona pretvara u slobodni ion. To je tzv. redoks – proces u kojem nastaje oksidacija – ionizacija metala. Primarni produkt je slobodni metalni kation. Istovremeno se odvija proces redukcije – prihvatanja slobodnih elektrona (depolarizacija) (Slika 3) [5].



Slika 3. Pojednostavljeni prikaz elektrokemijske korozije [5]

Čelik je najzastupljeniji konstrukcijski materijal u brodograđevnoj industriji. Materijal ili sirovina za dobivanje čelika je željezna ruda. Metalurškim procesom se iz rude dobiva metal. Pretvorba se odvija uz unos energije u rudu pa je rezultat procesa metalno stanje koje sadrži visoku energiju. Metal reagira s okolnim tvarima i elementima te preko te reakcije oslobađa energiju koja mu je metalurškim procesom unesena pa prelazi u stanje niže energije (prelazi u stabilnije spojeve npr. okside). Taj prijelaz je pokretačka sila procesa korozije. Metali s većim unosom energije u svom metalurškom procesu su više podložni koroziji i imaju niži potencijal [6]. Prema plemenitosti materijala odnosno sklonosti metala ka koroziji moguće ih je rangirati u galvanski niz kao što je to prikazano na Slici 4.



Slika 4. Popis različitih materijala – galvanski niz [7]

Elektrokemijska korozija nastaje u prirodnoj i tehničkoj vodi, u vodenim otopinama kiselina, lužina, soli i drugih tvari, u tlu, u atmosferi. Atmosfera, doduše, nije elektrolit, ali uslijed kondenzata koji nastaje na metalnoj površini uslijed vlažnosti zraka, stvara se elektrolit i pokreću se elektrokemijski korozijski procesi.

Znanost o sprječavanju i kontroliranju korozije vrlo je složena i komplicira ju činjenica da korozija ima mnogo različitih oblika te na nju utječu brojni vanjski čimbenici. Stručnjaci

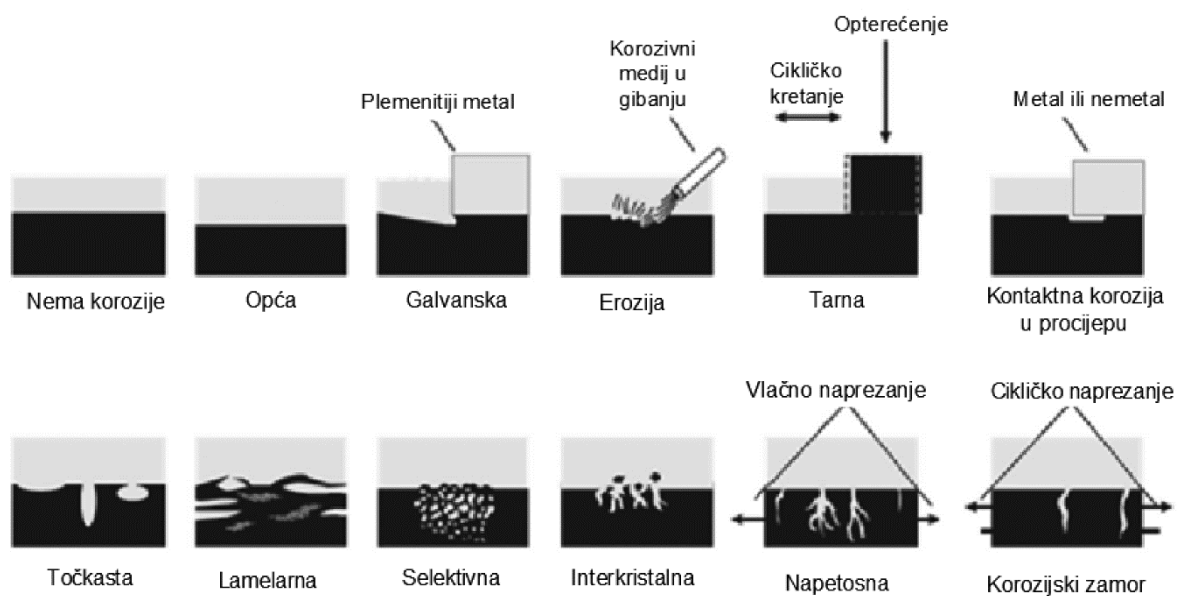
moraju razumjeti učinke okolišnih uvjeta poput otpornosti tla, vlage i izloženosti slanoj vodi na razne vrste materijala; vrstu proizvoda koji će se obrađivati, rukovati ili transportirati; potreban vijek trajanja konstrukcije ili komponente; odgovarajuće metode ublažavanja i druga razmatranja prije utvrđivanja specifičnog problema korozije i određivanja učinkovitog rješenja. Korozijske pojave se na strojarskim i brodograđevnim konstrukcijama i postrojenjima nerijetko javljaju i u kombinaciji s drugim oblicima smanjivanja uporabne vrijednosti. Javljaju se u kombinaciji istodobnog djelovanja mehaničkih, bioloških i električnih faktora [5]. Podjela različitih faktora koji utječu na proces korozije su prikazani na Slici 5.



Slika 5. Faktori koji utječu na proces korozije metalnih materijala [8]

Uz statička vlačna naprezanja nastaje napetosna korozija (engl. *stress corrosion*), a uz dinamička naprezanja korozijski zamor (engl. *corrosion fatigue*). Uz eroziju ili uz kavitaciju nastaje erozijska, odnosno kavitacijska korozija. Tarna korozija (eng. *fretting corrosion*) pojavljuje se na dodirnim ploham dvaju dijelova koji su u eksploataciji izloženi smicanju, i to najčešće uz vibracije. Biološki poticana korozija ili biokorozija nastaje uz djelovanje metabolizma živih bića na proces (npr. korozija u tlu u prisutnosti anaerobnih bakterija).

Posebnu vrstu korozije uzrokuju i lutajuće struje u tlu i u vodi. Prema geometriji, tj. prema obliku razaranja materijala korozija može biti opća, lokalna, selektivna i interkristalna. Opća korozija zahvaća čitavu izloženu površinu metala, a može biti ravnomjerna ili neravnomjerna. Mikroskopski gledano nije ni ravnomjerna korozija svuda jednako brza, pa obično uzrokuje ohrapavljenje glatke metalne površine. Ipak je takva korozija u praksi najmanje opasna jer se lako može pratiti proces i predvidjeti kad valja metalni predmet zamijeniti novim. Opasnija je, naravno, neravnomjerna opća korozija. Lokalna korozija može biti pjegasta (školjkasta), tj. ograničena na pojedine veće dijelove metalne površine, ili točkasta (rupičasta, jamičasta), tj. usko lokalizirana na žarišta približno kružnog presjeka, pri čemu je dubina korozijskog oštećenja nekoliko puta veća od početnog promjera. Razumije se da je pjegasta korozija, a pogotovo točkasta korozija, mnogo opasnija od opće korozije, jer je korozijski proces teže kontrolirati. Stoga su moguće havarije, osobito u mehanički opterećenim konstrukcijama. Točkasta korozija često se naziva piting (engl. *pitting*, stvaranje udubina). Ova se katkad širi ispod površine metala (potpovršinska korozija), pri čemu konačno nastaje korozijsko mjehuranje ili raslojavanje. Poseban oblik pjegaste i točkaste korozije javlja se na kontaktu dvaju elemenata u elektrolitu. Ako su ti elementi od različitih metala, nastaje galvanska kontaktna korozija neplemenitijeg metala, a ako se radi o dva elementa od istog metala, odnosno od metala i nemetala, pojavljuje se kontaktna korozija u procijepu. Selektivna korozija legura može uništavati jednu fazu višefazne legure (npr. grafitizacija sivog lijeva), ili jednu komponentu dvofazne legure (npr. decinkacija mjedi). Interkristalna (intergranularna) korozija širi se uzduž granica metalnog zrna u dubinu. Ta vrsta korozije može dugo ostati nevidljiva, pa je najopasnija, pogotovo s obzirom na naglo smanjenje čvrstoće elemenata. Konačna posljedica interkristalne korozije jest lom ili čak raspad metala u prah. Interkristalne pukotine mogu nastati kao posljedica napetosne korozije, premda se pri tom pukotine šire i transkristalno. U praksi se često istodobno pojavljuju različiti oblici korozije. Tako npr. točkasta korozija može biti prikriivena općom korozijom [5]. Navedeni oblici korozije su prikazani na Slici 6.



Slika 6. Različiti oblici pojave korozije [8]

2.1. Korozija u morskoj sredini

More je izrazito agresivan medij, bogat solima, te djeluje kao snažan elektrolit što značajno ubrzava proces korozije. To dovodi do narušavanja strukturalnog integriteta i skraćivanja vijeka trajanja konstrukcije. Prema HRN EN ISO 12944:2018, more pripada u kategoriju Im 4 (uvjeti uronjenosti) – najstrožu kategoriju pri klasifikaciji okoliša. Pri analiziranju utjecaja mora na pojavu korozije odnosno njen intenzitet potrebno je proučiti više faktora. Glavni faktori su [5]:

- Vlažnost
- Zagađenost
- Lokacija
- Orijentacija
- Temperatura
- Sunčeva svjetlost
- Vjetar
- Vrijeme
- Utjecaj godišnjeg doba
- pH vrijednost.

1.1.1. Vlažnost

Maksimalna vlažnost je maksimalna količina vodene pare koja može biti sadržana u zraku. To se razlikuje za različite temperature, s obzirom da topli zrak može sadržavati više vodene pare nego hladni zrak. Na 10 °C, maksimalna količina vlage u zraku je 9,4 g/cm³ dok je na 20 °C maksimalna količina vlage u zraku 17,3 g/cm³. Relativna vlažnost je izraz koji iskazuje koliko posto je stvarne vlažnosti naspram maksimalne na danoj temperaturi. Relativna vlažnost ima velik utjecaj na pojavu i intenzitet korozije. Iznad 60 % relativne vlažnosti korozija je pojačana odnosno usporena ispod te vrijednosti. U praksi, ispod 50 % relativne vlažnosti se korozija pojavljuje vrlo malo [7].

2.1.1. Zagađenost

Zrak i more zagađeni raznim plinovima i česticama mogu sadržavati agresivne ione koji ubrzavaju pojavu korozije (npr. kisele kiše, čestice prašine) [7]. Komponente koje imaju važan utjecaj na atmosfersku koroziju su: kloridi, sumporni dioksid, dušikovi oksidi i čestice prašine (minerali i sl.). S povećanjem udjela soli (klorida) u zraku, povećava se i brzina korozije. Postotak udjela klorida u atmosferi ovisi o udaljenosti morske obale, nadmorskoj visini, te o smjeru i jačini vjetrova. Prisutnost sumpor dioksida u atmosferi smanjuje kritičnu vrijednost relativne vlažnosti, odnosno povećava agresivnost okoline. Nadalje, povećava debljinu elektrolitskog filma. Povećanjem koncentracije povećava se i brzina korozije [9].

2.1.2. Lokacija

Lokaciju kao faktor dijelimo na udaljenost od obale i na udaljenost od morske razine (visina). Testovi na različitim lokacijama pokazali su da brzina korozije naglo pada s udaljavanjem od morske obale. Već na relativno malim udaljenostima (1 – 1,5 km) od obale, brzina korozije pada na vrijednost koje ukazuju na neovisnost o morskoj atmosferi. Ovisnost brzine korozije o visini pokazuje nejednolike vrijednosti. Najveća brzina korozije je malo iznad glavne linije plime. To područje, osim visoke koncentracije klorida, izloženo je i naizmjeničnom vlaženju i sušenju. Povećanjem udaljenosti od morske razine učestalost vlaženja se smanjuje, a time opada i brzina korozije [9].

2.1.3. Orijentacija

Orijentaciju možemo promatrati s obzirom na vertikalnu os prema Zemlji i otklon za neki kut od te osi, zatim s obzirom na stranu koja gleda prema moru i stranu koja gleda prema kopnu. Orijentaciju s obzirom na stranu koja gleda prema nebu, odnosno ona koja gleda prema dole. Ispitivanjima su utvrđene značajne razlike u brzini korozivskih procesa u odnosu na orijentaciju [9].

2.1.4. Temperatura

Temperatura djeluje na kinetiku korozivskog procesa, utječe na relativnu vlažnost, točku rosišta i vrijeme ovlaživanja. S gledišta korozivskog procesa važno je poznavati površinsku temperaturu materijala ili temperaturu točke rosišta za relativnu vlažnost. Temperatura bitno utječe na brzinu korozije. Povišenjem temperature kod nekih materijala brzina korozije raste, a kod nekih pada. S gledišta atmosfere korozije poželjniji su topli suhi uvjeti u odnosu na hladne i vlažne [9].

2.1.5. Sunčeva svjetlost

Sunčeva svjetlost može utjecati na stupanj vlažnosti, fotosenzitivne korozivske procese i biološke reakcije. Sunčeva svjetlost može zagrijati površinu metala znatno iznad okolišne temperature. Ukoliko je pri tome konstrukcija oblikovana tako da se u njoj može zadržavati tekućina, u uvjetima morske atmosfere može doći do povećanja koncentracije soli u elektrolitu sve do potpunog gubitka vlage [9].

2.1.6. Vjetar

Vjetrovi svojim djelovanjem mogu prenijeti različite čestice i kemijske spojeve koji povećavaju djelovanje atmosfere korozije. Svojim smjerom i brzinom utječu na brzinu taloženja čestica [9].

2.1.7. Vrijeme

Kod mnogih materijala nakon određenog vremenskog perioda dolazi do smanjenja brzine korozije. Ta pojava objašnjava se nastajanjem sloja korozivskih produkata koji djeluje zaštitno za materijal [9].

2.1.8. Utjecaj godišnjeg doba

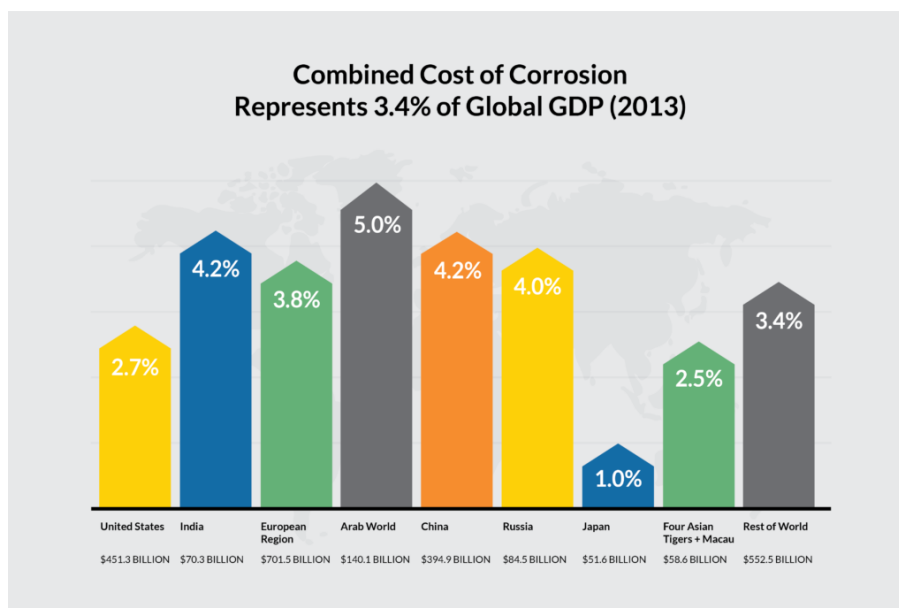
Tijekom godine atmosferske prilike bitno se mijenjaju, što utječe na veliki broj faktora koji imaju utjecaj na brzinu korozije [9].

2.1.9. pH vrijednost

Različiti materijali reagiraju drukčije s obzirom na pH vrijednost okoline. Korozija čelika se bitno intenzivira u kiselim otopinama dok se u jakim lužinama korozija bitno usporava (pasivizacija) [7].

2.2. Ekonomski utjecaj korozije

Ekonomsko značenje korozije je veliko i ono raste s industrijalizacijom privrede. Za popravak oštećenja od korozije potrebno je puno novca, stoga postupci koji mogu spriječiti koroziju su od velike važnosti. Navodi se da između 3 i 5 % bruto domaćeg proizvoda (BDP) u razvijenim zemljama je povezano s korozijskim oštećenjima. Korozija metala uzrokuje američkom gospodarstvu gubitak od oko 300 milijardi dolara svake godine. Čak 15 – 35 % tog troška se može spriječiti odabirom i upotrebom odgovarajućeg sustava zaštite od korozije što bi rezultiralo uštedom od 375 do 875 milijardi američkih dolara godišnje na globalnoj razini [6]. Na Slici 7 je prikazan graf kombiniranih troškova uzrokovanih korozijom što rezultira s 3,4 % svjetskog bruto domaćeg proizvoda prema podacima iz 2013. godine.

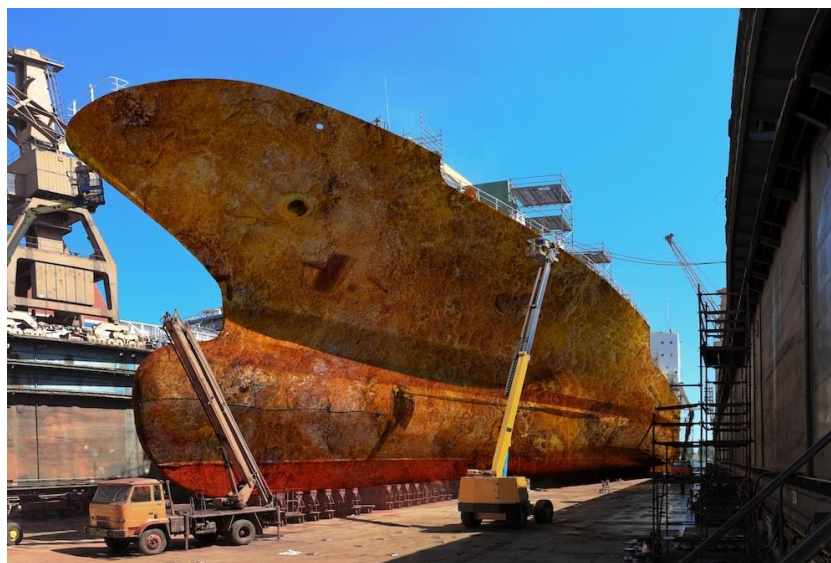


Slika 7. Ukupni trošak uzrokovan korozijom na globalnoj razini [10]

Također treba uzeti u obzir i indirektne troškove uzrokovane pojavom korozije. Američka trgovačka flota doživljava gubitke od \$ 785 milijuna godišnje zbog prijevremenog dokovanja i nemogućnosti obavljanja prijevoza robe u tom periodu [11].

Procjenjuje se da je ukupni trošak uzrokovan korozijom u pomorskoj industriji 50 – 80 milijardi američkih dolara. Od toga direktno 40 % otpada na industriju boja i premaza [12].

Na Slici 8 prikazana je opća korozija raširena na trupu broda.



Slika 8. Opća korozija raširena na trupu broda [13]

3. ZAŠTITA PREMAZIMA

Zaštita broskog trupa od korozije i biološkog obrastanja je ključna za održavanje efikasnosti i sigurnosti plovila. Korištenje zaštitnih premaza jedan je od najučinkovitijih načina za sprječavanje štetnih učinaka morske sredine na različite dijelove broda. Premazi djeluju kao barijera između metala i agresivne okoline. Svaki zaštitni premaz se sastoji od sljedećih glavnih elemenata [5]:

- Veziva
- Pigmenata
- Punila
- Aditiva
- Otapala.

3.1. Veziva

Veziva su nositelji premaza koji povezuju sve komponente u homogenu cjelinu. Kao veziva služe nehlapljive organske tvari u obliku viskoznih kapljevina ili smola. Različita kombinacija veziva daje željeno svojstvo premaza. Vezivo premaznog sredstva razlikuje se od tvari koja čini opnu prevlake ako ona nastaje kemijskih otvrdnjavanjem. Podjela veziva je različita, a najčešća je podjela prema načinu sušenja. U tom slučaju veziva se dijele prema fizikalnom i kemijskom sušenju. Osim prema načinu sušenja veziva se dijele i prema kemijskim spojevima koji ih tvore. Tako postoje veziva na osnovi prirodnih smola, derivata celuloze, prirodnog ili sintetičkog kaučuka, sušivih masnih ulja, poliplasta i bituminoznih tvari [14]. Povezuje pigmente i punila unutar suhog filma te pruža fleksibilnost premaza. Također postoje modificirana veziva koja sadrže više od jednog veziva (epoksi mastik, vinil epoksi). Veziva mogu biti kemijski modificirana dodavanjem grupa novih molekula u osnovnu kemijsku strukturu (epoksi ester, alkidi modificirani stirenom, alkidi modificirani uretanom) [7].

3.2. Pigment

Pigment je ključni sastojak premaza koji pruža pokrivnu moć, poboljšava film premaza, daje boju, povećava postojanost filma i štiti od UV zračenja. Pigmenti se definiraju kao neotopive organske ili anorganske tvari koje selektivno apsorbiraju i reflektiraju svjetlost, čime daju premazima specifičnu boju. Osnovna boja i svojstva pigmenata određeni su njihovim

kemijskim sastavom. Njihova glavna uloga je učiniti premaz neprozirnim, poboljšati mehanička i zaštitna svojstva, povećati kemijsku i tehničku postojanost te unaprijediti refleksiju svjetlosti. Zaštitno djelovanje pigmenata može biti pasivizirajuće, neutralizirajuće ili inhibitorsko [5].

3.3. Punila

Punila su jeftini pigmenti u obliku praškaste tvari anorganskog podrijetla. Ona smanjuju poroznost i cijenu finalnog proizvoda. Također, mogu biti specijalni pigmenti različitog oblika i veličine koji daju sjaj i olakšavaju nanošenje na premaz. Oni omogućavaju nanošenje debljih premaza i poboljšavaju mehanička svojstva filma premaza. Punila se dobivaju iz prirodnih minerala ili sintetskim taloženjem iz vodenih otopina. Podijeljena su na karbonate, sulfate, okside i silikate. Pigmenti i punila moraju biti kompatibilni s vezivima premaznih sredstava i podlogama na koje se nanose. To znači da se moraju lako miješati s vezivima i ne smiju izazvati štetne kemijske reakcije prije ili poslije nanošenja [5].

3.4. Aditivi

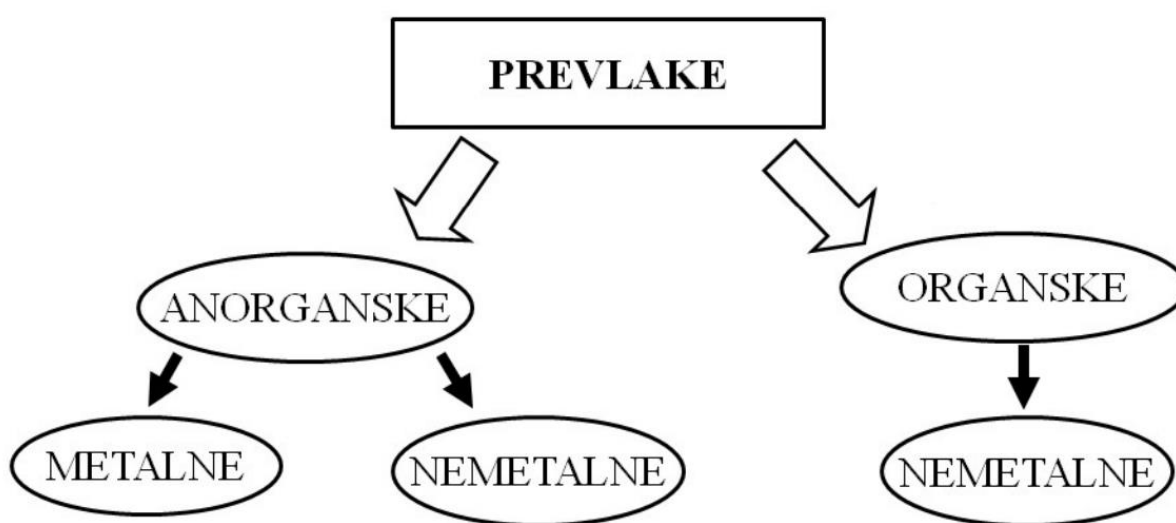
Aditivi su tvari koje imaju značajan utjecaj na svojstva premaza. Dodaju se u premaze kako bi spriječili njihove nedostatke. Aditivi obuhvaćaju slijedeće skupine poput sušila, katalizatora, korozivskih inhibitora, konzervansa, disperzanata i svjetlosnih stabilizatora. Kreda može biti aditiv koji premazu daje veću tvrdoću, ZnO povećava otpornost na UV, AlO služi za ubijanje nametnika, do neki drugi spojevi služe kao baktericidi [5].

3.5. Otapala

Otapala ili razrjeđivači su organski spojevi u kojima se otapa vezivo bez kemijskih promjena. Koriste se za postizanje određene viskoznosti zaštitnih sredstava kako bi se lakše nanosila na metalnu površinu. Postoje ugljikovodici, derivati ugljikovodika s kisikom i klorirani ugljikovodici, pri čemu se ugljikovodici dijele na alifatske i aromatske. Mnoge vrste otapala imaju ograničenja u upotrebi od strane agencija za zaštitu okoliša, kako prema vrsti tako i prema maksimalnom sadržaju organskih otapala u proizvodu [5].

3.6. Osvrt na zaštitu premazima u brodogradnji

Zaštita nanošenjem prevlaka i premaza je najraširenija metoda zaštite površine od korozije i obraštanja u brodogradnji. Kao što je prikazano na Slici 9, možemo ih podijeliti na anorganske i organske. Anorganske prevlake mogu biti i metalne i nemetalne, dok organske mogu biti samo nemetalne. Anorganske uključuju okside i slabo topive slojeve kromata i fosfata, dok se organski premazi i prevlake primjenjuju i u zaštiti od korozije unutarnjih i vanjskih površina brodskog trupa [15].



Slika 9. Podjela prevlaka prema karakteru tvari [15]

Odabir odgovarajućeg premaza nije jednostran i jednostavan posao, te u njemu najčešće sudjeluju predstavnici:

- Brodogradilišta – svako brodogradilište ima određene preferencije prema određenim proizvođačima premaza zbog povoljnije cijene (omogućuje konkurentniju ponudu potencijalnom brodovlasniku) te jednostavnosti korištenja u određenim uvjetima
- Brodovlasnik – može imati različite zahtjeve. Neki brodovlasnici su svjesni važnosti kvalitetnog premaza i pripreme pa će shodno tome uložiti više novca u tom aspektu dok će neki tražiti jeftiniju varijantu i vjerojatno samim time si smanjiti period između dokovanja. Jedan od kriterija je nerijetko i vezan uz estetiku samog premaza i završnog izgleda broda.

- Međunarodnih organizacija – koje najčešće reguliraju pravila i zakone vezane uz utjecaj na ekološki otisak samih brodova te se sukladno tome brodovlasnici i ostale stranke trebaju tome i prilagoditi.
- Proizvođača boja – koji neprestano rade na raznim inovacijama i istraživanjima različitih premaza te najbolje poznaju svoje sustave premaza koje su razvili te shodno tome su najpogodniji za davanje prijedloga drugim uključenim strankama pri odabiru sustava premaza na temelju odabrane rute, vremenu između dokovanja, količini dana provedenih u plovidbi i slično.

Zaštita premazima se temelji na primjeni više različitih premaza. Prvo se nanosi temeljni premaz (engl. *primer*) kao prvi korak u zaštiti materijala te u pospješivanju prionjivosti sljedećih premaza. U brodogradnji se koriste i radionički temeljni premazi (engl. *shopprimer*) koji služi kao privremena zaštita sekcija broskog trupa i ostalih elemenata u fazi izgradnje i opremanja broda, prije nanošenja planiranog sustava premaza. Nakon izrade sekcije, provodi se sekundarna priprema površine i nanosi se temeljni premaz. Međupremaz se aplicira na temeljni premaz s ciljem bolje prionjivosti sljedećeg sloja, bio to završni ili antivegetativni premaz. Međupremaz također, kao i temeljni premaz, ima antikorozivna svojstva [5]. U brodogradnji se za temeljni i međuslojni premaz koriste epoksidni premazi.

Epoksi premazi su dvokomponentni jer im je potreban očvršćivač za otvrdnjavanje. Otvrdnjavanjem ti premazi postaju iznimno čvrsti i postojani te služe kao antikorozivna zaštita podloge na koju ih se nanosi. Nedostatak epoksi premaza je kredanje pri dugotrajnom izlaganju UV zračenju pa nisu preporučeni za uporabu na područjima koja su izložena Suncu i gdje je završni izgled površine bitan. Završni sloj na nadvodnom dijelu broskog trupa ima ulogu zaštite od vanjskih utjecaja okoliša, padalina, UV zračenja, kemikalija. Za zaštitu nadvodnog dijela trupa koristi se poliuretanski premaz.

Antivegetativni premazi se koriste kao posljednji sloj u sustavu premaza na podvodnom dijelu trupa broda. Njihova uloga je spriječiti prianjanje biljnih i životinjskih organizama na trup broda. Obraštanje uvelike utječe na upravljivost broda, potrošnju goriva i emisiju štetnih plinova. Postoje različiti mehanizmi antivegetativnih premaza, poput otpuštanja bakra pod djelovanjem mora na trup broda ili silikonskih premaza koji niskom energijom i glatkoćom površine onemogućuju prianjanje organizama na zaštićeni dio trupa broda.

4. PRIPREMA POVRŠINE

4.1. Cilj pripreme površine

Nerijetko je uvriježeno mišljenje da je premaz najbitnija stavka pri zaštiti površine. Međutim, trebali bismo također uzeti u obzir i podlogu (površinu) i njen utjecaj na trajnost i učinkovitost i općenito kvalitetu sustava zaštite. Podloga, odnosno površina na koju se nanosi premaz, predstavlja temelj ili osnovu premaza, tako da njezine karakteristike imaju izravan utjecaj na vijek trajanja premaza [7].

Učinkovitost sustava boje ovisi o vrsti površine i njezinoj pripremi prije bojanja. Ako je premaz razvijen za zaštitu određene vrste materijala, možda neće biti prikladan za upotrebu na drugačijoj vrsti materijala. Jedan od bitnijih uvjeta za rad s premazima je kontrola točke rosišta odnosno moramo obratiti veliku pažnju da je temperatura površine metala barem 3 °C iznad točke rosišta i relativna vlažnost ispod 85 % [7].

Obično smatramo da priprema podloge prije nanošenja premaza sastoji se od dvije faze [7]:

1. Obrada čelika, gdje se oblik čelika pregledava, na primjer prisutnost oštih rubova, delaminacija u čeliku, neodgovarajući zavareni spojevi itd., i ispravlja se po potrebi.
2. Priprema površine, gdje se površina čelika pregledava i poboljšava tako da zadovoljava zahtjeve premaza koji se nanosi u smislu čistoće, hrapavosti itd..

Čista, suha površina bez oksidnog filma i korozivskih produkata uz osiguranu potrebnu hrapavost pružit će najbolju adheziju za boju [7].

4.2. Određivanje metode i postupka pripreme površine

Pri određivanju metode za pripremu površine poziva se na standard norme HRN EN ISO 8504 – priprema čelične površine prije nanošenja boja i sličnih proizvoda te metode pripreme površine. Izvođač radova treba obratiti pažnju na sljedeće stavke kako bi se odredila pogodna metoda [7]:

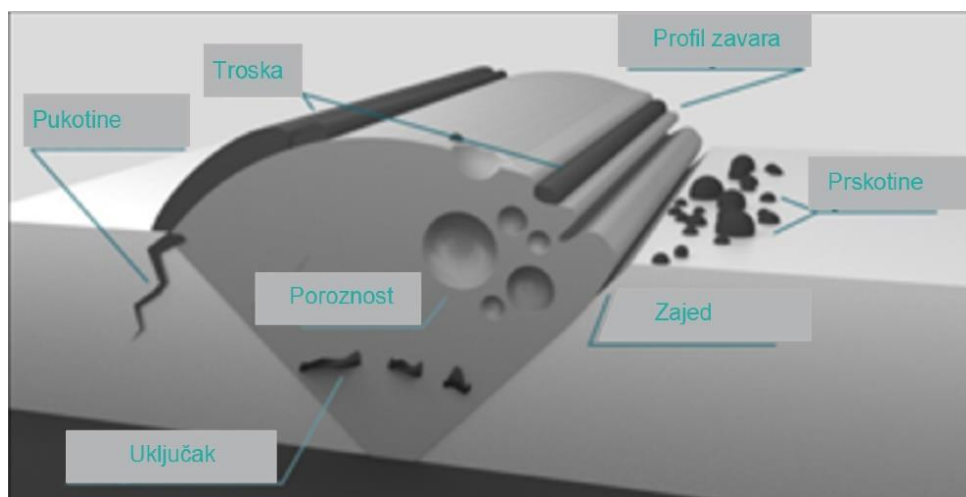
- Stanje površine (novi lim ili već ima premaze na sebi)
- Oprema i radnici koje ima na raspolaganju
- Željeni sustav premaza
- Regulacije i zakoni
- Trošak.

Površina metala može biti nova nezaštićena, prethodno zaštićena te površina sa apliciranim temeljnim radioničkim premazom [7].

- Nezaštićena površina – mora biti provjerena vrsta metala, razina korozije, eventualno tretiranje površine (npr. fosfatiranje), prisutnost kemikalija i kontaminirajućih čestica.
- Prethodno zaštićena površina – potrebno je provjeriti vrstu nanesenog premaza, adheziju premaza, debljinu suhog filma (DSF), stanje površine i eventualne kontaminirajuće čestice.
- Metal zaštićen temeljnim radioničkim premazom – potrebno je odrediti točan tip premaza, provjeriti stanje premaza do eventualnih oštećenja nastalih zavarivanjem i mehaničkim djelovanjem, provjeriti kompatibilnost sa sljedećim predviđenim premazom [7].

4.3. Obrada materijala

Eventualni defekti na površini mogu uzrokovati probleme pri nanošenju premaza i narušiti njegovu dugoročnost i kvalitetu. U slučaju kada nisu obrađeni oštri rubovi na limu (npr. nakon rezanja) ili eventualne čestice od zavarivanja tada je moguće da se na tim područjima sloj premaza neće dobro prihvatiti na površinu što omogućuje vodi da penetrira između sloja premaza i same površine. To uzrokuje pojavu korozije na metalu ispod sloja premaza te se progresivno narušava adhezija premaza. Također kontaminacija površine onemogućuje prodiranje premaza u materijal i adekvatnu adheziju premaza. Neravnomjerna površina (brijeg i dol na površini) rezultira s promjenama površinske napetosti pri sušenju premaza što konačno dovodi do kritičnih točaka u premazu koje pucaju nakon sušenja. Prema navedenom je vidljivo da je od velike važnosti dobro obraditi površinu materijala i ukloniti sve nečistoće od zavarivanja, kontaminacije iz zraka, oštre rubove i ostale nečistoće koje najčešće dolaze iz postupka rezanja i zavarivanja [7]. Na Slici 10 su prikazane česte manjkavosti zavara i štetne posljedice zavarivanja koje je potrebno ukloniti prije nego se nastavi s pripremom površine.



Slika 10. Primjeri manjkavosti u zavarenom spoju koje je potrebno obraditi [7]

Sve prskotine od zavarivanja je potrebno brusiti pomoću brusilice dok se ne dobije zadovoljavajuća razina čistoće i hrapavosti površine. Eventualne nagomilane zavare je potrebno obraditi čekićem i brusilicom sukladno traženoj razini pripreme površine. Oštre rubove je potrebno ukloniti te obraditi na određeni radijus. Zračnosti u prostorima koji su predviđeni za zavarivanje je potrebno ukloniti ponovnim zavarivanjem i brušenjem. Poroznost zavara je najbolje ispraviti ponovnim zavarivanjem odnosno uklanjanjem postojećeg zavara ili povećati pore kako bi premaz uspješno penetrirao u materijal [7]. Na Slici 11 je prikazana obrada profila brusilicom s ciljem dobivanja zaobljenih rubova.



Slika 11. Primjer obrade rubova profila brusilicom [7]

4.4. Čišćenje površine

Onečišćenja površine možemo podijeliti na [7]:

- Vidljiva onečišćenja (kondenzacija, prašina, ulje/mast, okujina, korozija, morski obraštaj).
- Nevidljiva onečišćenja (topljive soli).

Onečišćenja je potrebno ukloniti kako se ne bi narušila adhezija premaza na osnovni materijal. Topljive soli mogu apsorbirati vodu iz okoliša što može dovesti do korozije tretirane površine ili bubrenja premaza zbog osmoze [7].

Abrazivne čestice, koje su ostale na površini nakon abrazivnog čišćenja ili koje su dospjele u mokri premaz, ostavljaju grub trag na površini i povećavaju vjerojatnost pojavljivanja korozije. U slučaju apliciranja premaza na površinu kontaminiranu prašinom, pojavljuju se kritične točke u sloju premaza, može doći do zarobljavanja zraka te su povećane šanse za prijevremeno pojavljivanje korozije [7].

Ulje koje curi iz pneumatskog alata također može onečistiti površinu. U stlačenom zraku iz kompresora, kojeg koristimo za čišćenje površine, mogu završiti kapljice ulja i onečistiti površinu.

Potrebno je ukloniti i sve tragove markera, flomastera i kreda koje su se koristile u označavanju. Zavarivanje kao iznimno zastupljen postupak u brodogradnji, je velik izvor onečišćenja (npr. dim, soli iz zaštitne atmosfere zavara, izgoreni materijal) površine koja se obrađuje. Dim od zavarivanja je preporučeno ukloniti mlazom vode. U slučaju loše pripreme površine nakon zavarivanja dolazi do bubrenja premaza uslijed djelovanja osmoze [7].

Inspektor može onečistiti površinu ako ulazi na brod u prljavim radnim cipelama ili odjeći. Masnoća na ljudskim prstima i dlanovima je također vid kontaminacije koji je potrebno eliminirati [7].

Uobičajene metode čišćenja površine su [5] [7]:

- Čišćenje mlazom slatke vode (po mogućnosti pod velikim tlakom)
- Čišćenje parom
- Čišćenje otapalima
- Odstranjivanje korozijskih produkata abrazivima i vodom
- Odstranjivanje korozijskih produkata plamenom

- Uklanjanje oksidnog filma
- Pjeskarenje, sačmarenje
- Kemijsko i elektrokemijsko čišćenje i uklanjanje korozivskih produkata ultrazvukom.

Otapala se koriste za uklanjanje bioloških i mineralnih tvari s površine metala. Najčešće se koriste alifatski ugljikovodici (benzin, petrolej) i halogenirani alifatski ugljikovodici (trikloretilen, trifluorkloretan). Nedostaci halogeniranih ugljikovodika su zapaljivost, štetna emisija para u okoliš te slabo ili nikakvo miješanje s vodom pa se danas izbacuju iz upotrebe [5].

Čišćenje površine odmašćivačem topivim u vodi započinje nanošenjem sredstva za čišćenje/odmašćivača od dolje prema gore na sve potrebne površine. Potrebno je pustiti sredstvo da djeluje i reagira (uobičajeno 1 – 5 minuta). Nakon toga slijedi ispiranje od dolje prema gore. Postupak se završava posljednjim ispiranjem od gore prema dolje. Odmašćivanje površine pomoću krpa natopljenih razrjeđivačem nije preporučljivo jer se ovim načinom razmazuje tanki sloj kontaminirajućih čestica (npr. ulje) na šire područje, a otpala povećavaju vjerojatnost požara ili eksplozije [7].

Odmašćivanje lužnatim sredstvima je potrebno provesti prije abrazivnog čišćenja. Nakon što je sredstvo nanoseno na površinu potrebno ga je pustiti određeno vrijeme da djeluje. Lužnata sredstva je potrebno isprati mlazom vode pri niskom tlaku (engl. *Low pressure water cleaning*) (250-300 bara) [7].

Uklanjanje obraštaja, soli i preostale boje je bitan postupak kojim se započinje čim brod dođe u dok. Obraštaj će biti puno teže ukloniti ako mu se dopusti da se osuši na zraku. Na mlaznici se koristi tlak od barem 250 bara. Određeni antivegetativni premazi se mogu ukloniti u procesu čišćenja (npr. samopolirajući antivegetativni premazi). Određeni organizmi poput kamenica, dagnji, barnakula mogu zahtijevati dodatno mehaničko uklanjanje kako bi se uklonili [7].

Pri korištenju vode za čišćenje površine potrebno je provjeriti kvalitetu vode: njen izvor (bušotina, pitka voda, rijeke/jezera; boćata voda i sl.), dodatak inhibitora i drugih kemikalija (npr. klor), certifikate, stanje vode (filtrirana prije uporabe, desalinizirana, ponovno korištena itd.). U vodi se mogu naći različite soli, nečistoće, čestice što može dovesti do osmotskog bubrenja premaza, gubitka adhezije [7].

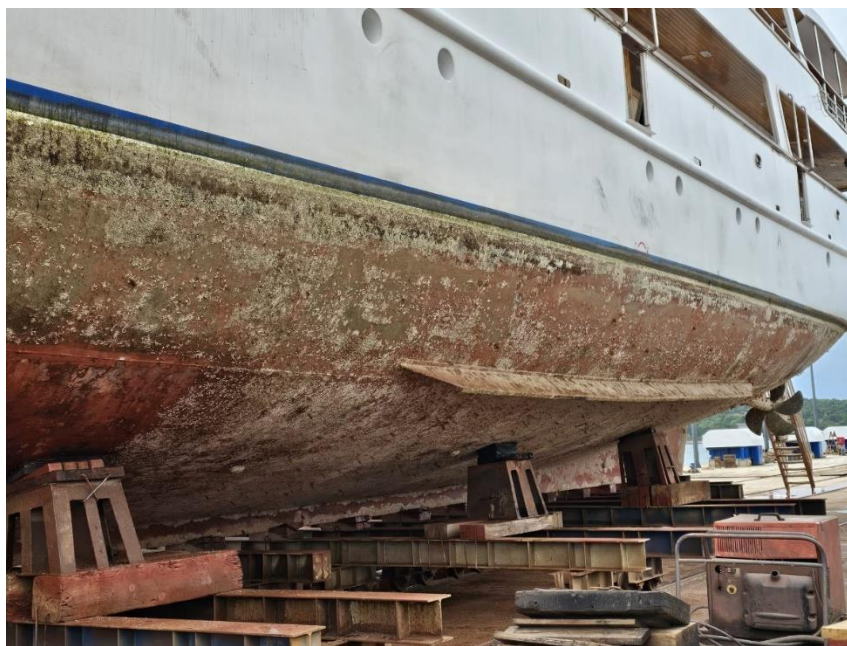
5. OBRAŠTANJE

Morsko biološko obraštanje (engl. *marine biofouling*) se može definirati kao nepoželjno akumuliranje mikroorganizama, biljaka i životinja na površinama uronjenima u more [16].

Na Slici 12 je prikazano obraštanje na krmi, propeleru i kormilu dok Slika 13 prikazuje obraštanje u području boka broda (posebno oko ljuljne kobilice) koji plovi tokom ljetne sezone u Jadranskom moru.



Slika 12. Obraštanje broda u području propelera



Slika 13. Obraštanje na boku broda

5.1. Negativni utjecaji obraštanja

Negativni utjecaji obraštanja na brodove su sljedeći [16]:

- Povećani otpor trenja zbog novonastale povećane hrapavosti površine. To dovodi do povećanja mase, a samim time i do smanjenja brzine (ili preopterećenja motora za postizanje projektne brzine) i upravljivosti. Potrebno je veće opterećenje motora (engl. *MCR, maximum continuous rating*) i veća potrošnja goriva što dovodi do povećane emisije štetnih plinova (SO_x , NO_x , CO_2). Obraštanje također može utjecati na odabir motora i čitavog postrojenja koje je energetski manje učinkovito. To dovodi i do 40 % veće potrošnje goriva te 77 % većih troškova kroz čitavu plovidbu broda.
- Povećani broj dokovanja tokom godine. Vrijeme za plovidbu se zapravo troši na dokiranje i održavanje broda umjesto na trgovinu što uzrokuje velike financijske gubitke. Također je pri češćem dokovanju povećana i generirana količina toksičnog otpada.
- Dolazi do propadanja premaza koje rezultira pojavom korozije, promjenom u boji i promjenom električne vodljivosti materijala.
- Uvođenje različitih vrsti u okoliše gdje prirodno ne pripadaju (invazivne ili neinvazivne).

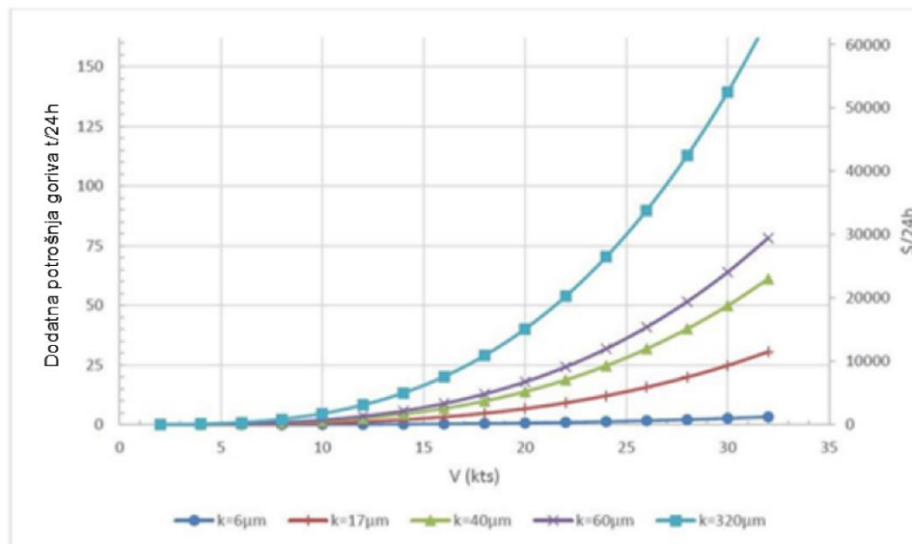
Na Slici 14 je prikazan štetan utjecaj obraštanja gdje je došlo do odvajanja čitavog sustava premaza na određenim dijelovima trupa.



Slika 14. Propadanje sustava premaza zbog utjecaja obraštaja

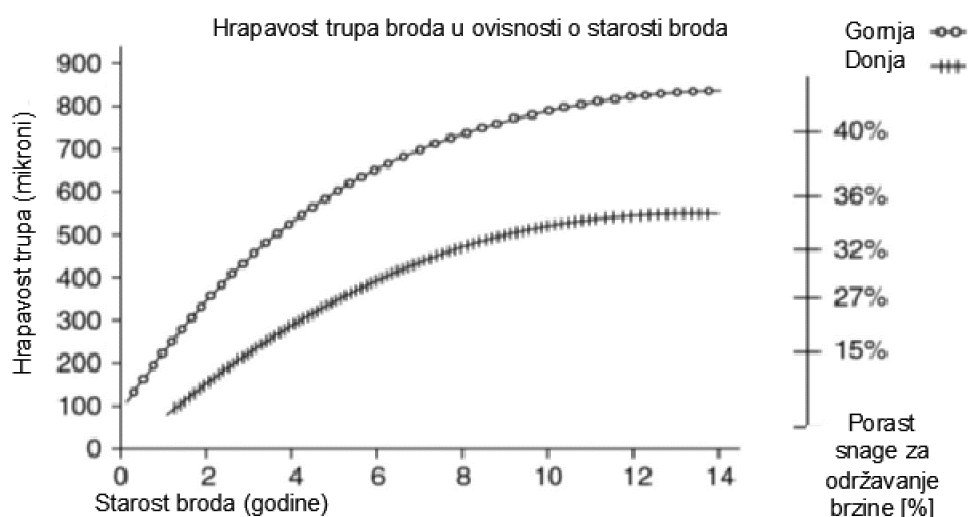
Prema istraživanju Lloyd's Lista u svibnju 2023. godine, utvrđeno je da je transport robe i sirovina morskim putem odgovaran za 3 % emisija štetnih plinova na globalnoj razini. Kad bi trupovi brodova bili bez obraštanja, emisije CO₂ bi se mogle smanjiti za petinu, a potrošnja goriva bi mogla biti smanjena za 19 %. Prema istraživanju kompanije Jotun, samo 38 % brodarskih kompanija smatra da ulaže u antivegetativna rješenja, povrhu suhog dokiranja, koje se provodi najčešće u ciklusima od pet godina. Manjak svijesti i inicijalni trošak se navode kao glavni razlozi za manjak ulaganja u rješenja protiv morskog obraštaja. GloFouling navodi kako

bi brodovi mogli uštedjeti i do \$ 6,5 milijuna na troškovima goriva u periodima od pet godina kad bi usvojili adekvatna rješenja dostupna na tržištu [17]. Na Slici 15 je prikazan graf koji pokazuje porast u dnevnim troškovima i potrošnji goriva jednog kruzera pri različitim brzinama i hrapavostima površine uslijed obraštanja.



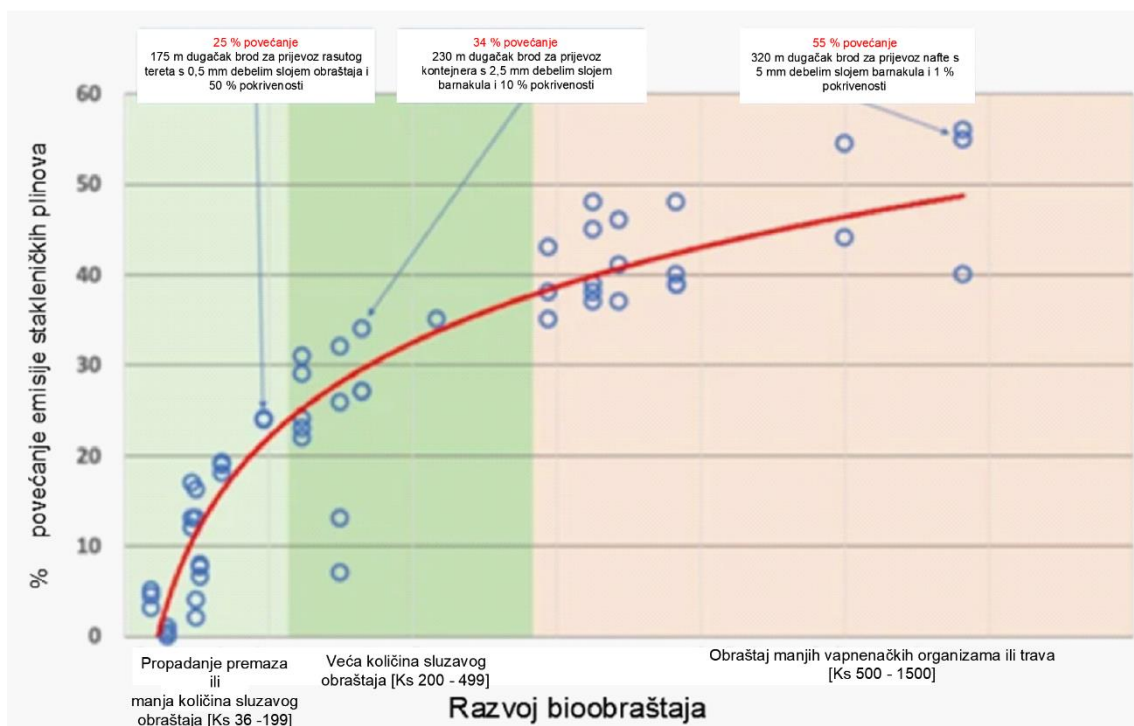
Slika 15. Porast dnevne potrošnje goriva i ostalih troškova kruzera pri različitim brzinama i hrapavostima površine [18]

Slika 16 pokazuje zavisnost povećanja hrapavosti površine o starosti broda u službi te pripadno povećanje snage koje je potrebno za održavanje projektne brzine broda.



Slika 16. Povećanje hrapavosti površine trupa broda u ovisnosti o starosti broda [19]

IMO procjenjuje da bi se proaktivnijim stavom, prema čišćenju trupa broda, mogla smanjiti emisija CO₂ za 198 milijuna tona (Norveška godišnje proizvede šest puta manju količinu) [17]. Na Slici 17 je prikazan graf koji pokazuje porast emisije stakleničkih plinova zbog povećane hrapavosti trupa broda uslijed obraštanja.



Slika 17. Porast emisije stakleničkih plinova s obzirom na porast hrapavosti površine uslijed obraštanja [20]

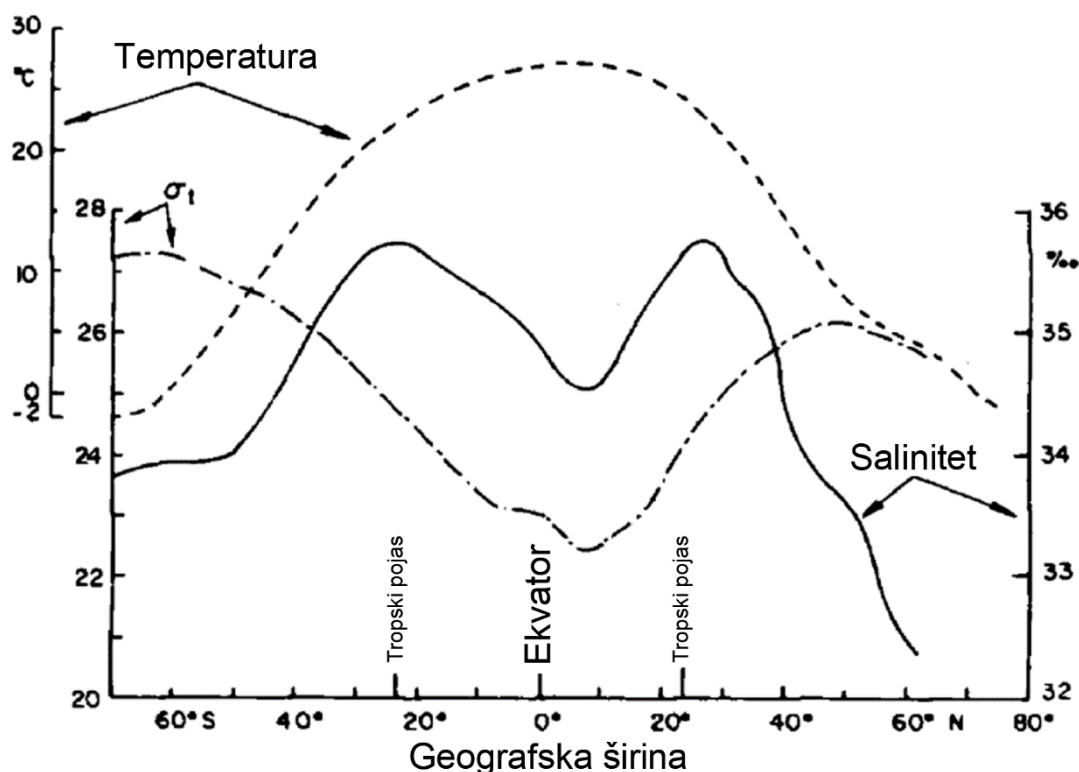
5.2. More i njegova svojstva

Istraživanja su dokazala da su procesi difuzije i kemijske reakcije ključni mehanizmi za učinkovitost biocidnih antivegetativnih premaza te da na njih mogu značajno utjecati uvjeti u moru. Potrebno je kvalitetno karakterizirati okoliš kojem će biti izloženi antivegetativni premazi kako bi se osigurala njihova maksimalna učinkovitost [16].

5.2.1. Salinitet

Visok udio soli u morskoj vodi je njegova glavna karakteristika. Salinitet se može definirati kao ukupni udio krutih tvari u gramima na 1 kg morske vode kad se svi karbonati pretvore u okside, brom i jod se zamijene s klorom i sav organski materijal potpuno oksidira. Na salinitet mogu imati veliki utjecaj priljevi rijeka, otapanje ledenjaka, velike količine padalina te isparavanje.

Utjecaj padalina i isparavanje je posebice izražen u području bliže površini. Ova tvrdnja se slaže s grafom na Slici 18 prema kojem su zabilježene više razine saliniteta u područjima povišenog tlaka (visoka razina isparavanja i male količine padalina) u zoni od 30° južno i 30° sjeverno. Lokalni minimum je oko ekvatora gdje je maksimalno isparavanje u suprotnosti s obilnim padalinama na tom području [16].



Slika 18. Varijacija temperature površine mora, saliniteta i prosječne gustoće u ovisnosti o zemljopisnoj širini [16]

5.2.2. Temperatura

Temperatura površine oceana ima tendenciju ka variranju u ovisnosti o zemljopisnoj širini, -2 °C na polovima do 28 °C na ekvatoru. Temperature mogu lokalno dosegnuti i do 35 °C. U umjerenim zonama varijacije temperature iznose između 10 i 18 °C, u područjima pod kontinentalnim utjecajem (blizu obale, mala mediteranska područja, itd.) dok u područjima oko ekvatora i polova ta varijacija iznosi oko 2 °C. Na otvorenom moru su varijacije rijetko veće od 0,4 °C. Temperatura na površini mora se bitno mijenja tokom godine zbog apsorpcije Sunčevog zračenja, isparavanja, padalina i izmjene temperature s okolinom [16]. Opće je poznato da je problem obraštanja mnogo izraženiji u obalnim i toplim morima.

5.2.3. pH

More je inače lužnato i pH površinskog sloja oceana, gdje je more u ravnoteži s ugljikovim dioksidom iz atmosfere, je između 8,0 i 8,3. Ta vrijednost je također vrlo konstantna u otvorenom moru. U područjima s primjetnom razinom aktivnosti mikrobioloških organizama, moguće su varijacije u pH vrijednosti zbog proizvodnje vodikovog sulfida (niži pH) ili uklanjanja ugljikovog dioksida od strane algi (viši pH). Temperatura također utječe na pH vrijednost – s povećanjem temperature se pH vrijednost smanjuje osim ako nije isparila prevelika količina CO₂ što povećava razinu pH. Moguće su varijacije pH vrijednosti u slučaju otpuštanja nekih komponenti antivegetativnih premaza (npr. Cu₂O) ili u jako zagađenim vodama [16].

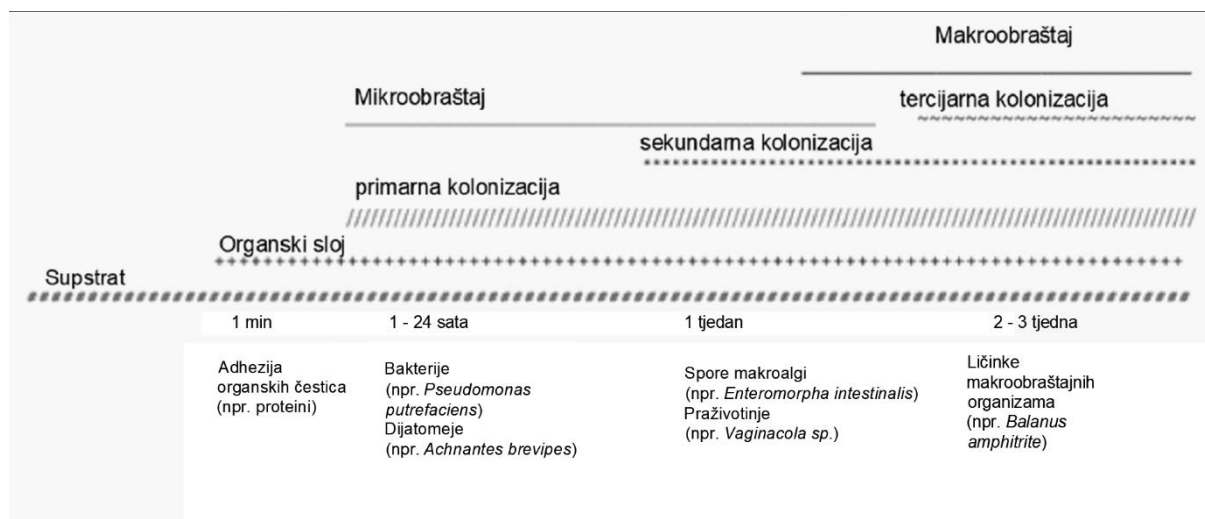
5.2.4. Ostala svojstva

Otopljeni plinovi mogu biti bitan faktor u definiranju brzine korozije i razvoja bioloških organizama. Glavna pretpostavka je da je površina mora zasićena s atmosferskim plinovima (kisik dušik, ugljikov dioksid), ali biološki procesi poput fotosinteze mogu promijeniti njihovu koncentraciju. Koncentracija kisika varira između 0 i 0,8 vol. % iako je rijetko van raspona 0,1 – 0,6 vol. %. Poznato je da prisustvo kisika u bojama na bazi smole može uzrokovati oksidaciju otopljenog bakra (I), što dovodi do djelomične reprecipitacije bakrovog (II) karbonata, bakrovog (II) klorida, bakrovog (II) hidroksida ili čak bakrovog (II) sulfida [16].

5.3. Proces kolonizacije

Organizmi koji sudjeluju u procesu morskog obraštanja su primarno sjedilački organizmi u plićim morima uz obalu. Prijavljeno je oko 4000 vrsta organizama pri proučavanju obraslih površina u moru. S obzirom na specifičnost broda i fluktuacije u uvjetima za organizme (salinitet, temperatura, itd.) ne mogu se svi organizmi prilagoditi tom okolišu. Smatra se da se uobičajeni proces kolonizacije dijeli u četiri glavne faze. Organske molekule poput polisaharida, proteina i proteoglikana (moguće i neki anorganski spojevi) se brzo akumuliraju na svaku površinu i dovode do stvaranja sloja pogodnog za daljnji razvoj [16]. Primarna kolonizacija počinje naseljavanjem i rastom prvih bakterija, što rezultira stvaranjem biofilma. Na početku, adhezija bakterija je slaba i reverzibilna, jer ih za površinu trupa veže samo slaba Van der Waalsova ili elektrostatička sila. Nakon toga, bakterija se nepovratno veže za površinu zbog svoje sazrele stanične strukture i egzopolimera. Sada već zreli biofilm dobiva potrebne

hranjive tvari za daljnji razvoj i razvija se na makroskopskoj razini. Sekundarna kolonizacija se temelji na privlačenju višestaničnih vrsta poput algi i spora na razvijeni biofilm. Ova faza se naziva mikoobraštanje (sluz). U fazi tercijarne kolonizacije dolazi do povećanog nakupljanja čestica i morskih organizama. Makroobraštaj čine makroalge, spužve, mekušci i školjke [5]. Na Slici 19 je prikazan tijek kolonizacije s vremenskim intervalima svake faze uz dane primjere organizama koji čine obraštaj.



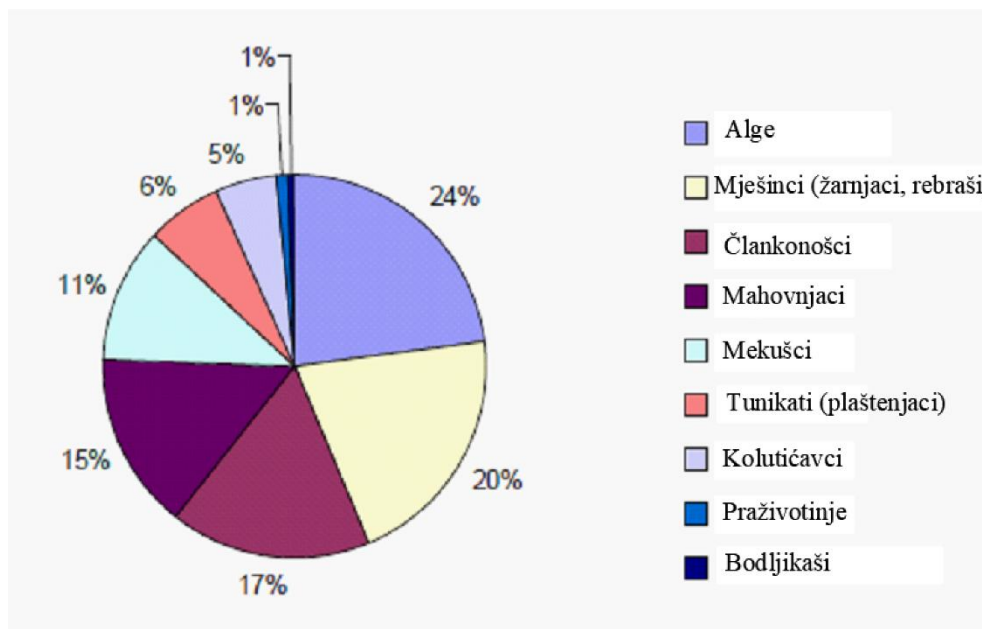
Slika 19. Proces kolonizacije s procijenjenim trajanjem svake faze [16]

Bitno je proučiti i samu interakciju između organizama u procesu kolonizacije jer i to može utjecati na kolonizaciju. Bakterije mogu uzrokovati veliku stopu smrtnosti svom domaćinu u biofilmu i uništiti domaćinski sloj. Bakterije i druge više vrste se mogu boriti za nutrijente, spriječiti razmjenu plinova, blokirati dopiranje svjetla te čak lučiti sekret kojim može spriječiti daljnje prianjanje. Ovaj fenomen služi kao odlična polazna točka za istraživanje ekološki prihvatljivih antivegetativnih premaza [16].

5.4. Organizmi koji čine obraštaj

Kao što je spomenuto u prethodnom poglavlju, identificirano je oko 4000 organizama koji se nastanjuju na brodovima i drugim umjetnim podvodnim površinama. Najčešći mikroorganizmi uključuju bakterije, dijatomeje i spore algi, dok su među makroorganizmima najčešće prisutni cjevasti crvi, mahovnjaci, alge, dagnje i školjke [5]. Na Slici 20 je graf koji je rezultat istraživanja *The Woods Hole Oceanographic Institute* iz 1952. godine. To istraživanje je bilo vrlo detaljno, te prema Salta et al. ([21]), do trenutka pisanja rada (2009. g.), najbolje što se

tiče proučavanja obraštanja na umjetnim površinama uronjenih u more (pogotovo brodova). Nakon 50 godina (Lewis, 2002. g.) je napravljeno novo istraživanje u kojem su potvrđene najzastupljenije grupe organizama u obraštanju brodova.



Slika 20. Organizmi koji čine većinu obraštaja na brodovima [21]

5.4.1. Alge

Alge su velika i raznolika skupina jednostavnih, najčešće autotrofnih organizama. Postoje jednostanične (mikroalge kao što su dijatomeje) i višestanične alge koje se nazivaju morskim travama. Alge su jednostavni eukariotski organizmi jer nemaju mnoge različite organe poput onih kod kopnenih biljaka. Sve prave alge imaju jezgru zatvorenu unutar membrane i kloroplaste vezane unutar jedne ili više membrana. Najraširenije su smeđe alge (koljeno: *Ochrophyta*; razred: *Phaeophyceae*), zelene alge (koljeno: *Chlorophyta*; razred: *Chlorophyceae*) i crvene alge (koljeno: *Rhodophyta*; razred: *Florideophyceae*) [21].

5.4.1.1. *Ulva*

Zelena alga *Ulva* (*lat. Ulva Lactuca*), poznata kao morska salata, ima listoliko razvijenu stabljiku (Slika 21). Raste uz kamenu podlogu u plitkoj vodi, a najbolje uspijeva u bočatoj vodi [22]. Proizvodnjom velikog broja zoospora *Ulva* se uspijeva naseliti na nove površine. Kada plivajuće spore pronadu odgovarajuću površinu, naseljavaju se i pričvršćuju se pomoću

hidrofilnog glikoproteinskog sekreta. U prvih nekoliko sati započinje njihovo klijanje, dioba stanica i rast, te se spora razvija u mladu biljku koja ostaje čvrsto vezana za supstrat [5].



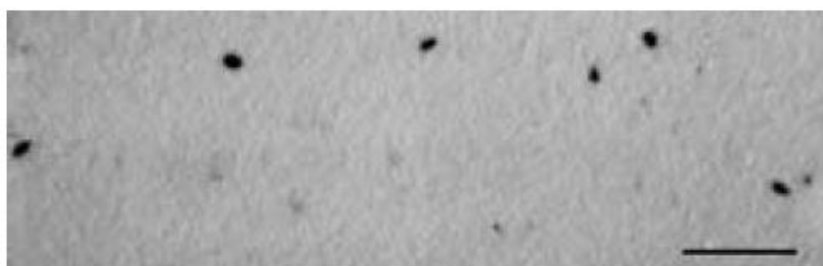
Slika 21. Morska salata (*Ulva Lactuca*) [23]

5.4.1.2. Dijatomeje

Dijatomeje su smeđe pigmentirane jednostanične alge okružene zidom od silicijevog dioksida. Razmnožavaju se vegetativno i spolno. Vegetativno razmnožavanje odvija se procesom mitoze, pri čemu se veličina ćelije smanjuje sa svakim dijeljenjem. Spolno razmnožavanje započinje kada ćelija dosegne veličinu pri kojoj se više ne može dijeliti. U nepovoljnim uvjetima mogu stvoriti trajne spore s ojačanim silicijevim omotačem. Najčešće naseljavaju hladnija mora. Dijatomeje su posebno zanimljive jer imaju visoku otpornost na biocidne premaze i teško ih je ukloniti s netoksičnih *foul release* premaza. Nemaju organe za plivanje pa se pasivno prenose strujama i lokalnim gibanjima mora. Poput bakterija, dijatomeje se pričvršćuju izlučivanjem velike količine sluzavih polimernih tvari, uglavnom polisaharida, što im omogućuje mehanizam klizne pokretljivosti. Nakon toga se stanice dijatomeja dijele, brzo stvarajući kolonije koje s vremenom formiraju biofilm debljine do 500 μm . U procesu obraštanja dominira ograničen broj vrsta dijatomeja, a najčešće vrste na biocidnim i *foul release* (FR) premazima su *Navicula* i *Amphora* [5].

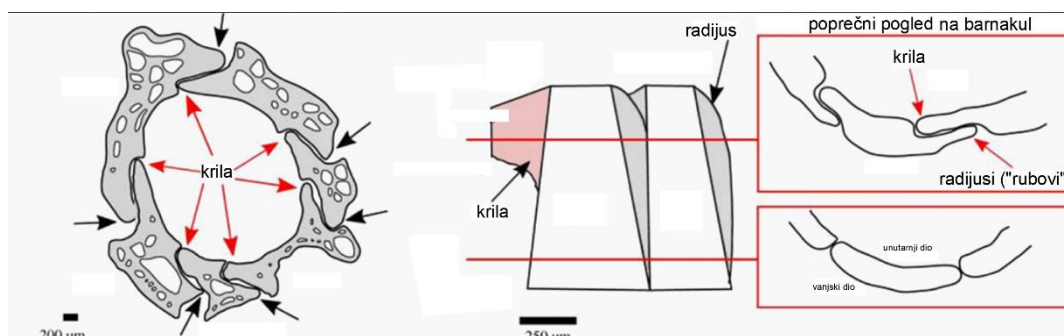
5.4.2. Školjke

Školjke su člankonošci i obraštajni organizmi koji uzrokuju najveće promjene u otporu broda. Shodno tome svaki kvalitetni antivegetativni premaz mora efikasno djelovati protiv pojave i razvoja školjaka na podvodnom dijelu trupa broda. U zreloj fazi svog života, školjke su prekrivene tvrdom vapnenačkom ljuskom i trajno su pričvršćene za uronjene ili povremeno vlažne površine. Na početku svog života se hrane planktonom i prolaze kroz faze mitarenja. Kada dosegnu završnu fazu, školjke su veličine oko 500 μm i slobodno plivaju morem prije nego se prihvate za supstrat. Kada se zalijepe za čvrsti supstrat, to znači da su ušle u zrelu fazu života. U periodu istraživanja, školjke se kreću po površini koristeći par ticala preko kojih izlučuju sekret za privremeno prianjanje. Nakon istraživanja površine supstrata školjka se nerijetko odlijepi te kao posljedica toga su vidljivi tragovi na površini u vidu mjehurića (Slika 22) [24].



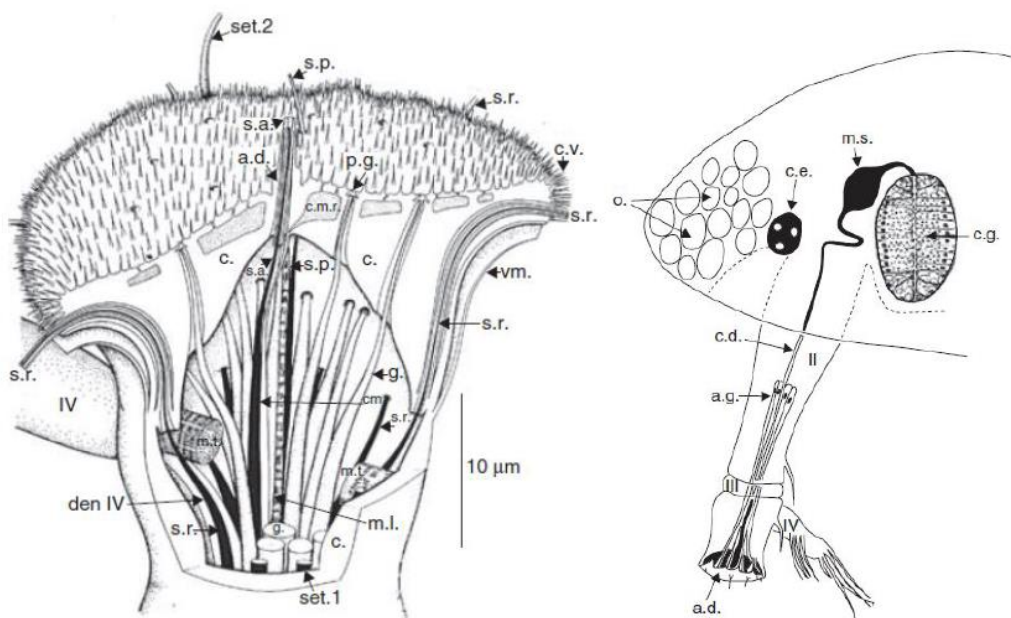
Slika 22. Tragovi privremene adhezije školjke [24]

Semibalanus Balanoides je sesilni organizam koji se pričvršćuju na tvrde podloge preko kalcificirane podloge ili organske membrane. Egzoskelet u obliku stošca sastoji se od četiri, šest ili osam pločica, ovisno o vrsti, koje se preklapaju na šavovima ili zglobovima (Slika 23). Dijelovi ploče koji se preklapaju s unutarnje strane nazivaju se krila, a dijelovi koji se preklapaju izvana nazivaju se radijusi ('rubovi') [25].



Slika 23. Poprečni i uzdužni presjek *Semibalanus Balanoides* [25]

Na Slici 24 prikazan je vezni organ školjke *Semibalanus Balanoides* smješten u trećem članku ticala. Prikazana je unutarnja struktura s osjetnim organima (crna boja) i površinskim dlačicama za koje se vjeruje da povećavaju adhezivnu površinu. Vrste koje su izložene većim hidrodinamičkim silama imaju gušće raspoređene dlačice. Povezivanje s površinom može biti olakšano proteinskim izlučivanjem iz žlijezde u drugom članku ticala, koje kroz dvije koncentrične pore dolazi do veznog organa. Budući da školjke moraju biti sposobne odvojiti se od površine, izlučivanje proteina stoga služi kao privremena adhezija te ostavlja otisak. Mehanizam adhezije također uključuje i molekularne sile između površinskih dlačica i supstrata površine te viskozne sile izlučevine. Prema istraživanju Yule & Crisp-a (1983) adhezivne sile iznose 0,2-0,3 MPa [5].



Slika 24. Anatomija školjke *Semibalanus Balanoides*. Vezni organ (lijevo) i vezno ticalo (desno) [5].

6. ANTIVEGETATIVNI PREMAZI

6.1. Povijesni pregled

Evolucija premaza protiv obraštanja traje već nekoliko stoljeća. U početku su korištene jednostavne mjere za suzbijanje obraštanja na brodovima. Oko 200. godine prije Krista, zaštitni slojevi vrućeg asfalta, katrana i masti nanosili su se na trupove drvenih brodova. Kasnije su se za istu svrhu počele koristiti tanke olovne ploče. U doba Velikih geografskih otkrića (15. – 17. stoljeće), uočeno je da školjke i morske trave značajno usporavaju brzinu brodova, što je potaknulo uporabu bakra ili mjedi za premazivanje dna brodova. Poznat primjer takve primjene je Cutty Sark, koji ima premaz od mjedi. Takvi tanki slojevi bakra pokazali su se ključnima u borbi protiv *biofoulinga*, što je posljedično olakšalo uspon Britanije kao pomorske sile u 18. stoljeću. Do kasnog 18. stoljeća, razni toksični spojevi kao što su arsen, sumpor i živa korišteni su za zaštitu trupa. 1926. godine američka mornarica razvila je premaz protiv obraštanja napravljen od smole, s bakrenim i živinim oksidima kao punilima, koji je mogao odolijevati obraštanju do 18 mjeseci [26].

Pedesete godine 20. stoljeća označile su odstupanje od konvencionalnih premaza protiv obraštanja, što je potaknulo potragu za inovativnom tehnologijom protiv obraštanja. Nizozemski znanstvenik van der Kerk otkrio je svojstva tributilkositar (TBT, engl. *tributiltin*) spojeva u borbi protiv obraštanja, koji su smatrani najdjelotvornijom tehnologijom protiv obraštanja tog doba, što je dovelo do njihove široke upotrebe u svijetu. Međutim, iako su ovi premazi bili vrlo učinkoviti u sprječavanju obraštanja, predstavljali su značajnu ekološku prijetnju. Ekološka katastrofa izazvana uporabom tributilkositra uključivala je deformacije ljuštura kamenica i abnormalni razvoj ličinki, što je dovelo do kolapsa industrije kamenica u zaljevu Arcachon u Francuskoj 1980-ih. Istraživanja su pokazala da se spojevi tributilkositra akumuliraju u raznim organizmima, uključujući rakove, ribe, ptice, sisavce pa čak i ljude. Ovi spojevi uzrokovali su hermafroditizam i abnormalan rast u mnogim organizmima, a zbog njihove spore razgradnje i značajne akumulacije u morskim okolišima, njihovi štetni učinci trajali su mjesecima ili čak desetljećima [26].

Rastuća svijest o štetnim učincima TBT spojeva dovela je do uvođenja zakona u raznim zemljama, uključujući Ujedinjeno Kraljevstvo (1987. g.), Sjedinjene Američke Države (1988. g.), Kanadu (1989. g.), Australiju (1989. g.) i Europsku uniju (1989. g.), kojima se zabranjuje njihova upotreba na malim i velikim plovilima. Nakon toga, 2001. godine, Međunarodna pomorska organizacija (IMO) preporučila je globalnu zabranu proizvodnje i uporabe premaza

protiv obraštaja koji sadrže tributilkositar, stupajući na snagu 1. siječnja 2003. odnosno 1. siječnja 2008. godine. Ova zabrana istaknula je hitnu potrebu za ekološki prihvatljivim alternativama u području premaza protiv obraštanja. Kao odgovor na ovaj hitan zahtjev, postignut je značajan napredak u razvoju premaza protiv obraštanja. Trenutno postoji više priznatih kategorija naprednih premaza protiv obraštanja, od kojih svaka ima jedinstvena svojstva i mehanizme. Te kategorije uključuju biomimetičke premaze, samopolirajuće premaze (SPC), premaze s otpuštanjem obraštanja (FRC), premaze protiv obraštanja s dodatkom cviterionskih polimera, samoorganizirajuće tankoslojne premaze, SLIPS antivegetativne premaze, provodljive premaze i fotokatalitičke premaze protiv obraštanja. Ovi napredci u tehnologijama premaza protiv obraštanja nude različite pristupe za smanjenje problema morskog obraštaja [26].

6.2. Protuobraštajne tehnologije

Iako svi antivegetativni premazi imaju kao cilj eliminirati pojavu obraštanja odnosno maksimalno je smanjiti, svaki premaz to postiže na različite načine. Sukladno tome ih možemo podijeliti u dvije veće grupe [5]:

- Kemijski aktivni premazi koji utječu direktno na obraštajuće organizme kemijski aktivnim spojevima.
- Netoksični premazi koji sprječavaju obraštanje onemogućavajući njihovo prianjanje i potiču njihovo otpuštanje bez djelovanja biocida.

Kemijski aktivni premazi djeluju na principu oslobađanja biocida iz matrice i mogu se svrstati u tri kategorije [5]:

- Premazi s netopivom matricom (CLC)
- Premazi s topivom matricom (CDP)
- Samopolirajući premazi (SPC).

6.2.1. Premazi s netopivom matricom

Premazi s netopivom matricom, poznati kao CLC premazi (engl. *Contact Leaching Coatings*) protiv obraštanja koristi veziva velike molekularne mase, kao što su akrili, vinili ili klorirani

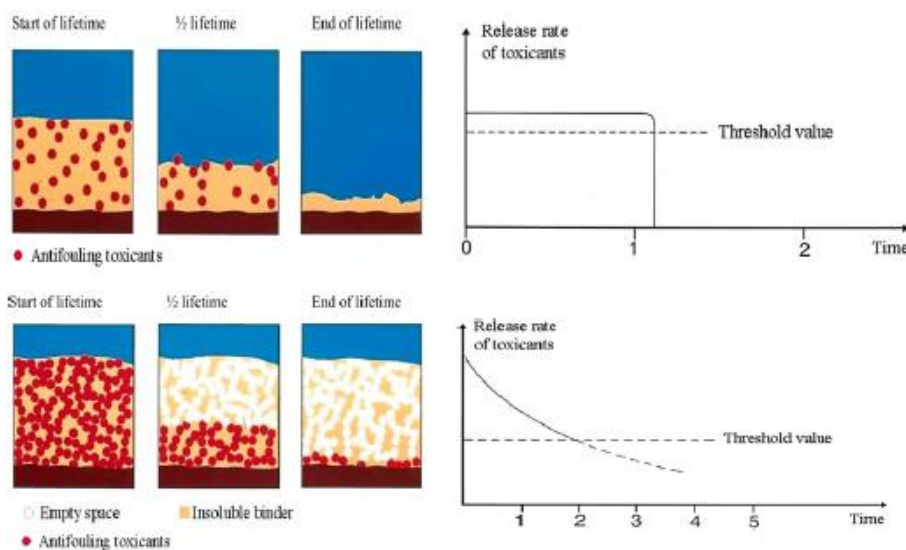
kaučuk, od kojih su svi netopivi u morskoj vodi. S obzirom na njihove dobre mehaničke karakteristike čvrstoće, mogu sadržavati velike količine toksičnih tvari, čije čestice mogu biti u izravnom kontaktu jedna s drugom i posljedično se postupno otpuštati. Budući da vezivo nije topivo u morskoj vodi, kako se toksični agensi koje sadrži oslobađaju, morska voda prodire kroz pore koje ostaju prazne i nastavlja otapati sljedeće toksične čestice (Slika 25). Međutim, kako su izložene toksične čestice dublje u filmskom sloju boje, brzina oslobađanja toksičnih tvari postupno opada s vremenom, a zaštita postaje sve manje učinkovita. S druge strane, sačasta struktura koja ostaje u premazu pridonosi povećanju hrapavosti površine i većoj sklonosti zadržavanju zagađivača iz mora, što također pridonosi blokiranju oslobađanja toksičnih tvari. Iz tih razloga, trajanje premaza dobivenih ovim bojama je između 12 i 24 mjeseci, ovisno o težini uvjeta izloženosti, što ograničava njihovu primjenu na nekim vrstama brodova. S obzirom na visoku inertnost polimera koji se koriste kao veziva u ovoj vrsti boje, brodovi zaštićeni njima imaju manje problema s dokovanjem, zahvaljujući njihovoj oksidacijskoj i foto-oksidacijskoj stabilnosti [27].

6.2.2. Premazi s topivom matricom

Premazi s topivom matricom razvijeni su kako bi se izbjegao gubitak učinkovitosti protiv obraštanja tijekom vremena, korištenjem veziva koje se može otopiti u morskoj vodi. Klasični materijal u tim sustavima sadrži velike udjele kolofonija. Kolofonij je prirodna i vrlo kompatibilna smola dobivena iz izlučevina borova i jela. Njegov varijabilni sastav, koji pridonosi prilično nepredvidivoj učinkovitosti boja na bazi prirodnog kolofonija, općenito se sastoji od oko 85-90% kiselih materijala, od kojih su abijetinska i levopimarinska kiselina najvažnije. Svaka od ovih kiselina sadrži dvije dvostruke veze i karboksilnu skupinu. Ove konjugirane dvostruke veze utječu na stabilnost kolofonija i čine ga oksidabilnim kada je izložen zraku. Ova nepoželjna značajka morala se uzeti u obzir tijekom dokovanja, jer se nanošenje boje moglo obaviti samo kratko vrijeme prije uranjanja. Kada dođe u kontakt s morskom vodom, karboksilne skupine reagiraju s natrijevim i kalijevim ionima prisutnima u morskoj vodi, stvarajući visoko topive rezinate [16]. Kod ove vrste premaza, biocidi i topiva matrica se istovremeno otapaju i otpuštaju u kontaktu s morskom vodom, a protuobraštajna zaštita kod tradicionalnih premaza obično ne traje duže od 12 – 15 mjeseci budući da je brzina otapanja često prevelika u ranoj fazi, a s vremenom se i povećava [5]. Rezultirajuća visoka brzina otapanja u morskoj vodi i krhkost kolofonija doveli su do dodavanja plastifikatora i

pomoćnih veziva u kolofonij (razvoj CDP premaza, engl. *Controlled Depletion Polymer*). Ovi sastojci osigurali su vezivnom sustavu potrebna vezivna i mehanička svojstva zajedno s odgovarajućom stopom otapanja. Ipak, u statičkim uvjetima, ti spojevi nisu se lako oslobađali u masovnu fazu jer je bila potrebna neka aktivnost plovila. Za razliku od drugih sustava, kolofonij ne može spriječiti morsku vodu da prodire u polimernu matricu kroz hidrofobno djelovanje pa su se stoga formirali relativno debeli (više od 50 μm) isprani slojevi zbog kontinuiranog otapanja pigmentata bakrovog (I) oksida. Ovo nepovoljno ponašanje u statičkim uvjetima povećavalo je mogućnost blokiranja pora netopivim solima, što je utjecalo na oslobađanje biocida. Posljedično, djelovanje tih premaza pri mirovanju je bilo vrlo ograničeno. Ovi premazi se tijekom vremena troše na nekontroliran način, jer je minimalna biocidna aktivnost opažena tijekom stacionarnih razdoblja, koja su najpovoljnija za pojavu i razvoj obraštanja [16]. Dodavanjem sintetičkih smola je produžen vijek trajanja ovakvih premaza na 36 mjeseci i najčešće se koriste kod brodova koji plove u područjima s niskom stopom obraštanja te kod brodova s manjim periodom između dokovanja.

Razlika između topive i netopive matrice te brzina otpuštanja biocida te dvije vrste premaza prikazane su na Slici 25.



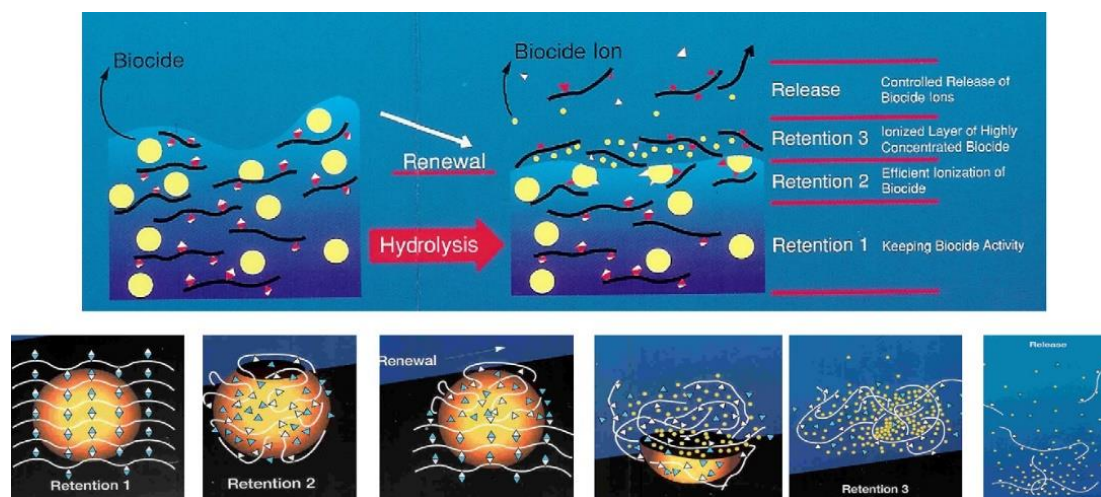
Slika 25. Shema rada i brzina otpuštanja biocida kod premaza s topivom (gore) i netopivom matricom (dolje) [27]

6.2.3. Samopolirajući premazi

Samopolirajući premazi (SPC, engl. *Self polishing coating*) predstavljaju značajan napredak u području zaštite protiv obraštanja. Ovi premazi su napravljeni s ciljem da se sami obnavljaju

koristeći blagu alkalnost morske vode kako bi pokrenuli hidrolizu smole u premazu. Ovaj proces uključuje smolu i sredstvo protiv obraštanja, pri čemu se sredstvo protiv obraštanja postupno oslobađa dok smola prolazi kroz hidrolizu i postaje krhka. Tada smična napreznja strujanja morske vode uklanjaju vanjski sloj, izlažući svježu površinu premaza. Ovaj sofisticirani mehanizam osigurava kontinuirano uklanjanje obraštajućih organizama dok održava učinkovitu koncentraciju sredstva protiv obraštanja [26]. Glavni biocid je bakreni oksid zajedno s cinkovim oksidom (ZnO , ZnO_2), pojačivačem koji se brzo razgrađuje, a ne akumulira se u morskom okolišu. Mnogo su učinkovitiji od CDP premaza (stopa otpuštanja biocida je konstantna dokle god postoji sloj premaza) [5]. Efikasnim balansiranjem hidrofobnih svojstava koja sprečavaju prodiranje morske vode s kontroliranom brzinom erozije površine, samopolirajući premazi protiv obraštanja postižu trajnost i konstantnu učinkovitost protiv obraštanja. Ipak, potrebna su daljnja istraživanja za prilagodbu i optimizaciju ovih premaza za specifične primjene. Značajna poboljšanja u premazima protiv obraštanja proizašla su iz akademskih istraživanja i industrijskih primjena. U industriji je *Jotun Hull Performance Solutions* postavio standard sa svojim brendom *SeaQuantum*, posebno sa svojim vodećim proizvodom *SeaQuantum Skate*. Primijenjen je na više od 16 000 brodova tijekom protekla dva desetljeća, ovaj proizvod ne samo da izdržava rigorozne procedure održavanja brodova nego i doprinosi ekološkoj učinkovitosti. Rezultat je smanjenje potrošnje goriva i emisije CO_2 do 16,2 % dok se pridržava međunarodnih pomorskih propisa izbjegavajući upotrebu štetnih tvari poput tributilkositra ili ciklobutana. Unatoč uspjehu samopolirajućih premaza protiv obraštanja, značajan nedostatak je njihova upotreba ekološki štetnih biocida. Na primjer, Jalaie et al. su procijenili brzinu oslobađanja biocida iz premaza protiv obraštanja, utjecaje korozije povezane s antivegetativnim premazima i fizička svojstva različitih vrsta premaza, te za optimalna fizička svojstva i učinkovitost protiv obraštanja, ukupna količina biocida dodana premazima iznosila je 30 – 50 %, što nesumnjivo ima loš utjecaj na okoliš. To je potaknulo razvoj alternativnih, ekološki prihvatljivijih premaza protiv obraštanja korištenjem materijala kao što su bakar, srebro, metalni oksidi i organski fungicidi. Samopolirajući premazi protiv obraštanja naglašavaju samoobnavljanje i učinkovita svojstva protiv obraštanja kroz kontrolirano oslobađanje sredstava protiv obraštanja. Iako su ovi premazi pokazali impresivne performanse, potrebna su daljnja istraživanja za finu prilagodbu njihove optimizacije. Osim toga, industrija je svjedočila uspjehu vodećih brendova kao što je *SeaQuantum*, dok također istražuje ekološki prihvatljive alternative kao što su nanokompozitni hidrogeli koji uključuju srebrne nanočestice

[26]. Na Slici 26 je prikazan mehanizam samopolirajućeg premaza, prema proizvođaču premaza *Chugoku*.



Slika 26. Mehanizam samopolirajućeg premaza bez dodatka TBT spojeva prema prijedlogu proizvođaču premaza Chugoku [27]

6.2.4. Hibridni SPC/CDP premazi

Ovaj hibridni premaz je nastao kombiniranjem samopolirajućeg tipa premaza (bez dodatka TBT spojeva) i CDP premaza. Njihovim kombiniranjem se dobiva premaz koji ima jako postojanu i izdržljivu površinu, koja je karakteristika CDP premaza, te kontrolirano otpuštanje biocida, što je karakteristika samopolirajućih premaza. S adekvatnom primjenom ovog premaza moguće je da brod bude u službi i do 60 mjeseci bez potrebe za dokovanjem [28].

6.3. Netoksični premazi

Ova vrsta premaza se temelji na principu sprječavanja adhezije organizama na površinu trupa broda smanjivanjem trenja odnosno povećanjem glatkoće površine. Većina, ako ne i sve sjedilačke jedinice u moru, se oslanja na adheziju na površinu broda pomoću ljepila. Jačina adhezije ovisi o sposobnosti izlučenog ljepila da se raširi po površini i poveže i kemijski i fizikalno. Na primjer spore *Ulve* bolje prijanjaju na površinu koja ima veću površinsku napetost jer tad se ljepilo bolje prihvaća na površinu broda i omogućuje veći broj prihvatnih točaka za spore („sidrišta“). Neki organizmi poput dagnji, to kompenziraju lučenjem veće količine ljepila kako bi se lakše prihvatile na površinu niske energije [29].

6.3.1. Silikonski premazi

Prva testiranja su se temeljila na primjeni PTFE (politetrafluoretilen, poznatiji kao TEFLON®) koji je poznat po niskoj razini površinske napetosti. (16 – 18 mN/m). Rezultati nisu bili prema inicijalnim očekivanjima već je zamijećena jača adhezija mikroorganizama. Jedno od objašnjenja za ovu pojavu je poroznost PTFE premaza na mikroskopskoj razini koja je omogućila mehaničko prijanjanje organizama za površinu. Polidimetilsiloksan (PDMS) veziva obično imaju površinsku napetost od 23 – 25 mN/m u kombinaciji s velikom glatkoćom, što dovodi do minimalne adhezije organizama. Međutim, postoji još jedan parametar koji proizlazi iz studija mehanike loma (Townsin i Anderson, 2009.). Podaci iz praktičnih mjerenja, gdje se disk lijepi na podlogu, pokazuju da je adhezija (P), proporcionalna kvadratnom korijenu produkta modula elastičnosti (E) i kritične površinske napetosti (γ_c) polimera (ljepila) i obrnuto proporcionalna debljini suhog filma polimera (t) (pogledati jednadžbu ((1)) [29].

$$P = K * \left(\frac{E * \gamma_c}{t}\right)^{1/2} \quad (1)$$

U Tablici 1 je prikazana usporedba različitih materijala korištenih pri analizi FR (engl. *foul release*) tehnologije. Vidljivo je da PDMS pruža najbolju opciju za smanjivanje adhezije organizama.

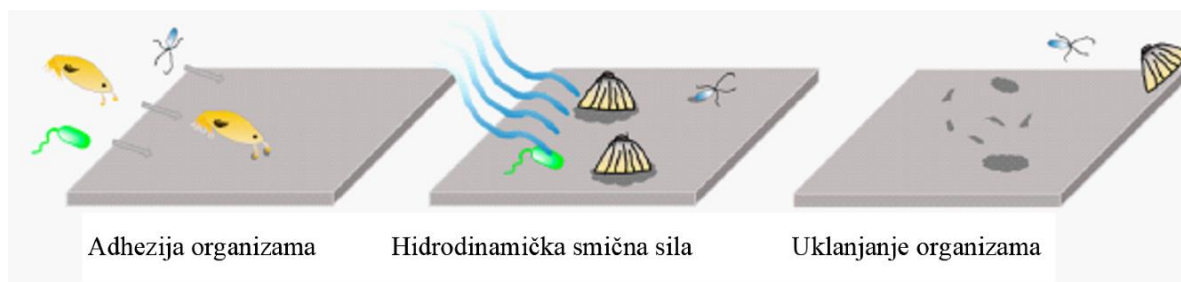
Tablica 1. Prikaz vrijednosti definiranih u jednadžbi (1) te usporedba različitih matrica [29]

	Relativna adhezija	γ_c	E	$(E * \gamma_c)^{1/2}$
PHFP	21	16,2	0,5	2,85
PTFE	16	18,6	0,5	3,05
PDMS	6	23	0,002	0,22
PVF	18	25	1,2	5,48
PE	30	33,7	2,1	8,41
PS	40	40	2,9	10,77
PMM	48	41,2	2,8	10,74
Nylon 66	52	45,9	3,1	11,93

Legenda	
PHFP	perfluoroheksilfosfonska kiselina
PTFE	politetrafluoretilen
PDMS	polidimetilsiloksan
PVF	polivinil fluorid
PE	polietilen
PS	polistiren
PMM	pterin-6-YL-metil-monofosfat
Nylon 66	vrsta poliamida - (C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O ₂) _n

Prvi komercijalni uspjeh je postignut formulacijom „čistog silikona“. PDMS matrica je ojačana dodavanjem polimera niske molekularne mase (ulja) kako bi se postigla bolja FR svojstva.

Uspjeh se pripisuje primarno površinskoj napetosti i hidrofobnosti koja proizlazi iz činjenice da ulje iz premaza izlazi na površinu bez miješanja s očvrnutom PDMS matricom. Ovi premazi se čiste sami (samopolirajući efekt) u plovidbi pri određenim brzinama i razinama aktivnosti broda, uobičajeno iznad 15 čvorova uz 75 % aktivnosti godišnje [29]. Princip rada FR premaza odnosno samopoliranje uz djelovanje hidrodinamičke smične sile je prikazano na Slici 27.



Slika 27. Princip funkcioniranja FR premaza [30]

Ovakvi premazi su se pokazali učinkovitima u inicijalnim fazama no primijećeno je da različiti organizmi imaju afinitete ka različitim površinama. Na primjer alga *Ulva* i njene spore imaju veći afinitet ka hidrofobnom supstratu, ali tada postižu slabu adheziju dok dijatomeje postižu bolju adheziju na takvim površinama. Glavni nedostaci silikonskih premaza su visoka cijena (5 – 7 puta od uobičajenih premaza), podložnost mehaničkim oštećenjima, loše se ponaša u statičkim uvjetima [30]. Većina proizvođača deklarira svoje silikonske premaze za periode dokovanja i do 60 mjeseci. U realnosti se brodovi zaštićeni silikonskim premazima dokiraju češće s obzirom na njihovu podložnost mehaničkim oštećenjima [29].

Kasnije dolazi do razvoja hidrogel silikonskih premaza koji su sastavljeni od polimernih lanaca koji su netopivi u vodi, ali jako upijaju vodu pa mogu sadržavati i do 99 % vode. Zbog velikog udjela vode, hidrogel premazi su izrazito fleksibilni (slično prirodnom tkivu) [29].

6.3.1.1. Modifikacije silikonskih premaza

Silikonski premazi se modificiraju dodavanjem nanofilera poput karbonskih nanocjevčica ili nanosfera titanijevog oksida (TiO_2) u PDMS matricu kako bi se poboljšala mehanička svojstva premaza. Silikonski premazi modificirani TiO_2 uvelike smanjuju nakupljanje organizama i

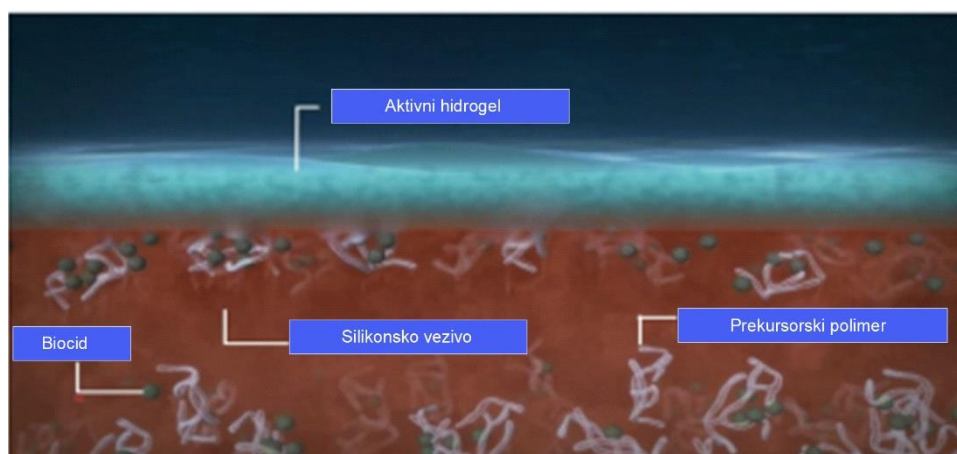
formiranje biofilma i ubijanjem makroorganizama kad se TiO_2 aktivira pod djelovanjem svjetla. Mana ove modifikacije je potreba titanijevog oksida da se aktivira UV svjetlom što uvelike ograničava njegovu široku primjenu. Dodavanjem epoksidnih ili urea grupa poboljšava mehanička svojstva i sposobnost prijanjanja premaza na površinu broda (mogućnost formiranja vodikovih veza s površinom). Nedostatak ovih modifikacija je smanjenje elastičnosti premaza [30].

6.4. Razvoj novih antivegetativnih premaza

Povrh tradicionalno zastupljenih premaza koji su navedeni i opisani u prethodnim poglavljima dolazi i do razvoja novih premaza kojima je cilj minimizirati uporabu biocida i maksimizirati performanse broda u službi.

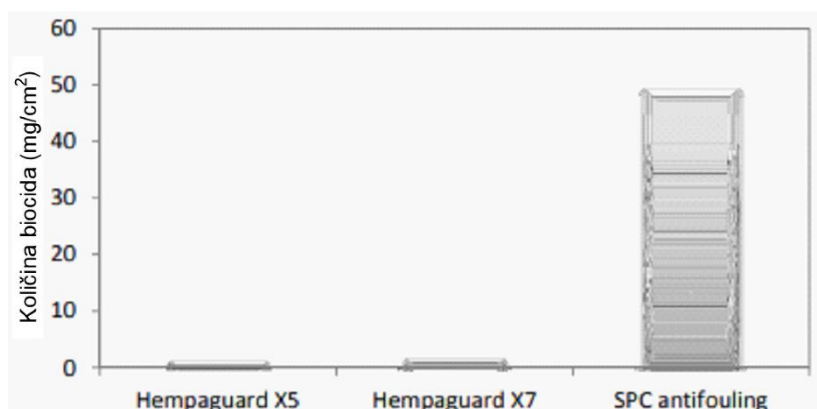
6.4.1. Hidrogel premazi s dodatkom biocida

Hempel, kao jedan od vodećih svjetskih proizvođača boja i premaza, je razvio HEMPAGUARD X5 i X7 premaze (implementirane ActiGuard® i HEMPAGUARD® tehnologije). To su prvi premazi na tržištu koji su kombinirali FR tehnologiju hidrogel premaza s kontroliranim otpuštanjem biocida. ActiGuard® funkcionira na način da stvara hidrogelni sloj koji je aktiviran biocidima. Hidrogel zarobljava biocide za vrijeme difuzije iz sloja premaza i time povećava koncentraciju biocida na samom vrhu filma. Na Slici 28 je shematski prikazan mehanizam ActiGuard® tehnologije koja omogućava održavanje svojstava silikonskih premaza čak i uz dodatak biocida [31].



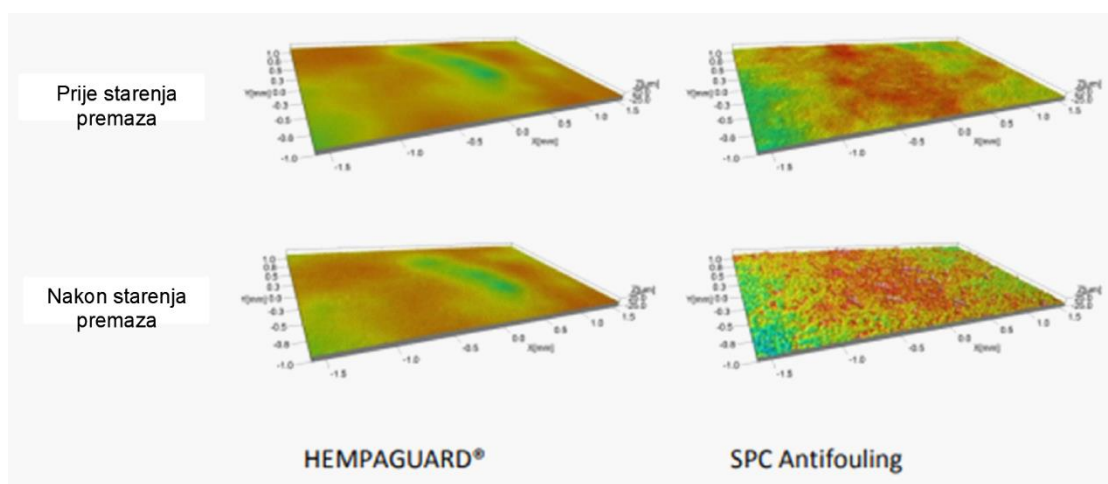
Slika 28. Shematski prikaz mehanizma ActiGuard® tehnologije [31]

Ovakva tehnologija zahtjeva minimalnu količinu biocida kako bi efektivno izvršavao svoju zadaću i kroz duže vremenske periode. Na Slici 29 je jasno da je količina biocida korištena u HEMPAGUARD premazima zanemariva naspram one u promatranom SPC premazu. S ovako zanemarivom razinom dodanih biocida, premaz i dalje uspješno zadržava prednosti silikonskih premaza kao što su niska površinska napetost i glatkoća površine) [31].



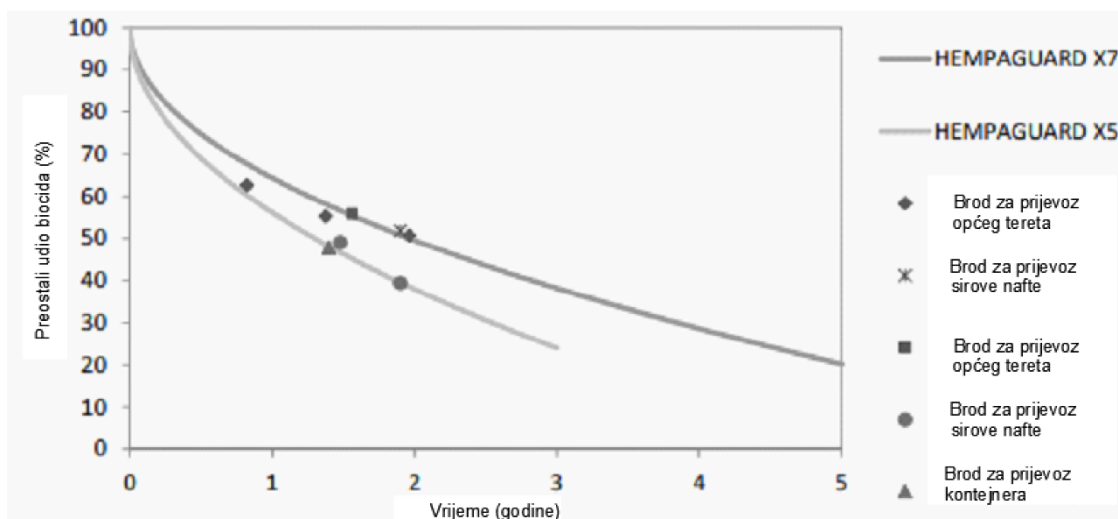
Slika 29. Prosječna količina biocida na cm² u HEMPAGUARD X5 i X7 premazima u usporedbi s konvencionalnim SPC premazom (150 μm DSF za HEMPAGUARD i 280 μm DSF za SPC sustav, prema preporučenim vrijednostima) [31]

Na Slici 30 su usporedno prikazane modelirane površine zaštićene HEMPAGUARD i SPC premazima i promjene u hrapavosti nakon određenog perioda eksploatacije. Jasno je vidljivo da se morfologija premaza odnosno površine bitno mijenja s vremenom u slučaju SPC premaza [31].



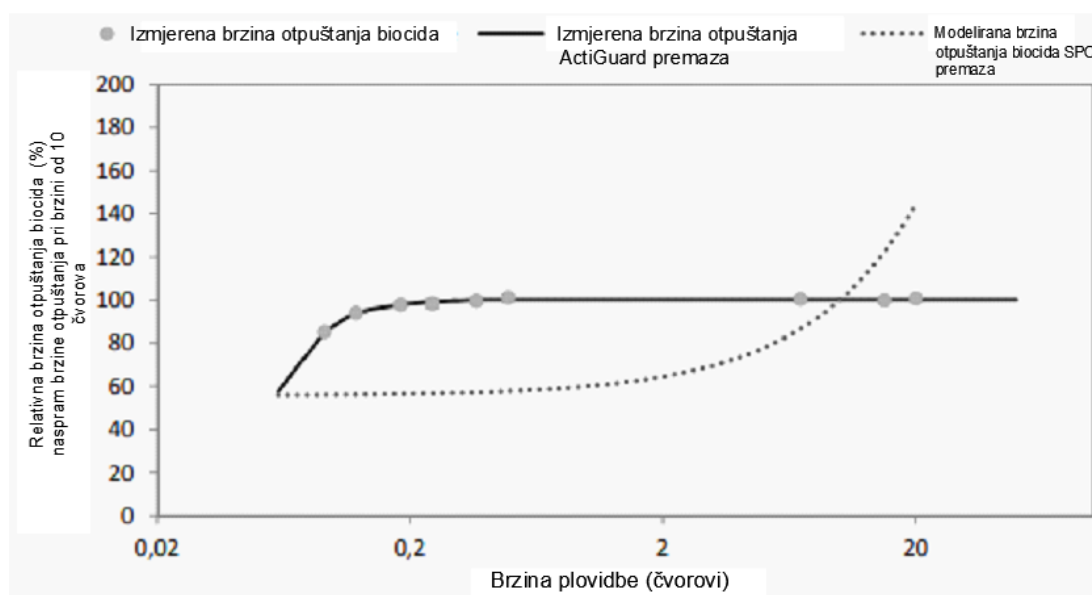
Slika 30. Morfologija površina zaštićenih HEMPAGUARD i SPC premazima nakon određenog vremena eksploatacije [31]

Difuzija biocida iz HEMPAGUARD premaza se može opisati Fickovim zakonom difuzije. Podaci sa Slike 31 su modelirani kroz laboratorijska ispitivanja i modelska ispitivanja kroz relaciju model – brod u naravi. Iz tog grafa je vidljivo da model dobro opisuje ispitivanja u naravi [31].



Slika 31. Usporedba predviđene razine otpuštanja biocida kroz modelska ispitivanja i ispitivanja u naravi za HEMPAGUARD X5 i X7 (svi promatrani primjeri su iz trgovačke flote brodova) [31]

Također iznimno velika prednost premaza koji koriste ovakvu tehnologiju je činjenica da je stopa otpuštanja biocida stabilna kroz čitav raspon brzina od 0,2 do 20 čvorova kao što je prikazano na Slici 32. To znači da čak i u statičkim uvjetima, ako struja nanosi more pri brzini od 0,2 čvora, površina ima jednaku zaštitu kao da plovi pri brzini od 20 čvorova. Kod konvencionalnih premaza određivanje antivegetativnog premaza se temelji na kriteriju projektne brzine i mora kojima će brod ploviti dok kod premaza s ActiGuard® tehnologijom mjerodavno je tek određivanje rute odnosno mora kojima će brod ploviti [31].



Slika 32. Relativna brzina otpuštanja biocida u premazima s ActiGuard® tehnologijom i SPC premazom u ovisnosti o brzini (logaritamska skala na X osi grafa) [31]

6.4.2. Polimerni antivegetativni premazi s dodatkom cviteriona

Cviterioni su neutralni spojevi koji imaju jedinice s nabojima suprotnog predznaka te su kao takvi hidrofilni i učinkoviti protiv obraštanja. Premazi s dodatkom cviteriona su se pokazali kao iznimno dobri u suzbijanju formiranja biofilma, uključujući *Staphylococcus aureus* i *Pseudomonas putida*. Jedan aspekt koji zahtijeva optimizaciju je ravnoteža između razgradivih i hidrolizirajućih lanaca što utječe na apsorpciju mora i mehaničku čvrstoću premaza. Drugi problem je brzina razgradnje premaza, ubrzana razgradnja poboljšava suzbijanje adhezije organizama, ali skraćuje vijek trajanja. Antivegetativni premazi koji sadrže cviterionske nanočestice mogu učinkovito spriječiti adheziju spora, *Agave cocci* i *Escherichia coli*. Korišteni materijali su jeftini i pogodni za modificiranje za daljnja poboljšanja premaza. Međutim, gomilanje nanočestica može narušiti učinkovitost premaza. Istraživanja cviterionskih nanočestica u antivegetativnim premazima je još u ranoj fazi, a do sada su proučavane samo čestice na bazi silicijevog dioksida [26].

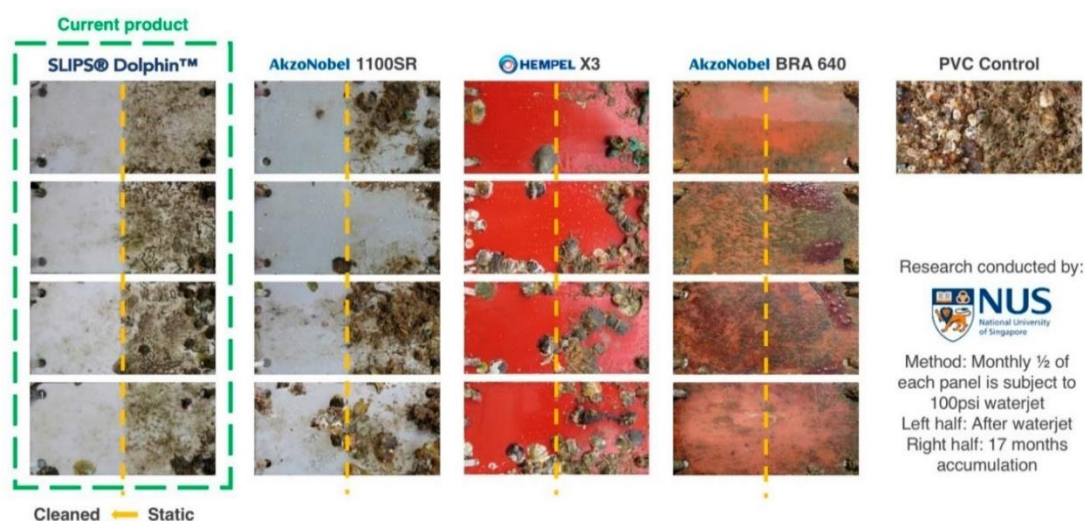
6.4.3. Samoorganizirajući tankoslojni antivegetativni premazi

Princip na kojem su temeljeni ovi premazi je slojevito slaganje više različitih tvari. Primjer je samoobnovljivi premaz sastavljen od kitozana i dialdehidnog škroba koji je pokazao odličnu adheziju na različite materijale poput stakla i metala. Drugi primjer je nanokompozitni premaz

koji je sastavljen od dva sloja, fluoriranog kopolimera s kvarternim amonijevim solima i nanočesticama formaldehida poliuree. Spoj fluoriranih segmenata i kvarternih amonijevih iona daje premazu snažna antibakterijska i hidrofobna svojstva. Ovi premazi su ekološki vrlo prihvatljivi pogotovo u usporedbi s tradicionalnim premazima s dodatkom biocida. Djeluju vrlo rano u fazi obraštanja i sprječavaju adheziju bakterija. Nekovalentno su vezani za podlogu i ne zahtijevaju sušenje, ali mogu zahtijevati prethodnu pripremu površine. Nanose se u vrlo tankom sloju (otprilike 5 nm) pa je masa premaza zanemariva naspram čitavog broda dok istovremeno uspješno pruža otpornost prema koroziji. Velike mane ovih premaza su oksidacija i termalna nestabilnost. To je posebno izraženo kod premaza modificiranih polietilen glikolom koji gube sposobnost sprječavanja adhezije proteina na temperaturama iznad 35 °C. Ovaj nedostatak je potaknuo istraživanje alternativnih materijala koji imaju stabilniju kemijsku strukturu [26].

6.4.4. SLIPS antivegetativni premazi

SLIPS (engl. *Slippery Liquid-Infused Porous Surface*) premazi su privukli veliku pažnju 2011. godine kad su predstavljeni zbog mogućnosti samopoliranja i smanjenja otpora broda. SLIPS tehnologija se temelji na uporabi nano/mikrostrukture u supstratu za zadržavanje tekućine formirajući stabilni i inertni glatki sloj na površini materijala. Jedan pristup uključuje ubrizgavanje ekološki prihvatljivih lubrikanata u poroznu površinu. *Adaptive Surface Technologies* procjenjuje da SLIPS tehnologija može smanjiti globalnu potrošnju za skoro 27 milijuna tona nafte i 107 tona emisije CO₂. Učinkovitost SLIPS premaza je potaknula daljnja istraživanja u ovom smjeru te su razvijeni premazi poput SLIPS *Dolphin* (*Adaptive Surface Technologies*) čija je učinkovitost prikazana u usporedbi s drugim premazima na Slici 33 [26].



Slika 33. Usporedba SLIPS Dolphin premaza s drugim antivegetativnim premazima

Mana ovih premaza je potreba za dodatnom energijom pri uklanjanju većeg obraštaja s broda. To ih čini nepovoljnima za uporabu na brodovima koji se često dokiraju. Cilj u daljnjim istraživanjima je razvoj SLIPS premaza koji će biti efikasan čak i bez primjene hidrodinamičke sile odnosno kad je brod dokiran [26].

6.4.5. Provodljivi antivegetativni premazi

Devedesetih godina 20. stoljeća, *Mitsubishi Heavy Industries* je razvio antivegetativne premaze s dodatkom vodljivih agensa. Ova inovacija se temeljila na generiranju hipokloritnih iona putem elektrolize morske vode pomoću blage električne struje na površini premaza čime se sprječava obraštanje. *Gelest*, podružnica *Mitsubishija*, unaprijedila je ovu tehnologiju razvojem materijala s različitim vodljivostima, poput bakra, aluminija i molibdena. Gaw et al. [32] su pokazali da primjena niskonaponskog impulsa na vodljivu površinu može stvoriti sloj mjehurića vodika koji djeluje kao izolacijska barijera, sprječavajući adheziju bakterija. Ova metoda se pokazala vrlo učinkovitom, uklanjajući 99,5 % bakterija s površine. Danas, Mostafaei et al. [33] istražuju novi epoksi premaz s dodatkom polimer polianilina (PANI) te aditivom koji se sastoji od PANI nanokompozita sa ZnO nanoštapićima. Emeraldin sadržan u polianilinu održava pH vrijednost na površini između 4 i 5. Također se stvara i hidrogen peroksid zbog prisustva ZnO nanoštapića. Ključna inovacija vodljivih antifouling premaza je njihova ekološka prihvatljivost u usporedbi s tradicionalnim premazima koji sadrže bakar, zajedno s njihovim dugotrajnim antifouling efektima. Međutim, složenost tehnologije i potreba za dodatnim strujama ograničavaju njihovu široku primjenu [26].

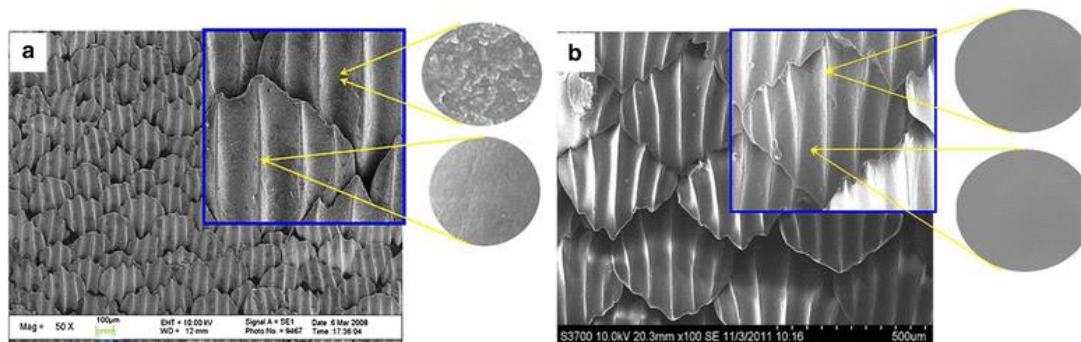
6.4.6. Fotokatalitički antivegetativni premazi

Fotokatalitički antivegetativni premazi su temeljeni na dodatku čestica titanijevog dioksida koji su poluvodiči. Kad se izlože UV svjetlu, elektroni prelaze na višu energetska razinu u česticama titanijevog dioksida (fotokatalitička reakcija) i time generiraju negativno nabijene ione. Oni mogu reagirati i formirati jake oksidanse na površini koji će razgraditi organizme koji su se prihvatili za površinu. Titanijev dioksid je mineral koji se pojavljuje u prirodi i ne smatra se štetnim za okoliš. Oksidansi formirani na površini su kratkog vijeka i ne predstavljaju dugoročnu prijetnju. Istraživanja su pokazala da površina broda zaštićena titanijevim dioksidom znatno smanjuje adheziju dijatomeja i ličinki *Bryozoya*. Nakon ciklusa od 24 sata (14 sati svjetla i 10 sati mraka), više od 80 % ličinki je umrlo prije adhezije. Nakon 48 sati, preostale

ličinke zalijepljene na površini, se nisu razvile dovoljno za razvoj odrasle jedinke čime je dokazano da ovi premazi imaju jak inhibitori utjecaj na razvoj obraštanja u ranoj fazi. Problem kod uporabe ovog premaza je količina svjetla potrebna da se pokrene fotokatalitička reakcija, pogotovo kod dijelova broda koji nisu izloženi svjetlu. Stoga znanstvenici razvijaju titanijev dioksid koji će modificiranjem postati reaktivan i pri manjoj količini svjetla [26].

6.4.7. Biomimetički antivegetativni premazi

Biomimetički premazi predstavljaju obećavajuće područje za razvoj kvalitetnih antivegetativnih premaza. Razvoj ovih premaza je inspiriran prirodnih mehanizmima obrane od nametnika. Imitirajući mikro/nanostrukturu organizama u morskoj flori i fauni (npr. alge, morski psi, mekušci, itd.) ovi premazi imaju za cilj formiranje iznimno hidrofobnih i samopolirajućih supstrata. Značaj napredak u razvoju biomimetičkih premaza je napravljen razvojem Sharklet strukture koja replicira mikrostrukturu kože morskog psa. Sharklet je pokazao iznimno dobra antibakterijska svojstva jednostavnim fizikalnim odbijanjem organizama bez potrebe za dodavanjem biocida. Geometrija na mikro razini ima značajnu ulogu u borbi protiv obraštaja [26]. Xu et al. [34] su otkrili da s različitim konfiguracijama površine, poput uporabe 3 μm ispupčenja i 12 μm udubljenja na površini, biomimetički premazi pokazuju odlična svojstva u sprječavanju adhezije algi. Scott P. Cooper et al. [35] su pokazali da površina s mikrouzorkom u ovom slučaju smanjuje prianjanje zoospora *Ulva Lactuca* za 70-80% u usporedbi s glatkim površinama. Na Slici 34 su uspoređene strukture kože morskog psa i biomimetičke površine uvećane pod skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM). Na SEM slikama kože morskog psa se vidi relativno glatka površina, no na konkavnim udubljenima se vide nanostrukturirane izbočine. Na biomimetičkoj površini, koja imitira kožu morskog psa, površina je jako glatka i ne sadrži izbočine kao što je to slučaj kod kože morskog psa [26].



Slika 34. Usporedba mikrostrukture površine kože morskog psa (a) i biomimetičke površine (b) [36]

Problemu lošije zaštite u statičkim uvjetima se pribjeglo dodavanjem, netoksičnog organskog inhibitora, DTPMPA (engl. *Diethylene Triamine Penta (Methylene Phosphonic Acid)*; hrv. metilen fosfonska kiselina) u superhidrofobni premaz. To je dovelo do razvoja DSAA (engl. *DTPMPA Superhydrophobic Anodic Aluminum Oxide*) premaza koji je pokazao odlične performanse kako u statičkim tako i u dinamičkim uvjetima [26].

6.4.8. *Ecospeed®* tvrdi inertni premazi

Ecospeed® je epoksidni premaz ojačan staklenim vlaknima koji ne sprječava pojavu obraštanja već je predviđen za redovita podvodna čišćenja (Slika 35). U procesu tih čišćenja, površina trupa postaje hidrodinamički glatka pa se time smanjuju potrošnja goriva i emisija štetnih plinova. Nanosi se u dva ili više sloja (minimalno 500 μm svaki sloj). Deklarirani vijek trajanja premaza je 10 godina. Posebice je prikladan za uporabu na brodovima koji plove ledenim morima (polarni kruzeri, ledolomci) s obzirom da u tim uvjetima konvencionalni AF premazi podliježu mehaničkim oštećenjima uslijed djelovanja leda. S obzirom da je *Ecospeed®* predviđen za redovita čišćenja, a ne sprječavanje obraštanja, pogodan je i za primjenu na stacionarnim objektima kao što su *offshore* objekti. Na Slici 36 je prikazana razlika u efikasnosti zaštite trupa broda, koji plovi Baltičkim morem, korištenjem *Ecospeed®* premaza i konvencionalnih AF premaza za ledena mora.



Slika 35. Podvodno čišćenje trupa zaštićenog *Ecospeed®* premazom



Slika 36. Trup broda za prijevoz općeg tereta koji plove u Baltičkom moru: stanje trupa zaštićenog konvencionalnim AF premazom nakon 1 godine eksploatacije (slika lijevo), stanje trupa zaštićenog Ecospeed® premazom nakon 2,5 godine eksploatacije (slika desno)

6.5. Odabir antivegetativnih premaza

Pri odabiru adekvatnog AF premaza bitno je posvetiti pažnju pri definiranju [37]:

- Materijala na koji se aplicira premaz – nisu svi premazi prikladni za primjenu na svim materijalima.
- Učestalosti plovidbe i brzine broda – primjerice tvrdi AF premazi su preporučeni za brodove koji postižu veće brzine i koji su u redovnoj upotrebi dok su SPC premazi često korišteni na brodovima koji ostvaruju manje brzine i često su dokirani (veći dio svjetske trgovačke flote brodova).
- Područje plovidbe je iznimno bitno odrediti s obzirom na razlike u ekosustavima od mora do mora. Također treba pripaziti na zakonske regulative s obzirom da nisu svi premazi dopušteni u svim svjetskim morima (mnogi AF premazi su zabranjeni u Nizozemskoj i dijelovima Skandinavije).

U Tablici 2 je odabir odgovarajućeg AF premaza dan u vidu jednostavne tablice ovisno o tipu plovila.

Tablica 2. Odabir odgovarajućeg AF premaza

Tip plovila	Motorna plovila, jahte i jedrilice (<25 čvorova)	Motorna plovila, jedrilice (> 25 čvorova), regatni brodovi, plovila u slatkoj vodi	Manji čamci
Tip AF	Samopolirajući	Tvrđi	Meki
Prednosti	Kontrolirano otpuštanje aktivnih tvari za vrijeme eksploatacije broda Laka priprema i samo nanošenje premaza Relativno dug period između dokovanja	Podjednako lučenje aktivnih tvari u slanoj i slatkoj vodi Mogućnost mokrog brušenja površine prije plovidbe (vrlo glatka površina) Otpornost na abraziju	Ekonomičnost Jednostavnost održavanja

7. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada provedena su laboratorijska i terenska ispitivanja više vrsta različitih premaza na aluminijskim i čeličnim pločama. Cilj rada je proučiti različite sustave premaza i njihovu efikasnost kroz niz laboratorijskih ispitivanja i terenskog ispitivanja u moru s obzirom na zaštitu od korozije i zaštitu od obraštaja.

7.1. Priprema uzoraka

Pripremljeno je ukupno 12 uzoraka, debljine 5 mm. Četiri uzorka su izrađena od aluminija dok je preostalih osam izrađeno od čelika. Na čelične ploče su izvedeni navari na donjem dijelu ploče kako bi se razmotrila razlika u obraštaju na području zavara naspram ostatka ploče odnosno ravne površine (Slika 37). Uzorci korišteni u laboratorijskim ispitivanjima su dimenzija 100x150 mm, a uzorci za terensko ispitivanje su dimenzija 200x300 mm.



Slika 37. Pripremljen uzorak za ispitivanje

Priprema uzoraka je počela rezanjem uzoraka na željenu dimenziju (Slika 38). Nakon rezanja su ploče obrađene pomoću pneumatske brusilice (abrazivni papir gradacije 40) (Slika 39). Pri obradi površine pneumatskom brusilicom dolazi do prskanja kapljica ulja koje se koristi za podmazivanje ležajeva pa je potrebno i odmastiti površinu. Na Slici 40 su prikazani uzorci nakon obrade i čišćenja površine, spremni za nanošenje premaza.



Slika 38. Aluminijski uzorci neposredno nakon rezanja, prije obrade površine



Slika 39. Obrada površine pneumatskom brusilicom



Slika 40. Uzorci pripremljeni za nanošenje premaza

Pripremljeni uzorci su postavljeni u kabinu za bojanje gdje se premazi mogu nanositi bez kontaminacije iz okoline. Na Slici 41 je prikazan postupak nanošenja temeljnog premaza zračnim prskanjem.



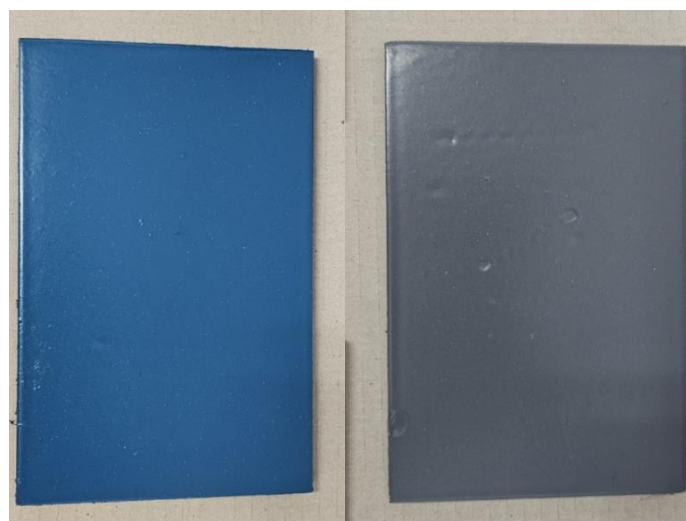
Slika 41. Nanošenje temeljnog premaza na uzorke u kabini za bojanje

Svaki proizvođač premaza deklarira potrebnu debljinu mokrog (DMF) odnosno suhog (DSF) filma pri kojima garantira propisana svojstva premaza. Za provjeru DMF na uzorcima J1 i J2 je korišten mokri češalj koji omogućava kontrolu DMF uz prihvatljiva odstupanja od 25 μm (Slika 42).



Slika 42. Mokri češalj za kontrolu DMF

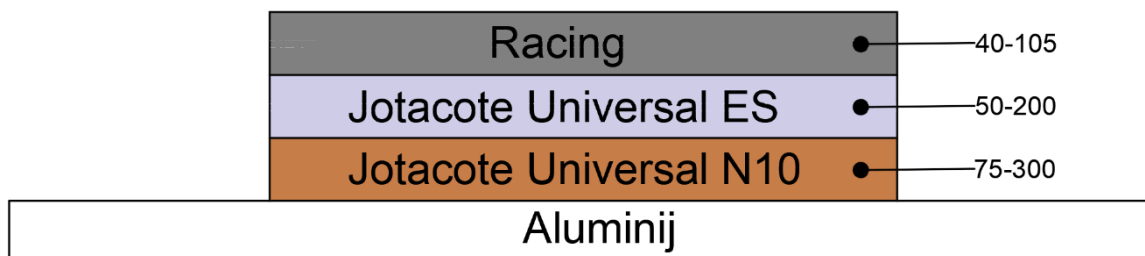
Nakon sušenja temeljnog premaza, nanoseni su međuslojni premaz (vezni, engl. *tie coat*) i antivegetativni premazi. Na Slici 43 su prikazana dva uzorka zaštićena sustavom premaza.



Slika 43. Primjer dva uzorka zaštićena sustavom premaza: uzorak J1 – antivegetativni premaz s netopivom matricom (slika desno), uzorak J2 – samopolirajući antivegetativni premaz (slika lijevo)

7.1.1. Uzorak J1

Uzorak J1 je aluminijska ploča zaštićena sustavom od tri sloja premaza koji su prikazani na Slici 44 zajedno s preporučenim debljinama suhog filma (DSF) izraženima u mikrometrima.



Slika 44. Shematski prikaz sustava premaza na uzorku J1 s preporučenim vrijednostima DSF

Jotacote Universal N10 je dvokomponentni epoksidni premaz koji otvrdnjava pomoću poliamidnog adukta. To je premaz s visokim udjelom suhe tvari koji je otporan na abraziju. Dostupan je s učvršćivačem za standardno i brzo sušenje. Razvijen je kao univerzalni premaz koji se može koristiti tokom čitave godine, pogotovo na novogradnjama gdje je bitno brzo sušenje premaza. Može se koristiti kao temeljni, međusloj ili završni sloj. Također se može koristiti kao jednostruki premaz u atmosferskim uvjetima ili u slučaju uronjenih površina. Prigodan je za uporabu na obrađenom, pripremljenom aluminiju, ugljičnom čeliku, pocinčanom čeliku, čeliku zaštićenim temeljnim radioničkim premazom ili nehrđajućem čeliku. U brodogradnji se uobičajeno koristi za zaštitu i interijera i eksterijera broda, uključujući trup, nadgrađe, palube, teretne i balastne tankove. Universal N10 je vrlo fleksibilan premaz što ga čini pogodnim za okoline u kojima se bilježe značajnije temperaturne fluktuacije (npr. brodovi za prijevoz nafte i kemikalija). Certificiran je prema zahtjevima za kvalitetu zaštitnih premaza IMO – PSPC (Rezolucija 215(82)) za uporabu u balastnim tankovima i IMO – PSPC (Rezolucija 288(87)) za uporabu u teretnim tankovima za prijevoz nafte [38]. U Tablici 3 su navedena fizikalna svojstva premaza Jotacote Universal N10.

Tablica 3. Fizikalna svojstva Jotacote Universal N10 premaza

	Jotacote Universal N10
Tehnologija premaza	temeljni
Šifra nijanse/nijansa	brončana
Izgled premaza	mat
Volumni sadržaj suhe tvari, %	72±2
Preporučena DSF [μm]	187,5 (75-300)
Preporučena DMF [μm]	260 (105-415)
Teoretska izdašnost [m^2/L]	6 (9,6-2,4)
Sadržaj HOS [g/L]	261
Potpuno skrućen	7 dana (23 °C)
Gustoća [kg/L]	1,4
Plamište [°C]	30
Omjer miješanja (baza:kontakt)	3:1
Način nanošenja	šprica

Safeguard Universal ES je dvokomponentni premaz na bazi vinil epoksida koji otvrdnjava poliamidom. Koristi se kao vezni sloj između epoksidnih temeljenih slojeva i antivegetativnih premaza. Efikasan je kao međupremaz u sustavu zaštite površine koja je izložena vrlo agresivnoj okolini. Posebno je pogodan za uporabu na aluminiju, nehrđajućem i pocinčanom čeliku. Uglavnom se koristi na vanjskim površinama trupa broda, nadgrađu i palubama. Preporuča se čak za korištenje na *offshore* konstrukcijama [39]. U Tablici 4 su navedena fizikalna svojstva premaza Safeguard Universal ES.

Tablica 4. Fizikalna svojstva Safeguard Universal ES premaza

	Safeguard Universal ES
Tehnologija premaza	vezni
Šifra nijanse/nijansa	ljubičasta
Izgled premaza	polusjaj
Volumni sadržaj suhe tvari, %	62±2
Preporučena DSF [μm]	125 (50-200)
Preporučena DMF [μm]	202,5 (80-325)
Teoretska izdašnost [m^2/L]	7,75 (12,4-3,1)
Sadržaj HOS [g/L]	362
Potpuno skrućen	3 dana (23 °C)
Gustoća [kg/L]	1,4
Plamište [°C]	27
Omjer miješanja (baza:kontakt)	5:1
Način nanošenja	šprica

Racing je antivegetativni premaz s netopivom matricom. Površina je tvrda i ne dolazi do kredanja. Koristi se na brodovima koji plove u širokom rasponu brzina, pogotovo na brodovima koji plove pri višim brzinama. Na aluminiju se preporuča uporaba bijele i sive boje [40]. U Tablici 5 su navedena fizikalna svojstva antivegetativnog premaza Racing.

Tablica 5. Fizikalna svojstva Racing premaza

	Racing
Tehnologija premaza	netopiva matrica
Šifra nijanse/nijansa	1495 - siva
Izgled premaza	mat
Volumni sadržaj suhe tvari, %	50±2
Preporučena DSF [μm]	72,5 (40-105)
Preporučena DMF [μm]	145 (80-210)
Teoretska izdašnost [m^2/L]	8,65 (4,8-12,5)
Sadržaj HOS [g/L]	470
Potpuno skrućen	12 sati (23 °C)
Gustoća [kg/L]	1,42
Plamište [°C]	28
Omjer miješanja (baza:kontakt)	1 komponentni
Način nanošenja	šprica
Uobičajeni vijek trajanja	36 mjeseci

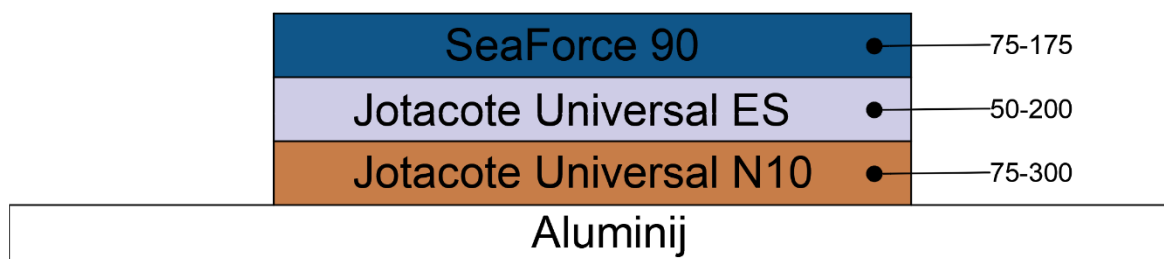
Na Slici 45 je prikazan uzorak J1 nakon nanošenja i sušenja završnog sloja.



Slika 45. Uzorak J1 nakon nanošenja kompletnog sustava premaza

7.1.2. Uzorak J2

Uzorak J2 je aluminijska ploča zaštićena sustavom od tri sloja premaza koji su prikazani na Slici 46 zajedno s preporučenim debljinama suhog filma (DSF) izraženima u mikrometrima.



Slika 46. Shematski prikaz sustava premaza na uzorku J2 s preporučenim vrijednostima DSF

Korišteni su isti temeljni i vezni premazi kao na uzorku J1.

SeaForce 90 je jednokomponentni akrilni, hidrolizirajući antivegetativni premaz koji se temelji na tehnologiji izmjene iona. Dobra antivegetativna svojstva ostvaruje pomoću samopolirajućeg efekta te tako smanjuje propadanje površine trupa broda, trenje i gubitak brzine. Koristi se isključivo se kao završni sloj u sustavu premaza na površinama uronjenima u more [41]. U Tablici 6 su navedena fizikalna svojstva premaza SeaForce 90.

Tablica 6. Fizikalna svojstva SeaForce 90 premaza

	SeaForce 90
Tehnologija premaza	samopolirajući
Šifra nijanse/nijansa	plava
Izgled premaza	mat
Volumni sadržaj suhe tvari, %	58±2
Preporučena DSF [µm]	75-175
Preporučena DMF [µm]	130-300
Teoretska izdašnost [m ² /L]	7,7-3,3
Sadržaj HOS [g/L]	399
Potpuno skrućen	10 sati (23 °C)
Gustoća [kg/L]	1,7
Plamište [°C]	28
Omjer miješanja (baza:kontakt)	1 komponentni
Način nanošenja	šprica
Uobičajeni vijek trajanja	60 mjeseci

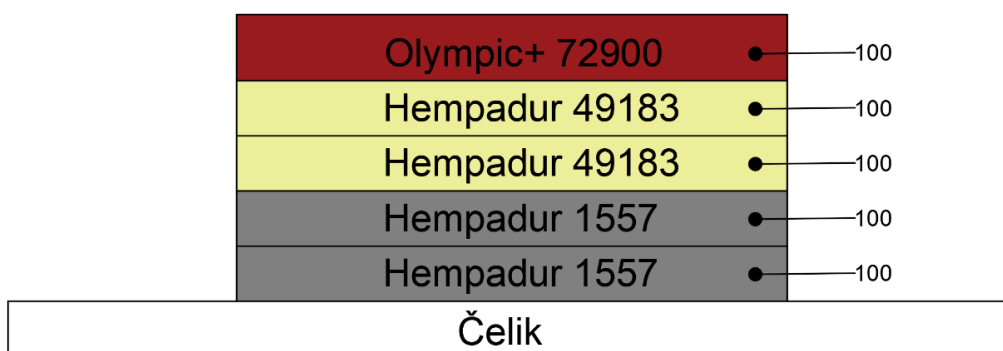
Na Slici 47 je prikazan uzorak J2 nakon nanošenja i sušenja završnog sloja.



Slika 47. Uzorak J2 nakon nanošenja kompletnog sustava premaza

7.1.3. Uzorak H1

Uzorak H1 je čelična ploča zaštićena sustavom premaza u pet slojeva koji su shematski prikazani na Slici 48.



Slika 48. Shematski prikaz sustava premaza na uzorku H1 s preporučenim vrijednostima DSF

Hempadur 15570 je dvokomponentni epoksidni premaz koji otvrdnjava pomoću poliamidnog adukta. Otvrdnjavanjem prerasta u snažan i jako antikoroziivan premaz, a otvrdnjavanje se odvija na temperaturama sve do $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Koristi se kao temeljni premaz za održavanje i popravak te međupremaz i/ili završni premaz na sustavima Hempadur u jako korozivnom okruženju. Kao završni premaz se koristi gdje je kozmetički izgled manje važan. Otvrdnjava i na nižim temperaturama. Prikladan je kao temeljni premaz (za privremenu zaštitu) u epoksidnim sustavima [42]. Fizikalna svojstva ovog premaza su navedena u Tablici 7.

Tablica 7. Fizikalna svojstva Hempadur 1557 premaza

	Hempadur 1557
Tehnologija premaza	temeljni
Šifra nijanse/nijansa	11320 - metalno siva
Izgled premaza	mat
Volumni sadržaj suhe tvari, %	54±2
Preporučena DSF [μm]	100
Preporučena DMF [μm]	190
Teoretska izdašnost [m^2/L]	5,4
Sadržaj HOS [g/L]	412
Potpuno skrućen	7 dana (20 °C)
Gustoća [kg/L]	1,4
Plamište [°C]	25
Omjer miješanja (baza:kontakt)	3:1
Način nanošenja	valjak

Hempadur 49183 je dvokomponentni antikorozivni epoksidni premaz. Pri izlaganju različitim atmosferama i stanju uronjenosti upotrebljava se kao „vezni premaz“ između epoksidnog premaza i premaza koji suše fizikalnim putem. Pri stanju uronjenosti također može nadomjestiti drugi antikorozivni temeljni premaz za podvodni sustav premaza i istovremeno djelovati kao „vezni premaz“ za antivegetativni premaz. Učinkovit je u eksploataciji pri temperaturama ispod 80 °C u suhim uvjetima odnosno 40 °C u morskoj vodi [43]. U Tablici 8 su navedena njegova fizikalna svojstva.

Tablica 8. Fizikalna svojstva Hempadur 49183 premaza

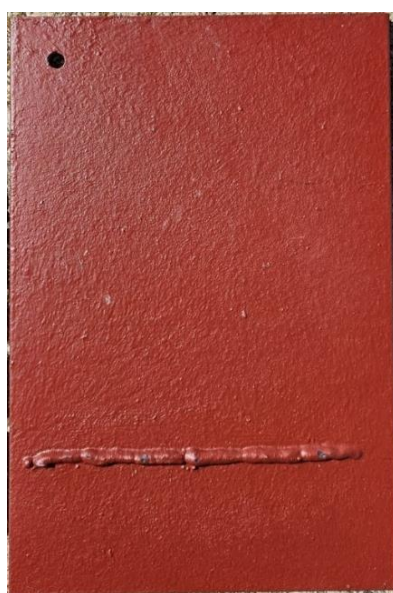
	Hempadur 49183
Tehnologija premaza	vezni
Šifra nijanse/nijansa	19990 - crna
Izgled premaza	polu-mat
Volumni sadržaj suhe tvari, %	57±2
Preporučena DSF [μm]	100
Preporučena DMF [μm]	175
Teoretska izdašnost [m^2/L]	5,7
Sadržaj HOS [g/L]	397
Potpuno skrućen	5 sati (20 °C)
Gustoća [kg/L]	1,3
Plamište [°C]	31
Omjer miješanja (baza:kontakt)	7:1
Način nanošenja	valjak

Olympic+ 72900 je samopolirajući antivegetativni premaz s visokim udjelom suhe tvari. Robusna smola u kombinaciji s biocidima osigurava dugoročnu zaštitu od obraštanja. Korištenje mikrovlakana osigurava vrhunsku mehaničku čvrstoću kako bi se izbjeglo pucanje i ljuštenje, te smanjuje troškove održavanja tokom popravaka. Može se koristiti za novogradnje, održavanje podvodnog dijela trupa te u području zapljuskivanja oplata broda. Preporuča se prvenstveno za upotrebu na sporijim brodovima [44]. U Tablici 9 su navedena fizikalna svojstva ovog premaza.

Tablica 9. Fizikalna svojstva Olympic 72900+ premaza

	Olympic+ 72900
Tehnologija premaza	samopolirajući
Šifra nijanse/nijansa	51110 - smečkasto crvena
Izgled premaza	mat
Volumni sadržaj suhe tvari, %	63±2
Preporučena DSF [μm]	100
Preporučena DMF [μm]	150
Teoretska izdašnost [m^2/L]	6,3
Sadržaj HOS [g/L]	365
Potpuno skrućen	6,5 sati (20 °C)
Gustoća [kg/L]	1,7
Plamište [°C]	23
Omjer miješanja (baza:kontakt)	1 komponentni
Način nanošenja	valjak
Uobičajeni vijek trajanja	36 mjeseci

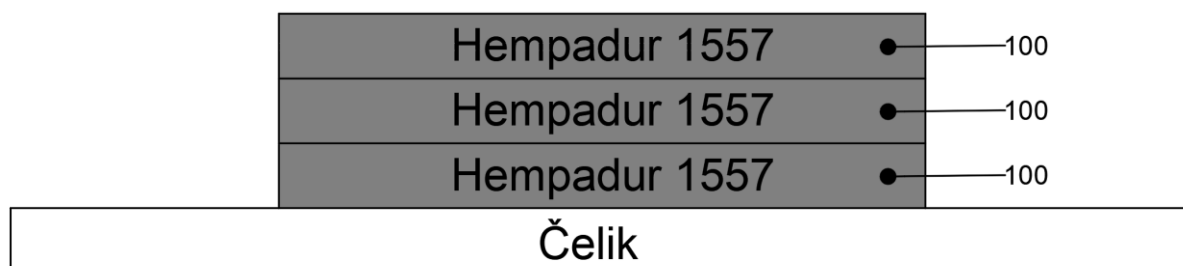
Na Slici 49 je prikazan uzorak H1 nakon nanošenja i sušenja završnog sloja.



Slika 49. Uzorak H1 nakon nanošenja kompletnog sustava premaza

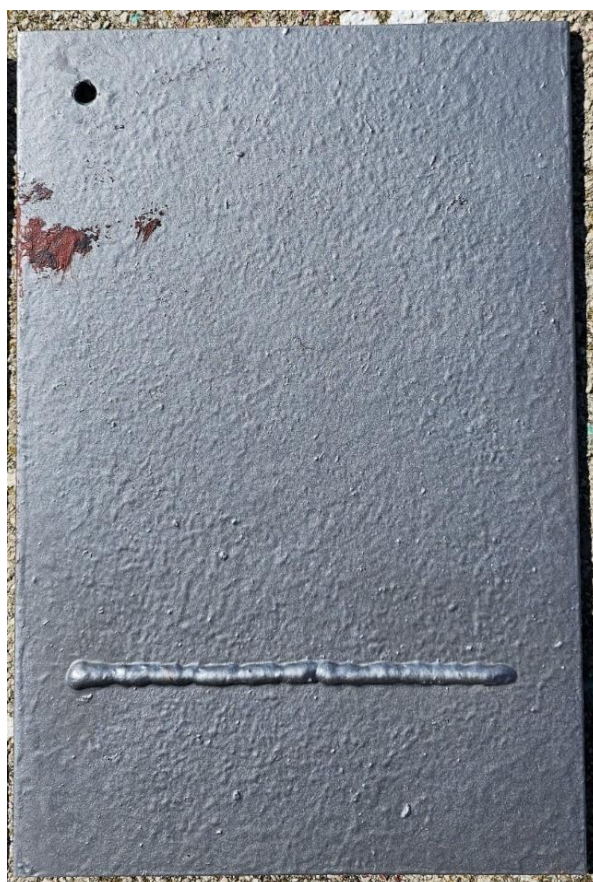
7.1.4. Uzorak H2

Uzorak H2 je čelična ploča zaštićena isključivo s tri sloja temeljnog antikorozivnog premaza Hempadur 1557 koji je već opisan u poglavlju 7.1.3., a shematski prikaz sustava premaza je prikazan na Slici 50.



Slika 50. Shematski prikaz sustava premaza na uzorku H2 s preporučenim vrijednostima DSF

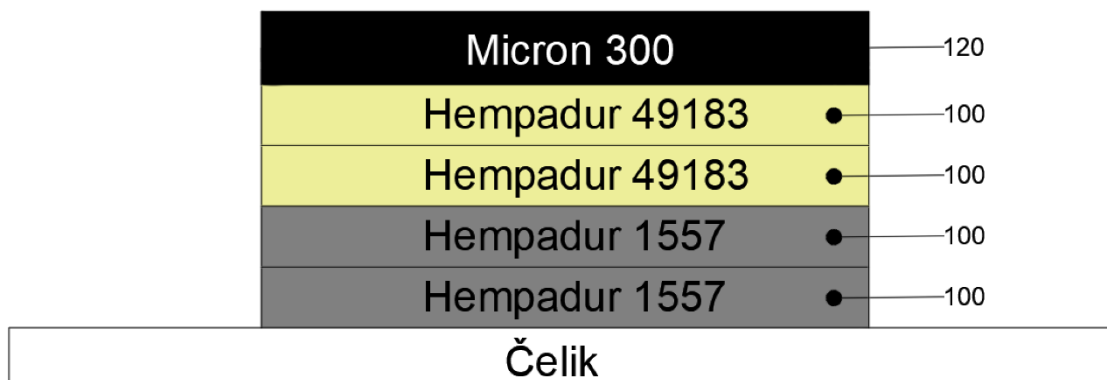
Na Slici 51 je prikazan uzorak H2 nakon nanošenja i sušenja sustava premaza.



Slika 51. Uzorak H2 nakon nanošenja kompletnog sustava premaza

7.1.5. Uzorak II

Uzorak H1 je čelična ploča zaštićena sustavom premaza u pet slojeva koji su shematski prikazani na Slici 52.



Slika 52. Shematski prikaz sustava premaza na uzorku II s preporučenim vrijednostima DSF

Korišteni su isti temeljni i vezni premazi kao kod uzorka H1 i H2.

Micron 300 je antivegetativni premaz učinkovit protiv biljnog i životinjskog obraštanja. Prikladan je za profesionalnu i klasičnu primjenu na plovilima u slatkoj i slanoj vodi. Kontinuirano polirajućim sustavom osigurava se performansa do 2 godine i izbjegava se gomilanje boje. Može se nanijeti do 12 mjeseci prije porinuća [45]. Fizikalna svojstva premaza Micron 300 su navedena u Tablici 10.

Tablica 10. Fizikalna svojstva Micron 300 premaza

	Micron 300
Tehnologija premaza	samopolirajući
Šifra nijanse/nijansa	YBB643 - crna
Izgled premaza	mat
Volumni sadržaj suhe tvari, %	58 prosječno
Preporučena DSF [μm]	60
Preporučena DMF [μm]	103
Teoretska izdašnost [m^2/L]	10
Sadržaj HOS [g/L]	364
Potpuno skrućen	8,5 sati (23 °C)
Gustoća [kg/L]	1,9
Plamište [°C]	35
Omjer miješanja (baza:kontakt)	1 komponentni
Način nanošenja	valjak
Uobičajeni vijek trajanja	24 mjeseci

Na Slici 53 je prikazan uzorak I1 nakon nanošenja i sušenja sustava premaza.



Slika 53. Uzorak I1 nakon nanošenja kompletnog sustava premaza

7.1.6. Uzorak N

Uzorak N je čelična ploča zaštićena isključivo tankim slojem temeljnog radioničkog premaza (Slika 54) koji služi kao etalon za usporedbu s ostalim uzorcima koji su zaštićeni različitim sustavima premaza značajno većih debljina.



Slika 54. Uzorak N zaštićen shopprimerom

7.2. Usporedba korištenih antivegetativnih premaza

U Tablici 11 je dan usporedni prikaz antivegetativnih premaza korištenih u ovom eksperimentalnom radu. Prednost Micron 300 premaza je široko područje primjene. Koristi se i u rekreativnoj brodogradnji i održavanju na različitim materijalima. Primjenjuje se na plovilima u slanoj i slatkoj vodi. Vrlo velika teoretska izdašnost je velika prednost no značajno viša cijena od konkurencije mu je velika mana. Olympic+ 72900 je primarno preporučen za upotrebu na trgovačkim brodovima koji plove pri nižim brzinama te je cijena i sukladno tome vrlo niska (značajno najjeftiniji premaz među navedenima u Tablici 11). SeaForce 90 je vrlo zahvalan premaz s obzirom da se može nanositi na površinu vrlo niske temperature te je efikasan pri različitim debljinama suhog filma te je uvjerljivo najdužeg vijeka trajanja među navedenim AF premazima. Racing je tvrdi antivegetativni premaz razvijen posebno za brodove koji razvijaju brzine preko 40 čvorova. Takvi brodovi su nerijetko izrađeni od aluminija pa treba obratiti pažnju da se koriste isključivo bijela ili siva boja, prema preporuci proizvođača. Sadržaj hlapivih organskih spojeva (HOS) u ovom premazu je znatno veći od ostatka AF premaza (preko 71 g/L više naspram ostalih premaza). S obzirom na relativno specifičnu upotrebu, cijena je vrlo visoka, te uz Micron 300, bitno odskaače od cijena ostalih navedenih AF premaza.

Tablica 11. Usporedba korištenih antivegetativnih premaza

	Micron 300	Olympic+ 72900	SeaForce 90	Racing
Tehnologija premaza	samopolirajući	samopolirajući	samopolirajući	netopiva matrica
Volumni sadržaj suhe tvari, %	58 prosječno	63±2	58±2	50±2
Preporučena DSF [µm]	120	100	75-175	40-105
Teoretska izdašnost [m ² /L]	10	6,3	7,7-3,3	4,8-12,5
Sadržaj HOS [g/L]	364	365	399	470
Uobičajeni vijek trajanja	24 mjeseci	36 mjeseci	60 mjeseci	36 mjeseci
Maloprodajna cijena [€/l]	72,4	28,24 - 30,34	40,41	58 - 61,6
Upotreba	Prikladan za profesionalnu i klasičnu primjenu u slatkoj i slanoj vodi. Može se nanijeti do 12	Upotrebljava se za novogradnje i održavanje podvodnog dijela trupa i pojasa oko	Prikladan za upotrebu na supstratima od aluminija i ugljičnog čelika. Može se nanositi i na	Posebno preporučen za brodove koji plove pri većim brzinama (40+ čvorova). Za

	mjeseci prije porinuća. Za upotrebu na stakloplastici, drvu, čeliku/željezu i olovu. Nije prikladan za upotrebu na aluminiju/legurama te pocinčanim površinama.	vodne linije. Preporuča se za brodove koji plove pri nižim brzinama.	površinama čije su temperature ispod 0 °C. Upotrebljava se u zaštiti podvodnog dijela trupa novogradnji i kod dokiranja. Koristi se kod brodova koji plove pri različitim brzinama i razinama aktivnosti. Preporuka je posebice za brodove koji plove u dubljim morima i koji su izloženi i slatkoj vodi u fazi opremanja novogradnje.	upotrebu na aluminiju preporuča se isključivo premaz bijele ili sive boje.
--	---	--	--	--

7.3. Laboratorijska ispitivanja

U ovom poglavlju su dana provedena ispitivanja koja uključuju debljinu premaza i tvrdoću premaza (*Shore D*), adheziju (*Pull-off*), kemijski sastav (XRF analiza) te hrapavost na uzorcima prije slane komore i uranjanja u more.

7.3.1. Mjerenje debljine premaza

Na uzorcima u laboratoriju izmjerene su debljine suhog filma (DSF) čitavog sustava premaza pomoću uređaja Elcometer 456 (Slika 55). Na svakom uzorku je izvršeno 10 mjerenja, a izmjerene vrijednosti su navedene u Tablici 12.



Slika 55. Postupak mjerenja debljine premaza

Tablica 12. Izmjerene debljine premaza za pojedini uzorak

Uzorak	Srednja vrijednost [μm]	Minimalna vrijednost [μm]	Maksimalna vrijednost [μm]	Standardna devijacija [μm]
J1	520,1	474	556	23,9
J2	615,4	515	691	49,2
H1	210,8	176	292	37,4
H2	153,8	95,3	195	29,5
I1	211,4	170	252	27,1
N	10,55	8,3	12,8	1,40

Prema rezultatima mjerenja je vidljivo da su na uzorcima J1 i J2 nanoseni puno deblji sustavi premaza naspram ostalih premaza. Premazi na uzorcima J1 i J2 su nanoseni u skladu s preporukama proizvođača. Kod ostalih uzoraka su debljine suhog filma značajno manje od preporučenih.

7.3.2. Ocjenjivanje tvrdoće premaza

Tvrdoća sustava premaza je ocjenjena pomoću *Shore D* metode. Ovaj test se temelji na određivanju penetracije oštre igle kroz materijal pri djelovanju određene sile. Prednost ovog testa je jednostavnost, nedestruktivnost i pogodnost za provođenje ispitivanja na tanjim i manjim uzorcima. Mana je pak osjetljivost na nesavršenosti u završnom sloju te samoj pripremi površine. Skala je definirana u rasponu od 0 do 100, gdje veća izmjerena vrijednost označava veću tvrdoću [46]. Postupak *Shore D* testa je pokazan na Slici 56, a rezultati mjerenja su navedeni u Tablici 13.



Slika 56. Postupak Shore D testa

Tablica 13. Rezultati Shore D testa

Vrijednost na Shore D skali				
Uzorak	Izmjerene vrijednosti			Srednja vrijednost
J1	81	81	80	80,7
J2	79	79	79	79,0
H1	82	83	80	81,7
H2	89	90	88	89,0
I1	83	82	84	83,0

U Shore D testu su provedena tri mjerenja na svakom uzorku te su za usporedbu uzete u obzir njihove srednje vrijednosti. Kao što je i očekivano, uzorak H2 je jedini značajnije odstupao od ostalih uzoraka s obzirom da je on zaštićen isključivo temeljnim epoksidnim premazom te kao takav pokazao odlične rezultate u ovom testu. Uzorci J2, H1 te I1 su zaštićeni SPC premazima koji su relativno mekani. Uzorak J1 je zaštićen tvrdim premazom s netopivom matricom no rezultati mjerenja su nešto manji naspram uzoraka J2, H1 i I1.

7.3.3. Analiza sastava premaza XRF metodom

XRF je nedestruktivna metoda koja se temelji na pobuđivanju atoma uzorka rendgenskim zračenjem, što dovodi do emisije fluorescentnog zračenja specifičnog za elementni sastav materijala. Ove informacije pružaju kvalitativan i kvantitativan uvid u elementni sastav uzorka [47]. Za XRF analizu sastava premaza korišten je uređaj Olympus DS-2000-C (Slika 57).



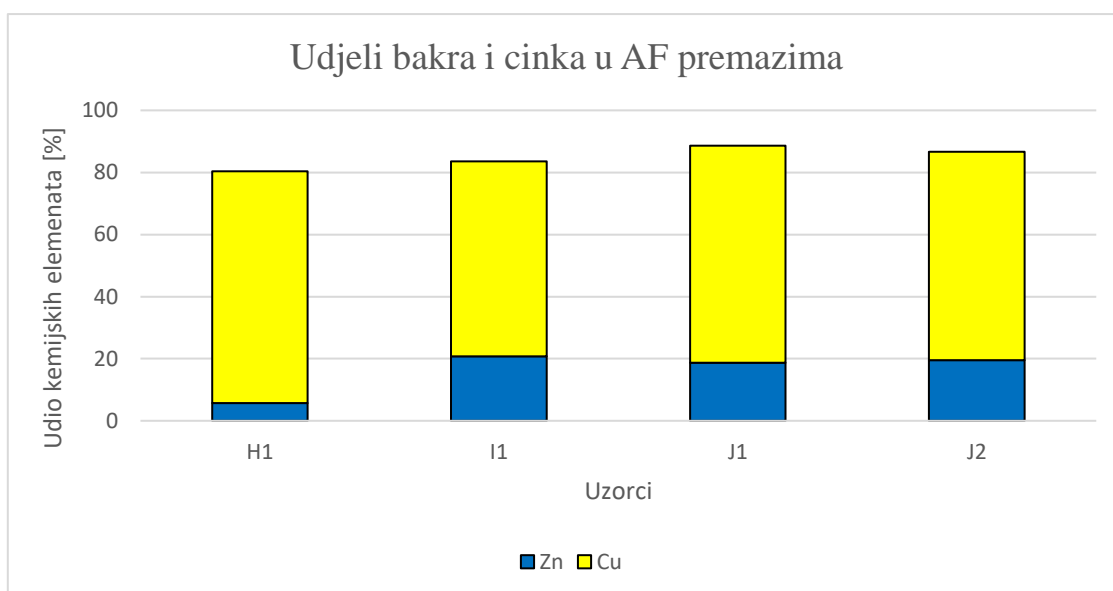
Slika 57. Uređaj korišten za XRF analizu kemijskog sastava premaza

Rezultati XRF analize premaza za svaki uzorak su prikazane u Tablici 14.

Tablica 14. Udjeli kemijskih elemenata – uzorci prije slane komore

Udio kemijskih elemenata u premazima [%]									
H2		H1		I1		J1		J2	
Mg	48,56	Zn	5,74	Zn	20,8	Zn	18,72	Zn	19,52
Al	17,75	Si	0,043	Si	1,91	Si	1,61	S	8,51
Si	5,11	S	7,61	S	8,18	S	2,82	Ti	4,76
P	0,128	Fe	11,77	Ti	0,18	Ti	5,99	Cu	67,11
S	0,93	Co	0,18	Fe	5,78	Fe	0,79	Pb	0,05
Ti	2,27	Cu	74,62	Co	0,34	Cu	69,95		
Mn	0,13	Pb	0,04	Cu	62,82	Pb	0,07		
Fe	24,61					Ni	0,05		
Co	0,43							/	/
Cu	0,023	/	/	/	/	/	/		
Mo	0,0055								
Cr	0,049								

Bakar je danas najzastupljeniji biocid korišten u antivegetativnim premazima i djeluje direktno na organizme. Cink i cinkovi oksidi se sporo tope u moru i tako kontroliraju brzinu poliranja premaza. Sukladno tome, u analizi kemijskog sastava premaza proučavani su isključivo bakar (Cu) i cink (Zn). Na Slici 58 su prikazani udjeli bakra i cinka za svaki uzorak. Udio cinka primjetno varira između premaza. Najniža razina cinka je u uzorku H1 (5,74 %) dok je najviša u uzorku I1 (20,8 %). Udio bakra manje varira među uzorcima no što je to slučaj kod cinka. Na uzorku H1 je zabilježena najviša razina bakra (74,62 %) dok je najniža na uzorku I1 (62,82 %). Na Slici 58 je prikazan dijagram koji prikazuje kombinirani udio bakra i cinka za svaki uzorak te pokazuje da kod svih uzoraka oni čine barem 80 % udjela u sastavu premaza (najviši kod uzorka J1 88,67 %).



Slika 58. Usporedba udjela bakra i cinka po pojedinim uzorcima

Kasnije u radu će biti provedena XRF analiza uzoraka nakon dva mjeseca u slanoj komori (manji uzorci) i tri mjeseca terenskog ispitivanja u moru (veći uzorci) te će biti uspoređeni udjeli bakra i cinka.

7.3.4. Metalografsko ispitivanje uzoraka

Za detaljniji uvid u raspored, broj slojeva premaza, njihovu debljinu te dodatke premazima korišteni su svjetlosni i elektronski mikroskop za metalografsko ispitivanje. Pripremljeni uzorci veličine 2 centimetra su polirani kako bi se dobila što jasnija slika strukture premaza pod mikroskopom (Slika 59).



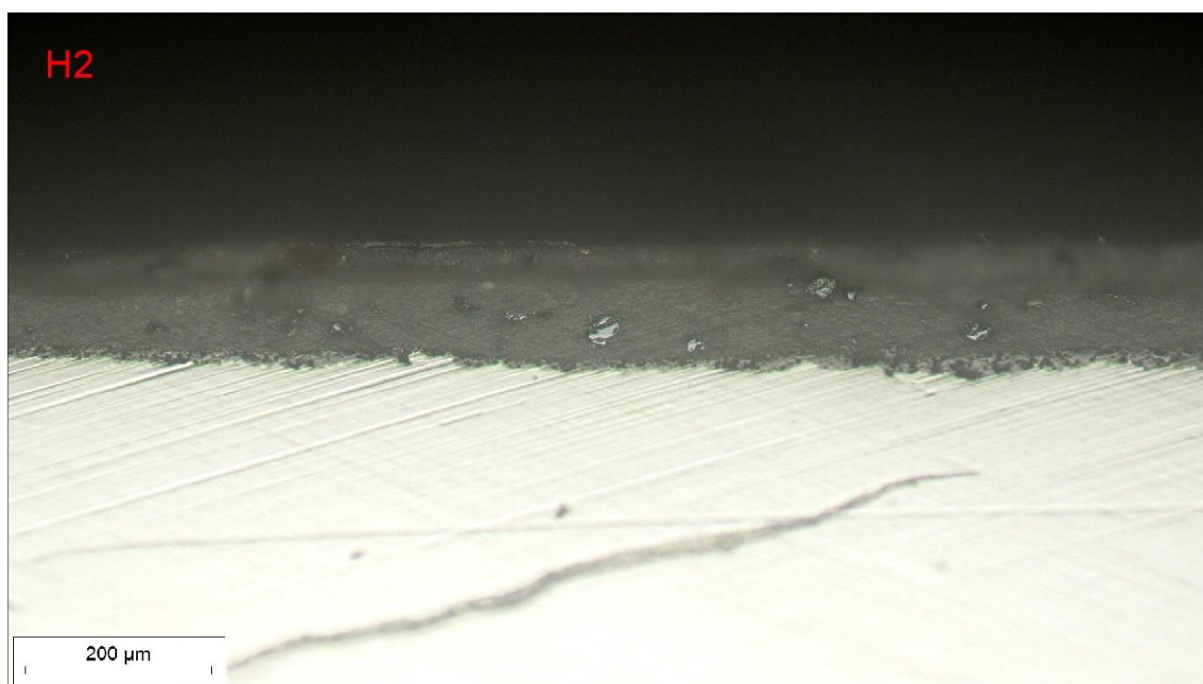
Slika 59. Poliranje uzoraka

Metalurškim ispitivanjem uzorka H1 pod elektronskim mikroskopom (Slika 60) razlikuju se tri sloja premaza. Iako je nanoseno pet slojeva premaza (Slika 48) pod mikroskopom su jasno vidljiva samo tri sloja. Razlog tome je mokro nanošenje drugog sloja premaza dok se prvi još nije u potpunosti osušio te dolazi do njihovog stapanja. U metalografskom ispitivanju ovog uzorka nisu jasno vidljivi dodaci bakra, cinka ili drugih čestica u antivegetativnom sloju.



Slika 60. Uzorak H1 (uvećanje 100x)

Uzorak H2 je zaštićen isključivo temeljnim premazom u tri sloja (Slika 61). S obzirom da je ovdje riječ isključivo o temeljnom premazu (zanemarivi udjeli bakra), nisu komentirane čestice vidljive na Slici 61.



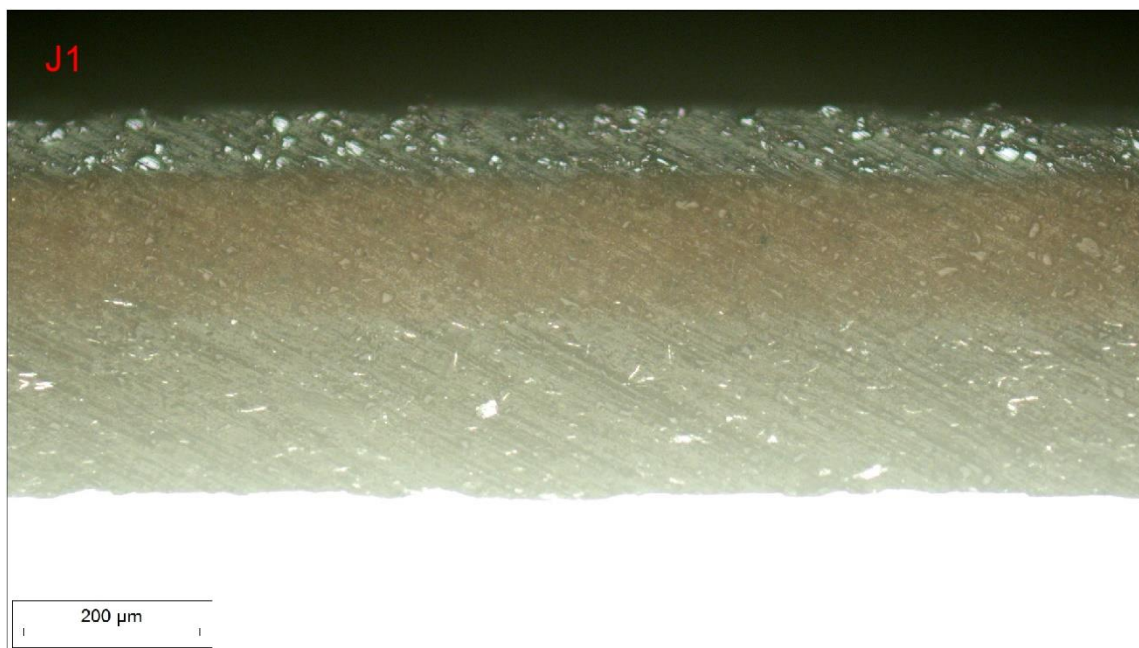
Slika 61. Uzorak H2 (uvećanje 100x)

Na Slici 62 je prikazano 100x uvećanje uzorka I1 na kojem se vide četiri nejednolika sloja premaza. Iako je nanoseno ukupno pet slojeva premaza oni nisu jasno vidljivi zbog mokrog nanošenja kao što je opisano u analizi uzorka H1. Neravnomjerna površina i raspored slojeva premaza je posljedica nanošenja premaza valjkom. Na slici su označene čestice u SPC antivegetativnom premazu (unutar crvenih krugova). One vjerojatno predstavljaju bakar s obzirom da čine preko 60 % udjela u premazu, no bez daljnje analize se to ne može tvrditi sa sigurnošću.



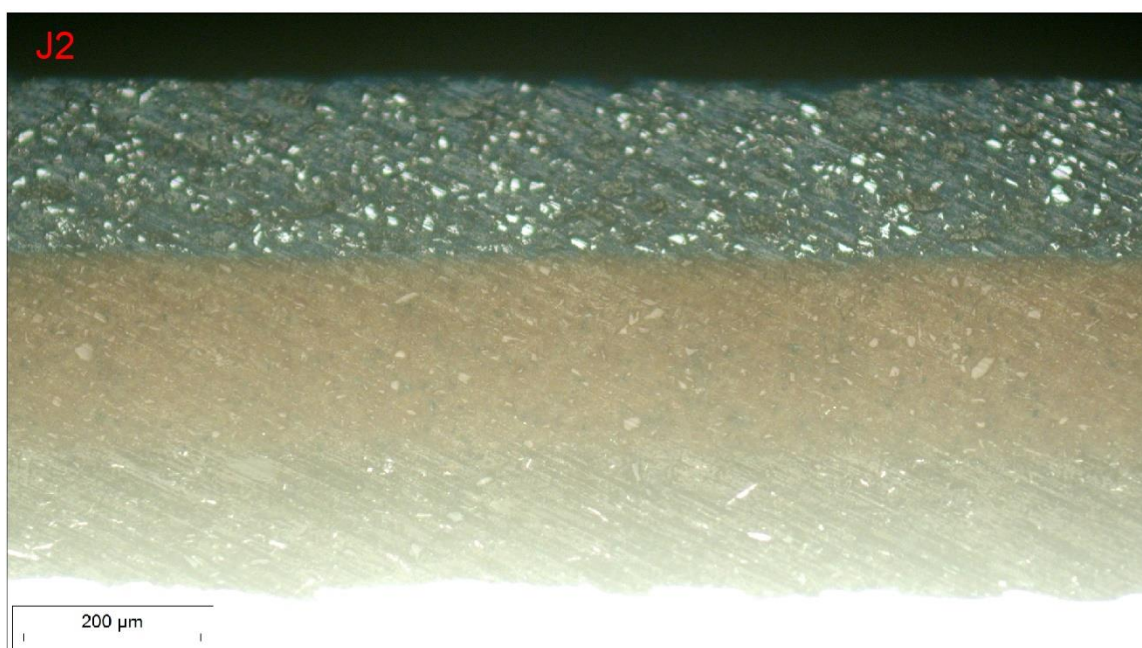
Slika 62. Uzorak I1 (uvećanje 100x)

Metalografskim ispitivanjem uzorka J1 (Slika 63) jasno su vidljiva tri sloja premaza (temeljni, vezni i antivegetativni). Sloj antivegetativnog premaza je bitno tanji od ostalih slojeva. Jasno vidljive granice među slojevima te ujednačene debljine premaza su posljedica nanošenja premaza špricom uz kontrolu DMF pri nanošenju. Unutar antivegetativnog premaza su vidljive velike količine čestica koje vjerojatno predstavljaju bakar no, kao i kod ostalih uzoraka, bez daljnje analize to nije moguće tvrditi sa sigurnošću.



Slika 63. Uzorak J1 (uvećanje 100x)

Na uzorku J2 su također jasno vidljiva tri sloja premaza (naneseni špricom kao na uzorku J1 (Slika 64). Debljina sloja antivegetativnog premaza je bitno veća od one kod uzorka J1. Velik broj čestica u AF premazu se može prepisati velikom udjelu bakra, ali bez daljnje analize to nije moguće potvrditi.



Slika 64. Uzorak J2 (uvećanje 100x)

7.3.5. Kriterij prihvatljivosti

Za ocjenu prihvatljivosti korišten je *Pull-off* test. To je metoda kojom se mjeri otpor premaza ka odvajanju od supstrata pri okomitom djelovanju vlačne sile [48]. U Tablici 15 su navedene metode procjene prihvatljivosti premaza, zahtjevi i uvjeti pri izvođenju testova prema normi HRN EN ISO 4624.

Tablica 15. Procjena prihvatljivosti premaza prema HRN EN ISO 4624

Metoda procjene	Zahtjevi	Uvjeti
HRN EN ISO 4624, Metoda A ili B, <i>Pull-off</i>	Minimalna vrijednost <i>Pull-off</i> testa mora biti barem 2,5 Mpa; 0% neuspješne adhezije između površine i temeljnog premaza (osim ako vrijednosti <i>Pull-off</i> testa prelazi 5 Mpa)	Zahtjeva se da je aplicirana sila kontrolirana i linearna prema HRN EN ISO 4624
		<i>Push-off</i> test adhezije nije dopušten
		Potrebno osigurati kružni rez oko čunjića kojim će se odvojiti dio premaza zalijepljen za čunjić od ostatka uzorka
		Potrebno je koristiti barem tri čunjića u <i>Pull-off</i> testu

Priprema započinje lijepljenjem čunjića na površinu uzorka ljepilom koje ostvaruje jaču adheziju od premaza koji će biti testirani. Prije nastavka pokusa potrebno je sačekati da se ljepilo u potpunosti osuši i ostvari dobru vezu između čunjića i premaza. Nakon toga je potrebno napraviti kružni rez oko čunjića kao što je prikazano na Slici 65, kako bi se dio sustava premaza ispod čunjića odvojio od ostatka premaza na uzorku. Nakon toga se koristi hidraulički uređaj (Slika 66) kojim se postupno aplicira vlačna sila do trenutka odvajanja premaza od podloge, koja označava prionjivost premaza izraženu u megapaskalima (MPa).



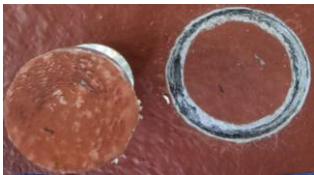



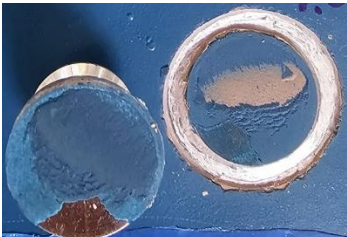
Slika 65. Priprema kružnog reza oko čunjića



Slika 66. Postupak apliciranja sile hidrauličkim uređajem i mjerenje adhezije

U Tablici 16 su prikazani rezultati *Pull-off* testa prionjivosti prije ispitivanja u slanoj komori.

Tablica 16. Rezultati *Pull-off* testa

PRIJE SLANE KOMORE		
Uzorak H1	Uzorak H2	Uzorak I1
		
4,0 MPa	5,5 MPa	1,8 MPa
Uzorak J1	Uzorak J2	
		
2,2 MPa	1,3 MPa	

Uzorci H1 i H2 su pokazali vrlo dobre rezultate pri ocjeni prionjivosti. Kod uzorka H1 je došlo isključivo do odvajanja u sloju SPC AF premaza dok kod uzorka H2 je došlo do odvajanja u jednom od temeljnih slojeva bez odvajanja premaza od čeličnog supstrata. Kod uzorka J2 je do odvajanja došlo između AF i veznog premaza uz dobru adheziju od 2,2 MPa. Kod uzorka J2 je došlo do podjednagog odvajanja između AF i veznog premaza, kao i kod J1, no izmjerena adhezija je primjetno niža. To se može pripisati SPC tehnologiji premaza koja za cilj i ima kontrolirano otpuštanje elemenata što se ovdje manifestira u vidu slabije adhezije. Kod uzorka I1 se odvajanje dogodilo između veznog i SPC AF premaza (poput uzorka J1 i J2), a izmjerena prionjivost od 1,8 MPa je nešto lošija od one na uzorku J1.

7.3.6. Određivanje hrapavosti premaza

U strojarskoj praksi, za procjenu hrapavosti površine najčešće se koristi srednje aritmetičko odstupanje profila R_a . Ono predstavlja srednju aritmetičku vrijednost visine profila neravnina na određenoj mjernoj duljini l [49].

Na Slici 67 je prikazan uređaj za određivanje hrapavosti površine, koji osjetljivom sondom prelazi preko uzorka, mjeri neravnine i određuje R_a .



Slika 67. Uređaj za određivanje hrapavosti površine

U Tablici 17 su prikazani rezultati mjerenja hrapavosti površine uzoraka. Uspoređivanje rezultata je provedeno na temelju veličine R_a koja je opisana na početku poglavlja. Na svakom uzorku su provedena tri mjerenja, a usporedba rezultata je temeljena na njihovim srednjim vrijednostima.

Tablica 17. Rezultati mjerenja hrapavosti (R_a)

Uzorak	H1	H2	I1	J1	J2	N
Broj mjerenja	Ra [μm]					
1.	2,550	2,009	2,705	1,731	2,019	2,537
2.	4,748	1,392	3,173	2,099	1,785	2,400
3.	5,205	1,231	2,900	1,680	1,655	2,444
Srednja vrijednost	4,168	1,544	2,926	1,837	1,820	2,460

Iz navedenih rezultata se vidi da su uzorci J1 i J2 imali relativno niski profil hrapavosti površine što se može pripisati glatkoj površini aluminijske nanošenju premaza špricom. S druge strane na uzorku H1 je zabilježena najveća hrapavost što je posljedica nanošenja premaza valjkom na čeličnu podlogu. Na uzorku H2 je izmjerena najmanja hrapavost površine gdje su očito tri sloja epoksidnog temeljnog premaza dobro ispunili neravnine na površini čelične ploče unatoč nanošenju premaza valjkom. Na uzorku I1 je izmjerena velika hrapavost površine koja bitno odstupa od ostalih uzoraka. Uzorak N je zaštićen tankim slojem temeljnog radioničkog premaza koji je neznatno doprinio smanjenju hrapavosti čelične ploče.

7.4. Slana komora

Slana komora je uređaj koji služi za ispitivanje uzoraka u agresivnoj korozivnoj atmosferi imitirajući morski okoliš raspršivanjem fine maglice otopine NaCl. Temperatura unutar komore održava se konstantnom (obično oko 35 °C) [50].

Na Slici 68 je prikazana slana komora korištena za ispitivanje uzoraka u neutralnoj slanoj atmosferi prema normi HRN EN ISO 9227, a u Tablici 18 su prikazani parametri to jest uvjeti pri kojima je provedeno ispitivanje.



Slika 68. Slana komora, Laboratorij za zaštitu materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje

Tablica 18. Uvjeti ispitivanja u slanoj komori

Parametri ispitivanja	Norma HRN EN ISO 9227	Uvjeti ispitivanja
Trajanje ispitivanja [h]	Prema dogovoru	1440
Temperatura u komori [°C]	35±2	35
Volumen komore [l]	min. 400	450
Temperatura ovlaživača komprimiranog zraka [°C]	45-50	50
Tlak komprimiranog zraka [bar]	0,7-1,4	1,4
Korištena otopina	NaCl	NaCl
Koncentracija otopine [%]	5	5

Nakon 1440 sati (2 mjeseca) u slanoj komori izmjerene su debljine premaza na uzorcima, tvrdoća premaza, hrapavost površine, prionjivost premaza, provedena je XRF analiza te procjena pojave korozije oko ureza. Za navedene metode i analize korišteni su isti postupci i alati kao u poglavlju 7.3.

7.4.1. Mjerenje debljina premaza nakon slane komore

U Tablici 19 su prikazane izmjerene debljine premaza na uzorcima nakon dva mjeseca ispitivanja u slanoj komori. Vrijednosti su podjednake u usporedbi s mjerenjima prije stavljanja uzoraka u slanu komoru izuzev uzorka H1 na kojem su debljine izmjerene uz najznačajniju standardnu devijaciju.

Tablica 19. Debljine premaza nakon 2 mjeseca u slanoj komori

Uzorak	Srednja vrijednost [μm]	Minimalna vrijednost [μm]	Maksimalna vrijednost [μm]	Standardna devijacija [μm]
J1	513,9	474	537	18,9
J2	616,7	567	657	31,2
H1	258	187	328	48
H2	144,9	95,7	184	28,7
I1	226,1	138	270	41,5

7.4.2. Ocjenjivanje tvrdoće premaza nakon slane komore

U Tablici 20 su prikazane vrijednosti *Shore D* testa izmjerene na uzorcima nakon dva mjeseca u slanoj komori. Usporedivši ova mjerenja s rezultatima iz Tablice 13 vidljivo je da je jedino kod uzorka J2 došlo do značajnije promjene u tvrdoći premaza. Kod uzorka J1, H1, H2 je također došlo do pada tvrdoće no ne značajno kao i kod uzorka J2. Kod uzorka I1 je vidljiv porast tvrdoće što se može pripisati neravnomjernom nanošenju premaza.

Tablica 20. Rezultati *Shore D* testa nakon 2 mjeseca u slanoj komori

Vrijednost na <i>Shore D</i> skali				
Uzorak	Izmjerene vrijednosti			Srednja vrijednost
J1	79	79	78	78,7
J2	75	75	76	75,3
H1	79	79	83	80,3
H2	87	89	88	88,0
I1	85	84	85	84,7

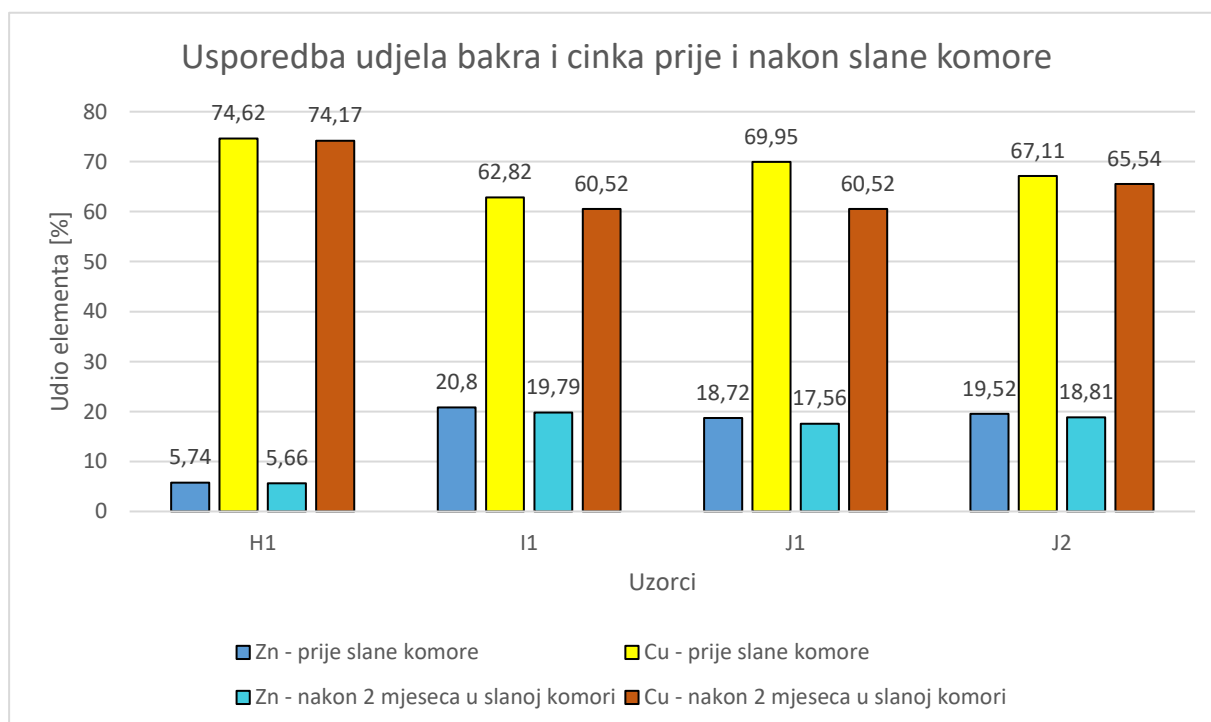
7.4.3. Analiza sastava premaza XRF metodom nakon slane komore

Kao i kod XRF analize uzoraka prije slane komore, promatrani su samo uzorci zaštićeni antivegetativnim premazom te udio bakra i cinka u njima. Rezultati XRF analize uzoraka nakon slane komore prikazani su u Tablici 21.

Tablica 21. Udio kemijskih elemenata u premazima - nakon 2 mjeseca u slanoj komori

Udio kemijskih elemenata u premazima [%]									
H2		H1		I1		J1		J2	
Mg	47,26	Zn	5,66	Zn	19,79	Zn	17,56	Zn	18,81
Al	16,91	Si	0,028	Al	8,72	Al	4,9	Al	3,5
Si	5,24	S	7,19	Si	1,6	Si	1,48	Si	0,0075
P	0,125	Fe	12,71	P	0,058	P	0,027	P	0,027
S	0,94	Co	0,24	S	1,17	S	2,25	S	7,04
Ti	2,35	Cu	74,17	Ti	0,2	Ti	5,74	Ti	4,97
Mn	0,13			Fe	7,51	Fe	0,79	Fe	0,06
Fe	26,4			Co	0,41	Cu	67,14	Cu	65,54
Co	0,55	/	/	Cu	60,52	Pb	0,07	Pb	0,05
Cu	0,025			Pb	0,04	Ni	0,05		
Mo	0,006			/	/	/	/	/	/
Cr	0,06								

Na Slici 69 je prikazan graf koji uspoređuje udio bakra i cinka, za svaki uzorak zaštićen AF premazom, prije i poslije slane komore. Kod svih uzoraka je zabilježen pad udjela bakra i cinka. Kod uzorka J1 je ta promjena najznačajnija – udio cinka smanjen za 1,16 %, a udio bakra čak 9,43 %. Kod ostalih uzoraka nisu zabilježene značajne promjene kao kod uzorka J1.

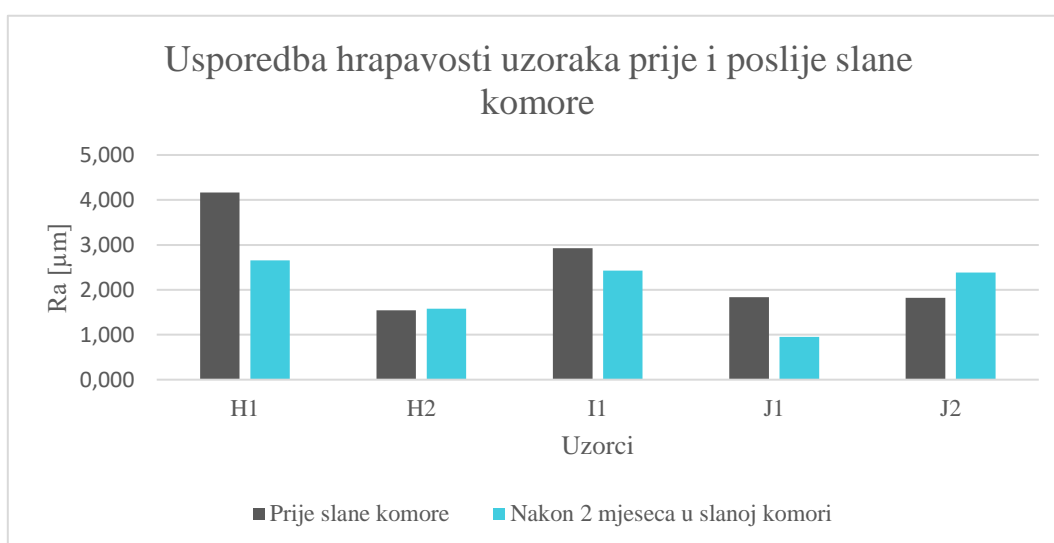
**Slika 69. Usporedba udjela bakra i cinka prije i poslije 2 mjeseca u slanoj komori**

7.4.4. Određivanje hrapavosti premaza nakon slane komore

Pri mjerenju hrapavosti premaza nakon slane komore također su provedena tri mjerenja za svaki uzorak te je veličina R_a uzeta kao mjerodavna za usporedbu uzoraka prije i nakon slane komore. Rezultati mjerenja hrapavosti površine uzoraka su prikazani u Tablici 22. U tablici nije navedeno mjerenje za uzorak N s obzirom da on nije bio izložen testiranju u slanoj komori. Usporedivši hrapavosti uzoraka prije i poslije slane komore (Slika 70) vidljivo je bitno smanjenje hrapavosti kod uzoraka H1, I1 (SPC premazi) te J1 (premaz s netopivom matricom). Kod uzorka H1 je zabilježeno najveće smanjenje hrapavosti od 1,510 μm što je posljedica poliranja antivegetativnog premaza. Kod uzorka J1 je također došlo do značajnog smanjenja hrapavosti (za 0,884 μm). Uzorak I1 je zaštićen SPC premazom no ne bilježi značajno smanjenje hrapavosti kao što je to slučaj kod uzorka H1. Kod uzoraka H2 i J2 su zabilježene nešto veće hrapavosti nakon slane komore. Kod uzorka H2 je to povećanje zanemarivo i može se smatrati da je vrijednost konstantna dok je kod uzorka J2 primjetno veća (0,566 μm) te može biti posljedica većih odstupanja pri mjerenjima uzorka prije izlaganja slanoj komori.

Tablica 22. Rezultati mjerenja hrapavosti površine uzoraka nakon 2 mjeseca u slanoj komori

Uzorak	H1	H2	I1	J1	J2
Broj mjerenja	Ra [μm]				
1.	1,925	1,796	2,399	0,845	1,888
2.	3,239	1,477	1,806	1,056	3,031
3.	2,810	1,456	3,078	0,956	2,237
Srednja vrijednost	2,658	1,576	2,428	0,952	2,385



Slika 70. Usporeba hrapavosti površine prije i poslije slane komore

7.4.5. Kriterij prihvatljivosti

U Tablici 23 su prikazani rezultati *Pull-off* testa nakon 1440 sati slane komore.

Uzorak H1 je pokazao bitno lošiju prionjivost naspram prionjivosti prije slane komore. Pri odvajanju prvog čunjića došlo je do odvajanja između podloge i čitavog sustava premaza (60 % površine čunjića), dok je kod drugog čunjića došlo do odvajanja između AF i temeljnog premaza.

Kod uzorka H2 je primijećena najveća razlika u prionjivosti premaza. Kod prvog mjerenja čunjić se s lakoćom odvojio od podloge povlačeći za sobom čitav sustav premaza. Kod drugog mjerenja je zabilježena neznatna adhezija (0,3 MPa).






Uzorak I1 nije pokazao znatniji pad u adheziji (koja je već pri mjerenju prije slane komore bila relativno slaba). Kod prvog mjerenja je došlo do odvajanja u antivegetativnom premazu što je i bilo u skladu s očekivanjima s obzirom da je riječ o SPC premazu. Kod drugog mjerenja je došlo do odvajanja između podloge i čitavog sustava premaza na otprilike 45 % površine čunjića.

Uzorak J1 je pokazao znatno bolju adheziju nego što je bio slučaj kod mjerenja prije slane komore. Riječ je o uzorku sa završnim AF premazom s netopivom matricom. Do odvajanja je došlo između AF i veznog premaza na oba čunjića kao kod provođenja testa prije slane komore.

Uzorak J2 je također pokazao bolje rezultate nego što je to bio slučaj kod mjerenja prije slane komore. Pokazao se odličnim jer je do odvajanja došlo samo u sloju SPC antivegetativnog premaza, a izmjerena adhezija je bila bitno veća od one izmjerene prije stavljanja uzoraka u slanu komoru.

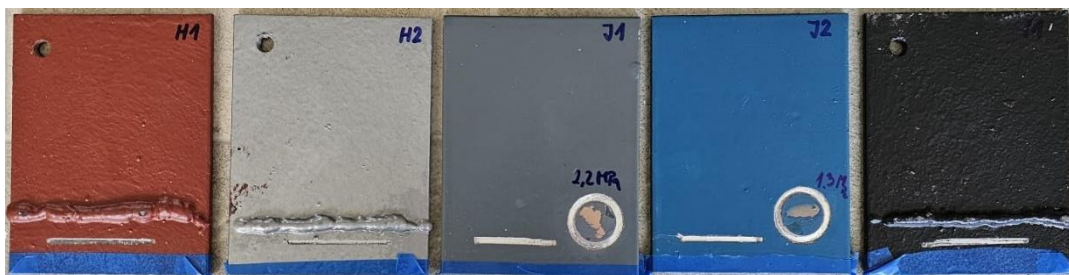
S obzirom na specifičnost antivegetativnih premaza i njihovu tendenciju ka otpuštanju tvari teško je očekivati traženu adheziju od barem 2,5 MPa. Jasno se može utvrditi da uzorak H2 ne ispunjava zahtjeve norme HRN EN ISO 4624 jer je adhezija uvjerljivo manja od traženih 2,5 MPa, a do odvajanja je došlo između podloge i čitavog sustava premaza (koji nisu AF). Uspoređujući izmjerene rezultate prionjivosti uzorak H1 i I1 vidljivo je da su rezultati podjednaki no usporedbom odvajanja premaza na čunjićima vidljivo je da je odvajanje značajnije na uzorku H1. Uzorci J1 i J2 su se pokazali iznimno dobrima i nakon slane komore, pogotovo J2 kod kojeg je došlo do očekivanog odvajanja isključivo u sloju SPC premaza.

Tablica 23. Rezultati *Pull-off* testa nakon slane komore

NAKON 1440 h SLANE KOMORE		
Uzorak H1	Uzorak H2	Uzorak I1
		
1,0 MPa; 2,0 MPa	0,3 MPa; 0 MPa	1,2 MPa; 2,2 MPa
Uzorak J1	Uzorak J2	
		
4,6 MPa; 4,4 MPa	2,3 MPa; 2,1 MPa	

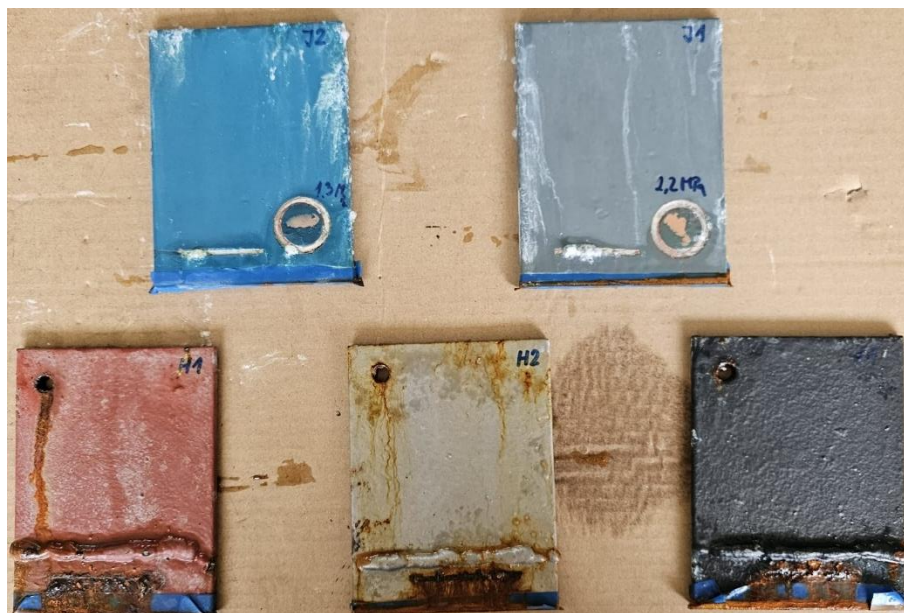
7.4.6. Hrdanje po urezu

Na donjem dijelu uzoraka (izuzev uzorka N) je napravljen urez širok 2 mm i dugačak 5 cm, sukladno normi HRN EN ISO 12944-6 kako bi se simuliralo oštećenje premaza u agresivnoj okolini i pratilo širenje korozije ispod premaza [5]. Na Slici 71 su prikazani uzorci s urezima pripremljeni za slanu komoru.



Slika 71. Uzorci s urezima pripremljeni za ispitivanje u slanoj komori

Nakon 1440 sati u slanoj komori, uzorci su izvađeni te su ostavljeni 24 sata kako bi se osušili prije provedbe fizikalnih ispitivanja (Slika 72).








Slika 72. Izgled uzoraka nakon 1440 sati u slanoj komori

Nakon sušenja je područje oko ureza očišćeno kako bi se mogla dobro procijeniti širina korozije. Procjena korozije se temelji na podjeli ureza na 9 dijelova te se na njima mjeri širina korozije. U Tablici 24 je prikazano područje oko ureza nakon čišćenja te su navedene širine korozije. Širina korozije je računata prema izrazu $M = (C - W)/2$ gdje C predstavlja sumu

izmjerenih širina korozije na svakoj podijeli, W je širina oštrice skalpela, prema normi HRN EN ISO 7253. Prema normi HRN EN ISO 12944-6 dopuštena širina korozije oko ureza je maksimalno 1,5 mm. Taj zahtjev norme ispunjavaju jedino uzorci H1 i H2. Uzorak I1 je blizu granične vrijednosti. Uzorci J1 i J2 su značajno prešli granicu od 1,5 mm. Na uzorcima H1, H2, I1 je korozija prilično ravnomjerno raširena i s gornje i s donje strane ureza. Kod uzoraka J1 i J2 korozija je raširena isključivo s donje strane ureza. To je posljedica nagnutosti uzoraka u slanoj komori gdje je donji dio premaza na uzorcima nabubrio, zbog značajno većih aluminijskih korozijskih produkata od željeza, i poslužio kao „džep“ gdje se otopina NaCl slijevala i omogućila intenzivnu pojavu korozije.

Tablica 24. Prikaz područja oko ureza nakon čišćenja i širina korozije

Uzorak	Područje oko ureza	Širina korozije [mm]
H1		0,67
H2		1,11
I1		1,71
J1		2,45
J2		2,47

7.4.7. Ocjena propadanja premaza

Ocjena propadanja premaza je provedena prema normi HRN EN ISO 12944-6 (procjena hrđanja po urezu) te HRN EN ISO 4628 koja je podijeljena u više poglavlja:

- HRN EN ISO 4628 – 2 (procjena mjehuranja premaza)
- HRN EN ISO 4628 – 3 (procjena hrđanja premaza)
- HRN EN ISO 4628 – 4 (procjena pucanja premaza)
- HRN EN ISO 4628 – 5 (procjena ljuštenja premaza)

U Tablici 25 je dana ocjena propadanja premaza za svaki uzorak prema HRN EN ISO normama.

Tablica 25. Ocjena propadanja premaza

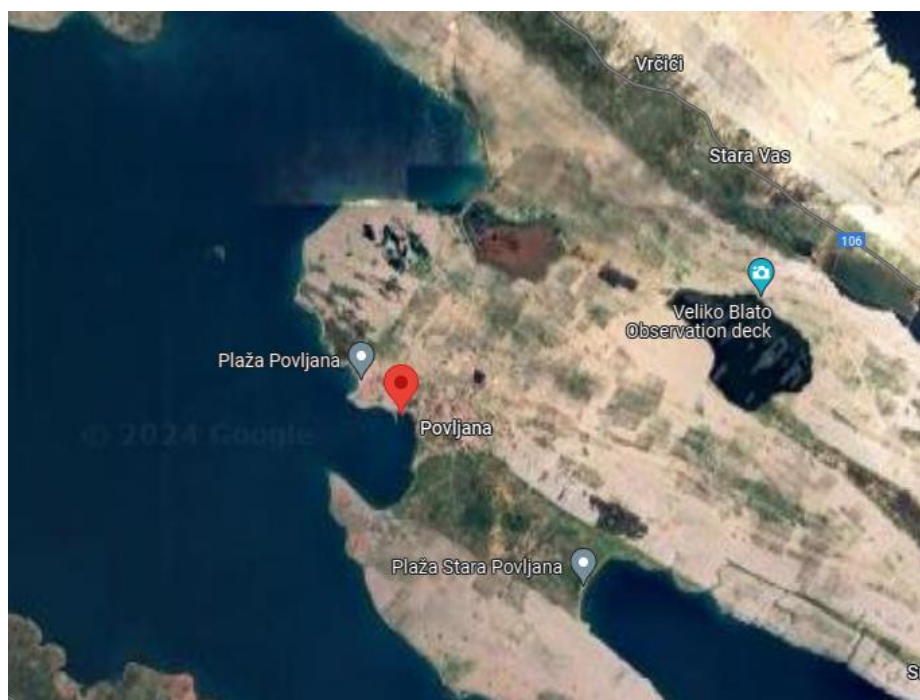
	HRN EN ISO 4628-3	HRN EN ISO 4628-4	HRN EN ISO 4628-5	HRN EN ISO 4628-2	HRN EN ISO 12944-6
Uzorak	Hrđanje	Pucanje	Ljuštenje	Mjehuranje	Hrđanje po urezu [mm]
H1	Ri 1	Nema pukotina	1(S1)a	2(S2)	0,67
H2	Ri 1	Nema pukotina	1(S1)a	2(S3)	1,11
I1	Ri 0	Nema pukotina	0(S0)	2(S2)	1,71
J1	Ri 0	Nema pukotina	0(S0)	2(S2)	2,45
J2	Ri 0	Nema pukotina	0(S0)	2(S2)	2,47

Nije došlo do pucanja premaza na nijednom uzorku. Minimalno ljuštenje se pojavilo tek na uzorcima H1 i H2 između AF i veznih premaza. Primjetnijeg mjehuranja bilo tek na uzorku H2. Hrđanje se pojavilo na nekolicini manjih mjesta na površinama uzoraka H1 i H2. Prema normi HRN EN ISO 12944-6 maksimalna dopuštena širina korozije oko ureza je 1,5 mm. Taj zahtjev ispunjavaju samo uzorci H1 i H2. Uzorci J1 i J2 značajno odstupaju od tog zahtjeva.

7.5. Terensko ispitivanje

Terensko ispitivanje je provedeno u Povljani na otoku Pagu (44,348094 S; 15,104321 I) (Slika 73). Uzorci su uronjeni na dubinu od jednog metra na jednakoj međusobnoj udaljenosti u luci koja je zaštićena s istočne i južne strane (Slika 74). S obzirom na zaštićenost položaja, uzorci nisu bili izloženi značajnijem utjecaju morskih struja. Veći dio dana su uzorci bili izloženi sunčevoj svjetlosti. S obzirom da su uzorci u more uronjeni 20. ožujka, a izvađeni iz mora 17.

lipnja 2024. godine, bili su izloženi fluktuacijama temperature, padalina, vjetra i vlažnosti. Kontrola stanja uzoraka je provedena jednom mjesečno.



Slika 73. Položaj Povljane [51]



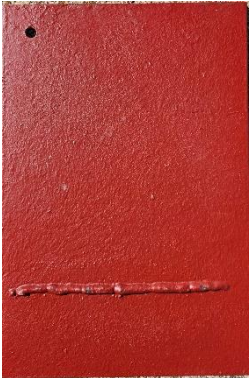




Slika 74. Mjesto terenskog ispitivanja - luka Povljana, otok Pag

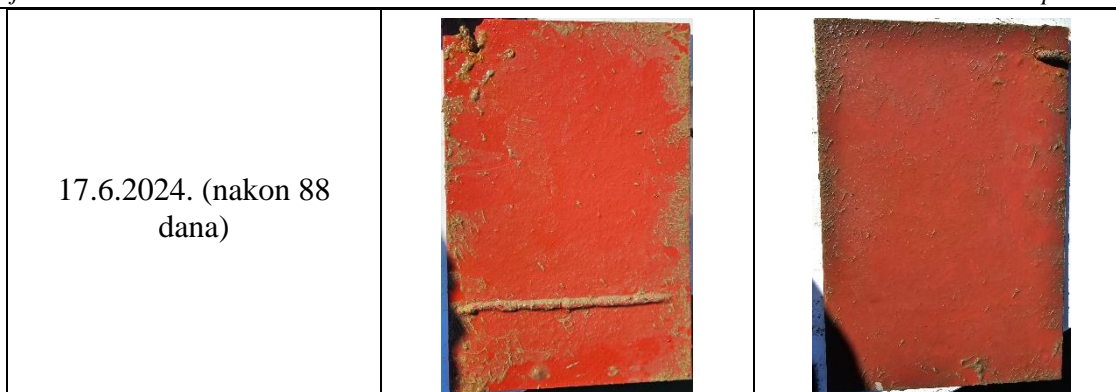
7.5.1. Kontrola uzoraka

7.5.1.1. Kontrola uzorka H1

U Tablici 26 je prikazan izgled površine premaza uzorka H1, prije uranjanja i nakon uranjanja u more pri mjesečnim kontrolama.

Tablica 26. Izgled uzorka H1 pri mjesečnim kontrolama

Uzorak H1		
Datum kontrole	Prednja strana sa zavarom	Stražnja strana
20.3.2024. (prije uranjanja)		/
22.4.2024. (nakon 32 dana)		
26.5.2024. (nakon 66 dana)		



Prije uranjanja površina uzorka H1 je bila čista izuzev manjih defekata na području zavora koji su nastali pri transportu uzorka od mjesta nanošenja premaza do mjesta provođenja terenskog ispitivanja.

Prva kontrola je napravljena nakon 32 dana pri kojoj je uočena formacija sluzavog obraštaja na obje strane uzorka. S gornje strane zavora je uočena najveća količina obraštaja s obzirom da su pore u zavaru poslužile kao odlična podloga za adheziju mikroorganizama.






Druga kontrola je napravljena 34 dana nakon prve kontrole te su uočene veće količine smeđih algi, pogotovo na rubovima prednje strane uzorka te širenje obraštaja preko čitavog zavora.

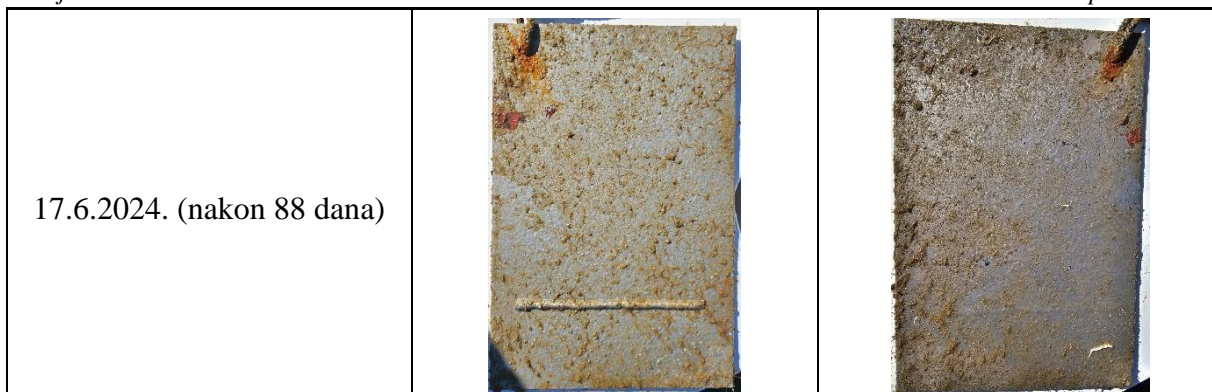
U posljednjoj kontroli, kad su ploče i izvađene iz mora, većina obraštaja se i dalje nalazila na rubovima uzorka i čitavom području zavora no uz značajniji razvoj naspram prethodnih kontrola.

7.5.1.2. Kontrola uzorka H2

U Tablici 27 je prikazan izgled površine premaza uzorka H2, prije uranjanja i nakon uranjanja u more pri mjesečnim kontrolama.

Tablica 27. Izgled uzorka H2 pri mjesečnim kontrolama

Uzorak H2		
Datum kontrole	Prednja strana sa zavarom	Stražnja strana
20.3.2024. (prije uranjanja)		/
22.4.2024. (nakon 32 dana)		
26.5.2024. (nakon 66 dana)		



Površina uzorka H2 prije uranjanja je bila čista izuzev kontaminacije drugim premazom, koja je nastala pri nanošenju premaza, te bez oštećenja.

Pri prvoj kontroli je uočena formacija sluzavog mikroobraštaja i smeđih algi na rubovima i u području zavora.






Pri drugoj kontroli je zabilježena značajna količina obraštaja. Obraštaj je relativno uniformno rasprostranjen no sa stražnje strane je nešto gušći. Na stražnjoj strani uzorka primijećen je prvi cjevasti crv.

U posljednjoj kontroli je obraštaj algama bitno manji i nešto je gušći s prednje strane uzorka. Pojavio se velik broj sitnih vapnenačkih organizama s obje strane uzorka. Na stražnjoj strani uzorka primijećeno je pet većih cjevastih crva.

7.5.1.3. Kontrola uzorka II

U Tablici 28 je prikazan izgled površine premaza uzorka II, prije uranjanja i nakon uranjanja u more pri mjesečnim kontrolama.

Tablica 28. Izgled uzorka II pri mjesečnim kontrolama

Uzorak II		
Datum kontrole	Prednja strana sa zavarom	Stražnja strana
20.3.2024. (prije uranjanja)		/
22.4.2024. (nakon 32 dana)		
26.5.2024. (nakon 66 dana)		



Prije uranjanja uzorka II primijećen je veći broj oštećenja površine posebice na vrhu zavora i na sredini uzorka s prednje strane.

U prvoj kontroli je zabilježena formacija sloja sluzi na obje površine uzorka i gušća količina obraštaja s gornje strane zavora






Pri drugoj kontroli je uočena veća količina obraštaja smeđih algi – na rubovima ploče, u području zavora i na nepravilnostima površine koje nisu uklonjene prije nanošenja sustava premaza. Obraštaj se proširio i na područje čitavog zavora no i dalje je bio najintenzivniji s gornje strane otkud se i počeo širiti.

U posljednjoj kontroli je vidljiv gušći i ravnomjerniji obraštaj u donjem dijelu prednje strane uzorka te s gornje strane zavora. Na stražnjoj strani se obraštaj lokalizirao na sredinu površine.

7.5.1.4. *Uzorak N*

U Tablici 29 je prikazan izgled površine premaza uzorka N, prije uranjanja i nakon uranjanja u more pri mjesečnim kontrolama.

Tablica 29. Izgled uzorka N pri mjesečnim kontrolama

Uzorak N		
Datum kontrole	Prednja strana sa zavarom	Stražnja strana
20.3.2024. (prije uranjanja)		/
22.4.2024. (nakon 32 dana)		
26.5.2024. (nakon 66 dana)		



Uzorak N prije uranjanja u more je bio bez oštećenja, zaštićen temeljnim radioničkim premazom uz manju količinu nečistoća.

Već u prvoj kontroli je vidljiva intenzivna korozija u području zavora gdje je uklonjen temeljni radionički premaz. Opća korozija se ravnomjerno pojavljuje na obje strane ploče. Obrašaj se pojavljuje na rubovima s obje strane, kao što je slučaj kod ostalih uzoraka, no raširio se dublje prema centru površine.

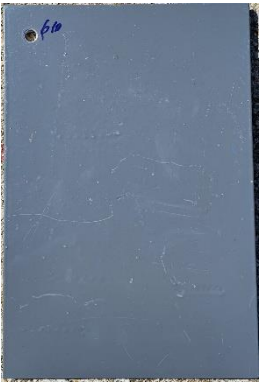





U drugoj kontroli je zavar dodatno korodirao i zbog produkata korozije nema značajnijeg razvoja obraštaja u tom području. S obje strane uzorka je primjetan intenzivan razvoj obraštaja, posebice smeđih algi, ali je nešto gušći s prednje strane. Sa stražnje strane je primijećen prvi cjevasti crv i sitni vapnenački organizmi koji bi trebali predstavljati početak razvoj školjkaša.

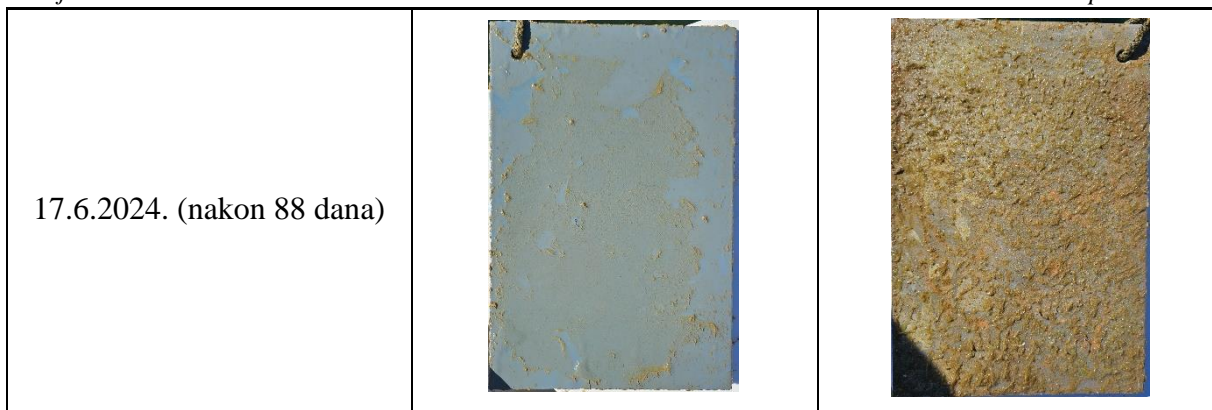
U posljednjoj kontroli su primijećene značajne količine cjevastih crva i sitnih vapnenačkih organizama s obje strane uzorka uz nešto rjeđi biljni obraštaj naspram prethodne kontrole.

7.5.1.5. *Uzorak J1*

U Tablici 30 je prikazan izgled površine premaza uzorka J1, prije uranjanja i nakon uranjanja u more pri mjesečnim kontrolama.

Tablica 30. Izgled uzorka J1 pri mjesečnim kontrolama

Uzorak J1		
Datum kontrole	Prednja strana	Stražnja strana
20.3.2024. (prije uranjanja)		
22.4.2024. (nakon 32 dana)		
26.5.2024. (nakon 66 dana)		



Prije uranjanja površina uzorka J1 je čista no uz velik broj površinskih oštećenja.

Pri prvoj kontroli je na prednjoj strani primijećena prvenstveno sluz uz nekolicinu manjih vapnenačkih organizama. Stražnja strana uzorka nije zaštićena premazima pa je obraštaj tu znatno razvijen i raširen je na otprilike 90 % površine.







Pri drugoj kontroli na prednjoj strani uzorka je primijećen deblji sloj sluzavog obraštaja dok se tek na rubovima pojavio značajniji razvoj algi. Stražnja strana je uniformno prekrivena gustim biljnim obraštajem smeđih algi.

Pri trećoj kontroli je s prednje strane došlo do nešto značajnijeg razvoja obraštaja i to u središnjem dijelu površine, a primijećen je tek jedan cjevasti crv. Sa stražnje strane je biljni obraštaj nešto rjeđi no i dalje uniformno raspoređen na površini. Došlo je do pojave većeg broja cjevastih crva.

7.5.1.6. Uzorak J2

U Tablici 31 je prikazan izgled površine premaza uzorka J2, prije uranjanja i nakon uranjanja u more pri mjesečnim kontrolama.

Tablica 31. Izgled uzorka J2 pri mjesečnim kontrolama

Uzorak J2		
Datum kontrole	Prednja strana	Stražnja strana
20.3.2024. (prije uranjanja)		
22.4.2024. (nakon 32 dana)		
26.5.2024. (nakon 66 dana)		



Površina uzorka prije uranjanja je čista uz manja oštećenja u središnjem dijelu površine.

Pri prvoj kontroli je površina iznimno čista uz minimalnu pojavu sluzavog obraštaja na prednjoj strani. Na stražnjoj strani uzorka, koja je nezaštićena, uniformno je razvijen biljni obraštaj (otprilike 90 % površine).










Na prednjoj strani, u drugoj kontroli, je zabilježena značajnija pojava obraštaja s donje strane dok je na ostatku površine i dalje riječ isključivo o sluzi (mikroobraštaju). Na stražnjoj strani uzorka je značajno razvijen biljni obraštaj (gotovo 100 % površine) i primijećeni su prvi cjevasti crvi.

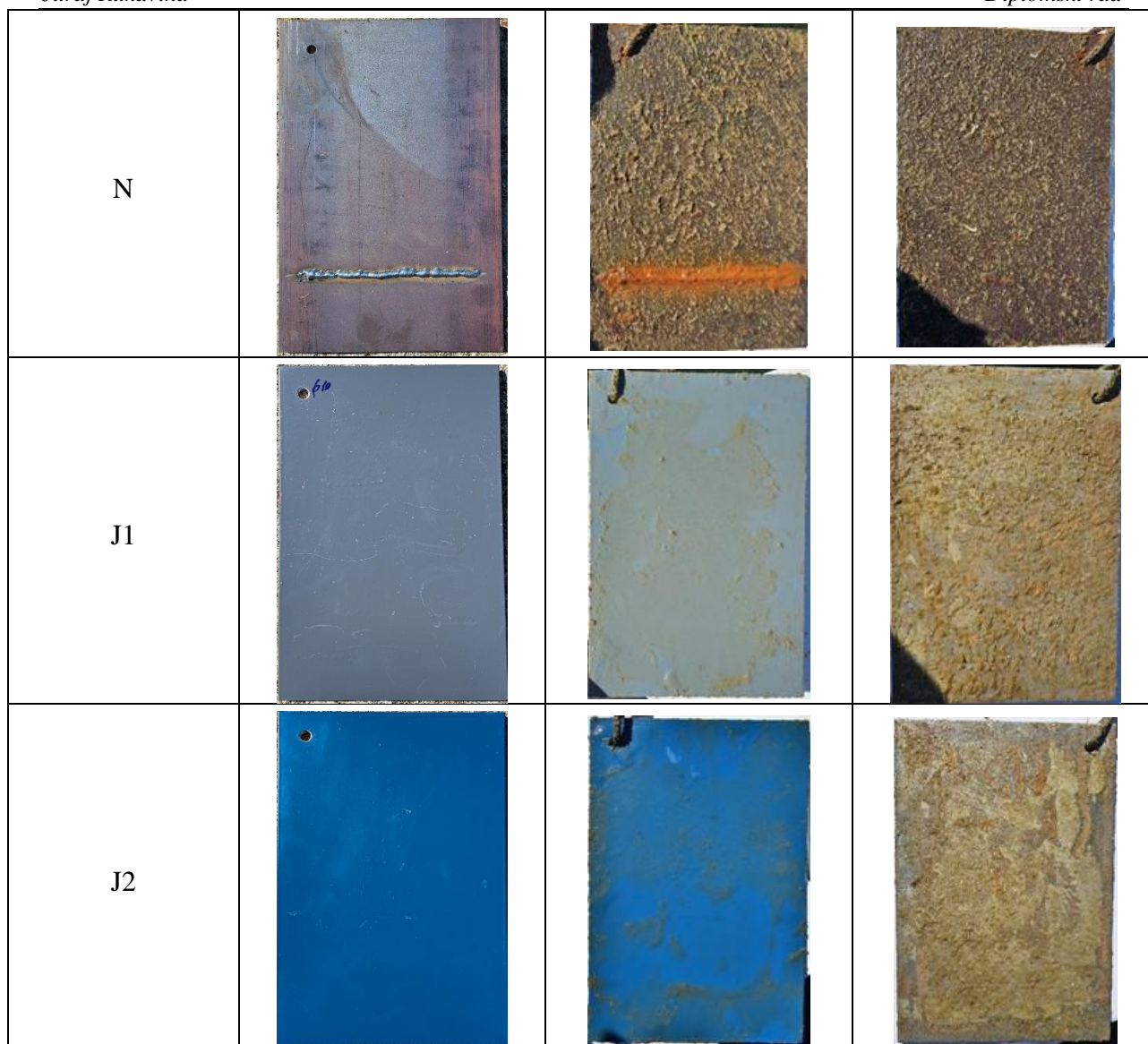
U posljednjoj kontroli je na otprilike 60 % površine došlo do razvoja makroobraštaja no ne u značajnoj mjeri te nisu primijećeni cjevasti crvi ili ostali životinjski organizmi. Na stražnjoj strani je obraštaj i dalje uniformno raspoređen no nešto je rjeđi naspram prethodne kontrole. Zabilježen je velik broj sitnih vapnenačkih organizama na stražnjoj strani uzorka.

7.5.1.7. Usporedba stanja uzoraka nakon terenskog ispitivanja

U Tablici 32 su prikazana stanja površina svih uzoraka nakon tri mjeseca ispitivanja u moru.

Tablica 32. Usporedba površina uzoraka prije i poslije terenskog ispitivanja

Uzorak	Prednja strana prije uranjanja u more	Prednja strana	Stražnja strana
H1			
H2			
I1			



Vizualnom kontrolom i usporedbom uzoraka vidljivo je da je obraštaj najrazvijeniji i najrašireniji na uzorku N koji je bio zaštićen isključivo tankim slojem temeljnog radioničkog premaza. Obraštaj je na tom uzorku bio gusto raspoređen uz velik broj cjevastih crva. Također su nezaštićene strane na uzorcima J1 i J2 te obje strane uzorka H2 podlegle značajnom životinjskom i biljnom obraštanju.

Kod uzorka H1 je obraštaj uglavnom lociran uz rubove uzoraka i u području zavora. Kod uzorka H2 je obraštaj ravnomjernije raspoređen na površini no bez značajnijih formacija makroobraštaja. Na prednjoj strani uzorka J1 obraštaj se manifestira u vidu vrlo tankog sloja obraštaja. Na prednjoj strani uzorka J2 je obraštaj neravnomjerno raspoređen na površini s mjestimičnim većim nakupinama obraštaja.

7.5.2. Analiza uzoraka nakon terenskog ispitivanja

Nakon tri mjeseca u moru, uzorci su podvrgnuti testovima i mjerenjima, kao što je to napravljeno i prije uranjanja u more.

7.5.2.1. Mjerenje debljina premaza nakon terenskog ispitivanja

U Tablici 33 su prikazani rezultati mjerenja debljina premaza na uzorcima nakon terenskog ispitivanja u moru.

Tablica 33. Izmjerene debljine premaza nakon terenskog ispitivanja

Uzorak	Srednja vrijednost [μm]	Minimalna vrijednost [μm]	Maksimalna vrijednost [μm]	Standardna devijacija [μm]
J1	535	493	561	26,3
J2	623,4	599	660	23,7
H1	220	176	263	30,6
H2	177,1	132	216	26,7
I1	172,2	132	211	23,9

7.5.2.2. Ocjenjivanje tvrdoće premaza nakon terenskog ispitivanja

U Tablici 34 su prikazani rezultati mjerenja tvrdoće premaza *Shore D* metodom nakon terenskog ispitivanja u moru.

Tablica 34. Rezultati *Shore D* testa nakon terenskog ispitivanja

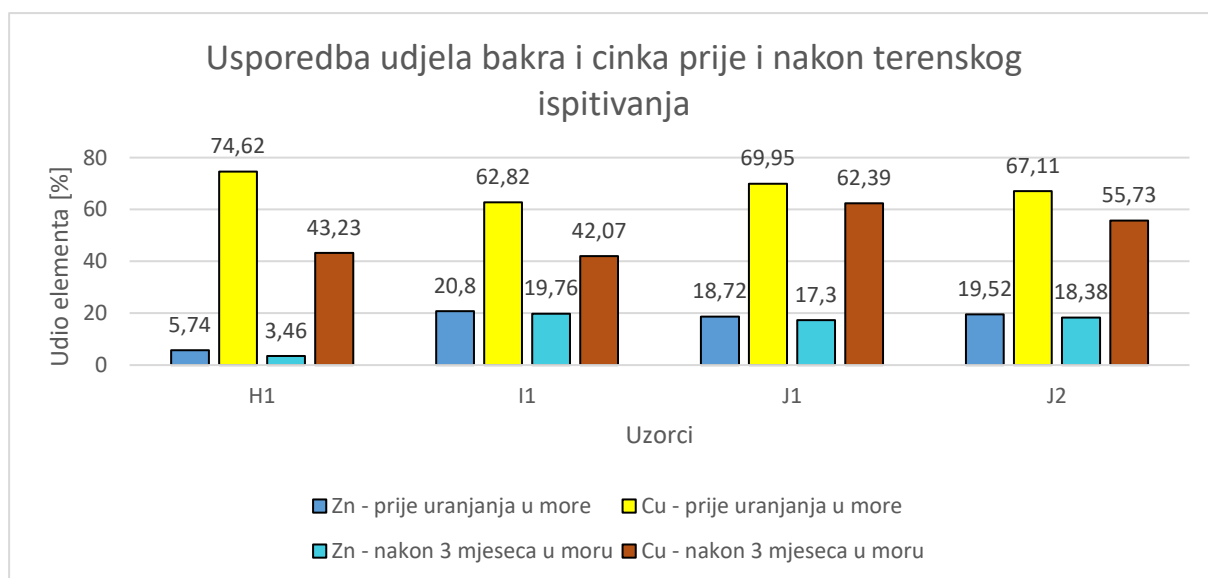
Vrijednost na <i>Shore D</i> skali				
Uzorak	Izmjerene vrijednosti			Srednja vrijednost
J1	75	75	79	76,3
J2	75	76	76	75,7
H1	85	84	85	84,7
H2	86	85	87	86,0
I1	86	87	86	86,3

7.5.2.3. Analiza sastava premaza XRF metodom nakon terenskog ispitivanja

U Tablici 35 su prikazani rezultati XRF analize uzoraka nakon tri mjeseca u moru. Usporedba udjela bakra i cinka za svaki uzorak, kao glavnih elemenata u AF premazima, dana je u vidu grafa na Slici 75.

Tablica 35. Udio kemijskih elemenata u premazima nakon tri mjeseca u moru

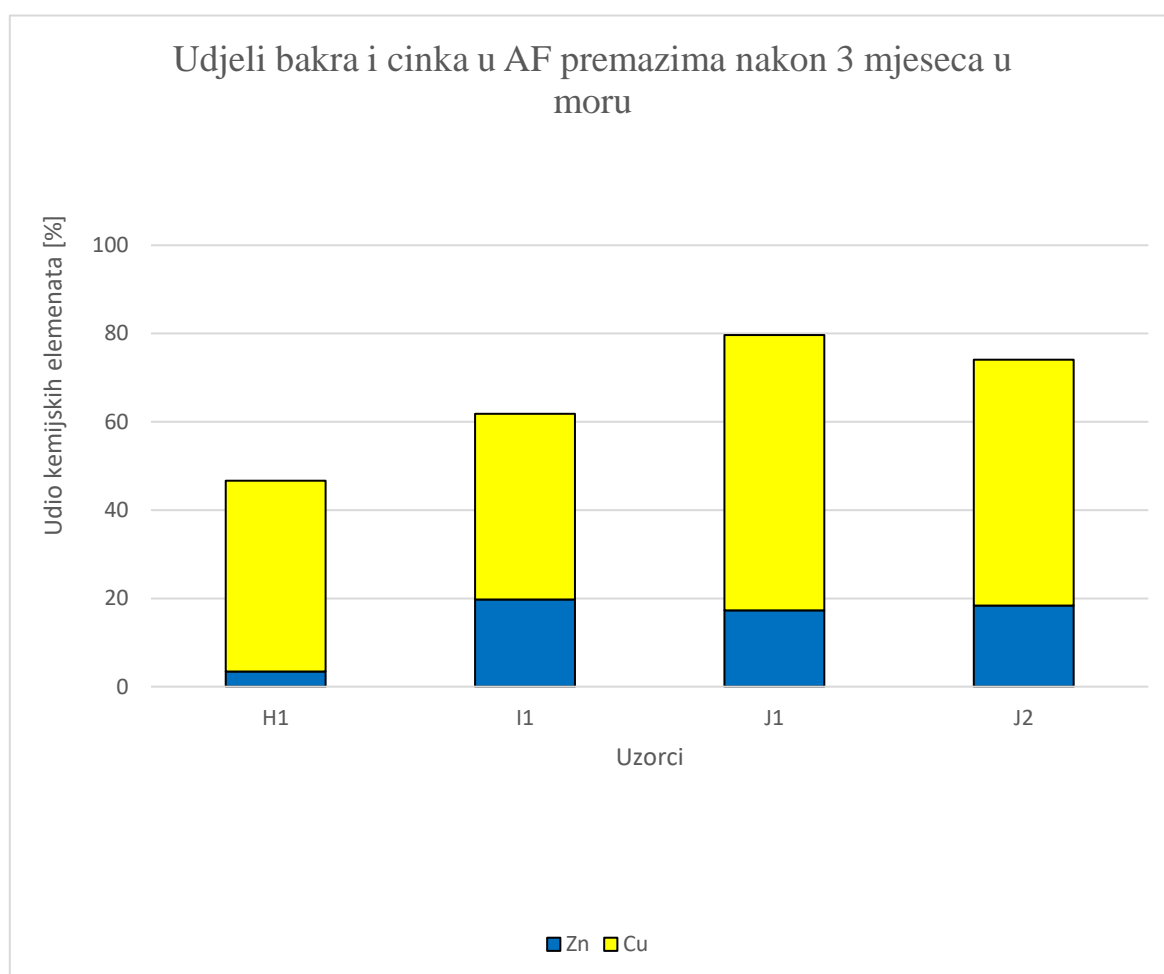
Udio kemijskih elemenata u premazima [%]									
H2		H1		I1		J1		J2	
Mg	50,78	Zn	3,46	Zn	19,76	Zn	17,3	Zn	18,38
Al	20,37	Al	4,9	Al	4,5	Al	6,55	Al	5,46
Si	5,67	Si	3,46	Si	3,18	Si	2,64	Si	0,93
P	0,153	P	0,021	P	0,032	P	0,027	P	0,044
S	1,11	S	10,99	S	2,1	S	2,72	S	12,59
Ti	1,39	Ti	1,24	Ti	1,21	Ti	7,29	Ti	6,76
Mn	0,094	Mn	0,11	Mn	0,12	Fe	0,97	Fe	0,07
Fe	19,96	Fe	31,64	Fe	26,14	Cu	62,39	Cu	55,73
Co	0,43	Co	0,84	Co	0,78	Pb	0,06	Pb	0,04
Cu	0,029	Cu	43,23	Cu	42,07	Ni	0,06		
Mo	0,012	Mo	0,064	Mo	0,06	/	/	/	/
/	/	Pb	0,036	Pb	0,05	/	/	/	/

**Slika 75. Usporedba udjela bakra i cinka prije i poslije terenskog ispitivanja**

Kod svih uzoraka je zabilježeno značajno smanjenje udjela bakra. Najveće smanjenje je zabilježeno kod uzorka H1 koji je zaštićen SPC AF premazom. Kod uzoraka I1 i J2 su također bitne razlike u udjelima bakra. U uzorku I1 je izmjereno 20,75 % manje bakra, a kod J2 11,38 %. To je rezultat SPC tehnologije AF premaza na tim uzorcima. Na uzorku J1 je izmjereno smanjenje udjela bakra od 7,56 %.

Zanimljivo je da je kod uzorka H1 izmjeren znatno manji udio cinka prije uranjanja u more (5,75 %) u usporedbi s drugim uzorcima, ali je zato najveća promjena u udjelu baš u uzorku H1 (2,28 %). Kod ostalih premaza su udjeli cinka bitno veći od uzorka H1 i podjednaki.

Na Slici 76 je prikazan dijagram koji pokazuje udio bakra i cinka u AF premazima nakon terenskog ispitivanja u moru. Prije terenskog ispitivanja je udio bakra i cinka za svaki AF premaz predstavljao barem 80 % ukupnog kemijskog sastava premaza (Slika 58). Nakon terenskog ispitivanja njihovi udjeli uvelike variraju među uzorcima. Najveća razlika u udjelu bakra i cinka, prije i poslije terenskog ispitivanja, je kod uzorka H1 (-33,67 %) koji je otpustio najviše bakra i cinka od svih premaza. Kod uzorka J1 (AF premaz s netopivom matricom) je razina udjela bakra i cinka prije terenskog ispitivanja bila najveća (88,67 %) te je kod njega zabilježena najmanja promjena nakon terenskog ispitivanja (-8,98 %).



Slika 76. Usporedba udjela bakra i cinka po uzorcima nakon terenskog ispitivanja

7.5.2.4. Određivanje hrapavosti nakon terenskog ispitivanja

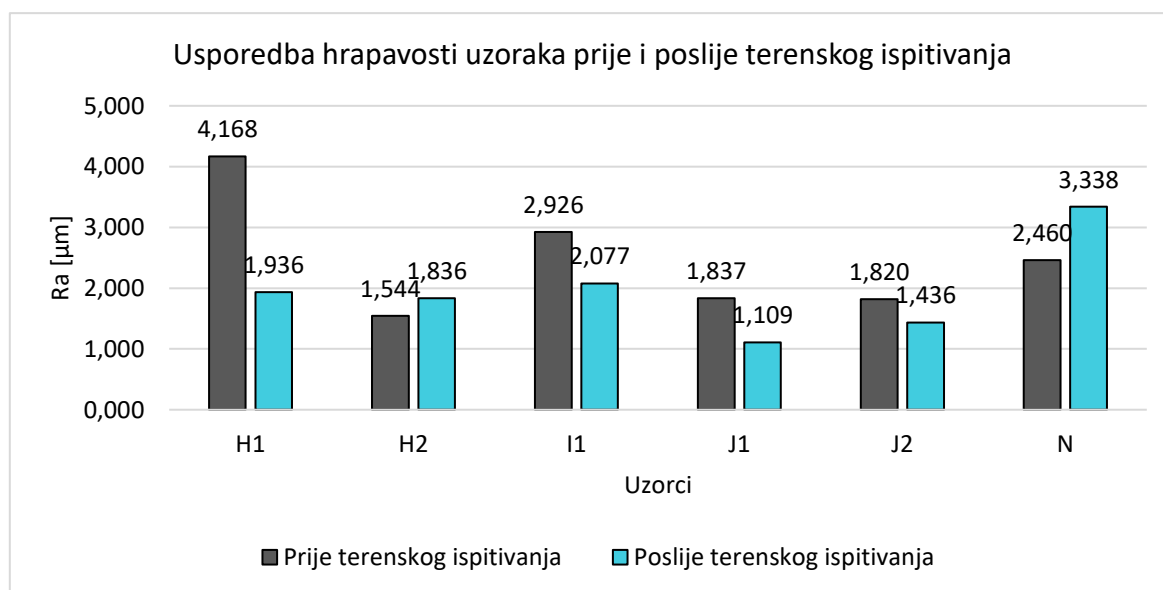
Rezultati mjerenja hrapavosti (R_a) su prikazani u Tablici 36.

Tablica 36. Rezultati mjerenja hrapavosti uzoraka nakon terenskog ispitivanja

Uzorak	H1	H2	I1	J1	J2	N
Broj mjerenja	Ra [μm]					
1.	1,912	1,563	2,376	1,176	1,364	5,233
2.	2,031	1,524	2,232	1,174	1,529	2,651
3.	1,864	2,420	1,624	0,976	1,414	2,131
Srednja vrijednost	1,936	1,836	2,077	1,109	1,436	3,338

Uspoređujući srednje vrijednosti R_a vidljivo je da je na uzorku N izmjerena uvjerljivo najveća hrapavost. Uzorci H1, H2 i I1 imaju podjednake hrapavosti površine nakon terenskog ispitivanja. Kod aluminijskih uzoraka J1 i J2 su izmjerene vrijednosti nešto niže naspram ostalih uzoraka. Pri lučenju biocida iz matrice kod uzorka J1, u matrici ostaju šupljine koje su popunili obraštajni organizmi i tako zagladili površinu. Uzorak J2 je zaštićen SPC premazom koji je poliranjem zagladio površinu.

Na Slici 77 je dana usporedba izmjerenih vrijednosti R_a prije i poslije terenskog ispitivanja.



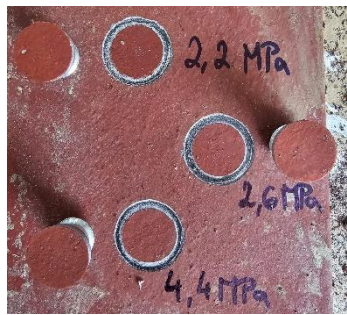




Slika 77. Usporedba hrapavosti površine uzoraka prije i poslije terenskog ispitivanja

Kod uzoraka H1, I1, J2 (SPC premaz) te J1 (premaz s netopivom matricom) su zabilježene značajne promjene u hrapavosti površine nakon terenskog ispitivanja. Najveća promjena se dogodila kod uzorka H1 gdje se prosječna hrapavost R_a smanjila za $2,232 \mu\text{m}$ intezivnim poliranjem AF premaza. Veća promjena je zabilježena i kod uzorka I1 ($-0,849 \mu\text{m}$) i J1 ($-0,728 \mu\text{m}$) dok je kod uzorka J2 ta promjena bitno manja ($-0,384 \mu\text{m}$). Kod uzorka H2 je riječ isključivo o zaštiti temeljnim premazom koji nema mehanizam obrane od obraštaja i u skladu s tim je došlo do povećanja hrapavosti površine ($0,292 \mu\text{m}$). Uzorak N, zaštićen isključivo temeljnim radioničkim premazom, također bilježi značajan porast hrapavosti ($0,878 \mu\text{m}$) s obzirom na nemogućnost odbijanja organizama koji povećavaju hrapavost površine.

7.5.2.5. Kriterij prihvatljivosti na uzorcima nakon terenskog ispitivanja

Prionjivost premaza je ocjenjena prema normi HRN EN ISO 4624. U Tablici 37 su prikazani rezultati *Pull-off* testa na uzorcima nakon terenskog ispitivanja u trajanju od tri mjeseca te su ispod svakog uzorka navedene prosječne izmjerene vrijednosti tokom testa.

Tablica 37. Rezultati *Pull-off* testa nakon terenskog ispitivanja

NAKON TERENSKOG ISPITIVANJA		
Uzorak H1	Uzorak H2	Uzorak I1
		
3,1 MPa	6,1 MPa	1,6 MPa
Uzorak J1	Uzorak J2	
		
2,8 MPa	1,7 MPa	

S obzirom da je riječ o AF premazima treba opreznije pristupiti rezultatima testa, pogotovo kod SPC premaza koji se lako odvajaju s obzirom da im je to i namjena.

Kod uzorka H1 su na svakom čunjiću zabilježena odvajanja isključivo u sloju SPC AF premaza uz relativno visoku srednju vrijednost prionjivosti premaza unatoč SPC premazu na površini uzorka.

Kod uzorka H2 je došlo do odvajanja u jednom od slojeva temeljnog premaza, a srednja vrijednost *Pull-off* testa je čak 6,1 MPa. Kod ovog uzorka je adhezija premaza uvjerljivo najjača među svim uzorcima.

Kod uzorka I1 je došlo do odvajanja u AF premazu na jednom čunjiću dok je kod drugog čunjića došlo do odvajanja između temeljnog premaza s veznim i AF premazom na manjem dijelu površine čunjića. Izmjerene vrijednosti prionjivosti su manje od drugih uzoraka.






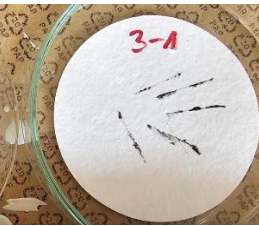






Kod uzorka J1 je prosječna vrijednost adhezije 2,8 MPa te je nešto niža od one na uzorku H1. Kod dva čunjića je došlo od odvajanja između veznog i AF premaza kao što je bio slučaj prije terenskog ispitivanja.

Kod uzorka J2 je prosječna prionjivost premaza 1,7 MPa te je podjednaka rezultatima uzorka I1. Slabu prionjivost se pripisuje SPC tehnologiji AF premaza kojim je uzorak zaštićen. Do odvajanja premaza je došlo isključivo u sloju AF premaza.

7.5.2.6. Analiza obraštaja

Uzorci su izvađeni iz mora nakon tri mjeseca te se pristupilo analiziranju mase obraštaja na uzorcima. Obraštaj je uklonjen s obje strane i izvagan. Vaganje obraštaja je izvršeno tri puta odmah nakon uklanjanja obraštaja te tri puta nakon 24 sata sušenja obraštaja. U Tablici 38 je prikazan obraštaj koji je uklonjen s obje strane svakog uzorka. Uzorci obraštaja 1, 2, 3 i 4 su prikupljeni s prednje strane uzoraka H2, H1, I1 i N na kojima se nalaze zavari dok su uzorci obraštaja 1-1, 2-1, 3-1, 4-1 prikupljeni sa stražnje strane tih uzoraka na kojima nema zavara. Uzorci obraštaja 5 i 6 su prikupljeni s prednjih strana uzoraka J1 i J2 koje zaštićene AF premazima, a 5-1 i 6-1 su prikupljeni sa stražnjih strana istih uzoraka koje nisu zaštićene premazima (nezaštićena aluminijska površina).

Tablica 38. Obraštaj uklonjen s obje strane svakog uzorka

Uzorak	Obraštaj	
	Prednja strana	Stražnja strana
H1		
H2		
I1		
N		
J1		
J2		

Na Slici 78 je prikazan graf u kojem je uspoređena masa obraštaja prije i poslije sušenja za obje strane svakog uzorka. Masa obraštaja nakon sušenja (zeleni stupci) je očigledno značajno manja zbog isparavanja velike količine vode u njima no ti rezultati nisu relevantni s obzirom da brod pri plovidbi za sobom povlači cjelokupni obraštaj (masa organizama + masa mora).

Masa obraštaja na uzorku H1 (2, 2-1) je najveća među svim uzorcima zaštićenim AF premazima, ali je i dalje bitno manja u usporedbi s ostalim nezaštićenim uzorcima. Masa obraštaja je nešto veća sa stražnje strane uzorka (2-1).

Masa obraštaja na uzorku H2 (1, 1-1) je podjednaka i značajna s obje strane uzorka.

Uzorak I1 (3, 3-1) je pokazao najbolje rezultate nakon terenskog ispitivanja i masa obraštaja je zanemariva u usporedbi s drugim uzorcima (ukupna masa 0,0046 g).

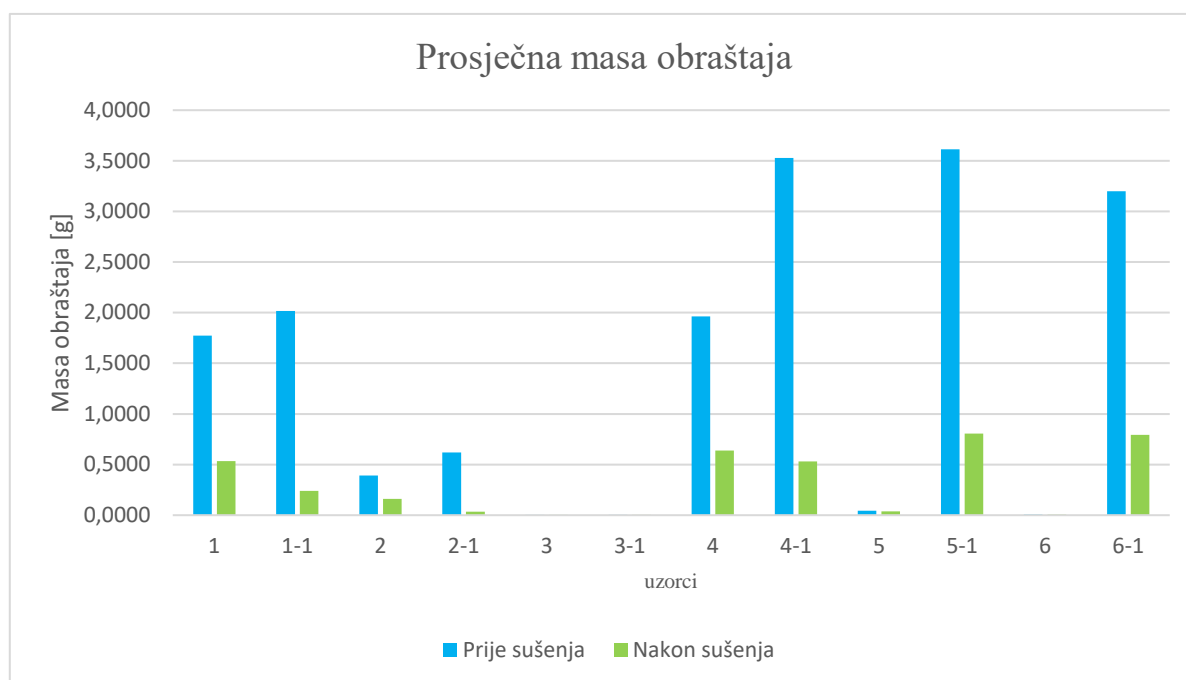
Uzorak N (4, 4-1) je bio zaštićen isključivo temeljnim radioničkim premazom. Ukupna masa obraštaja s obje strane uzorka iznosi 5,4920 grama što je uvjerljivo najveća masa obraštaja među svim uzorcima.

Masa obraštaja uzorka J1 (5) je izrazito malena te što se tiče efikasnosti AF premaza na uzorku J1 smjestio se između uzoraka H1 i J2.

Masa obraštaja uzorka J2 (6) je neznatno veća od one na uzorku I1 (tek 0,0065 g).

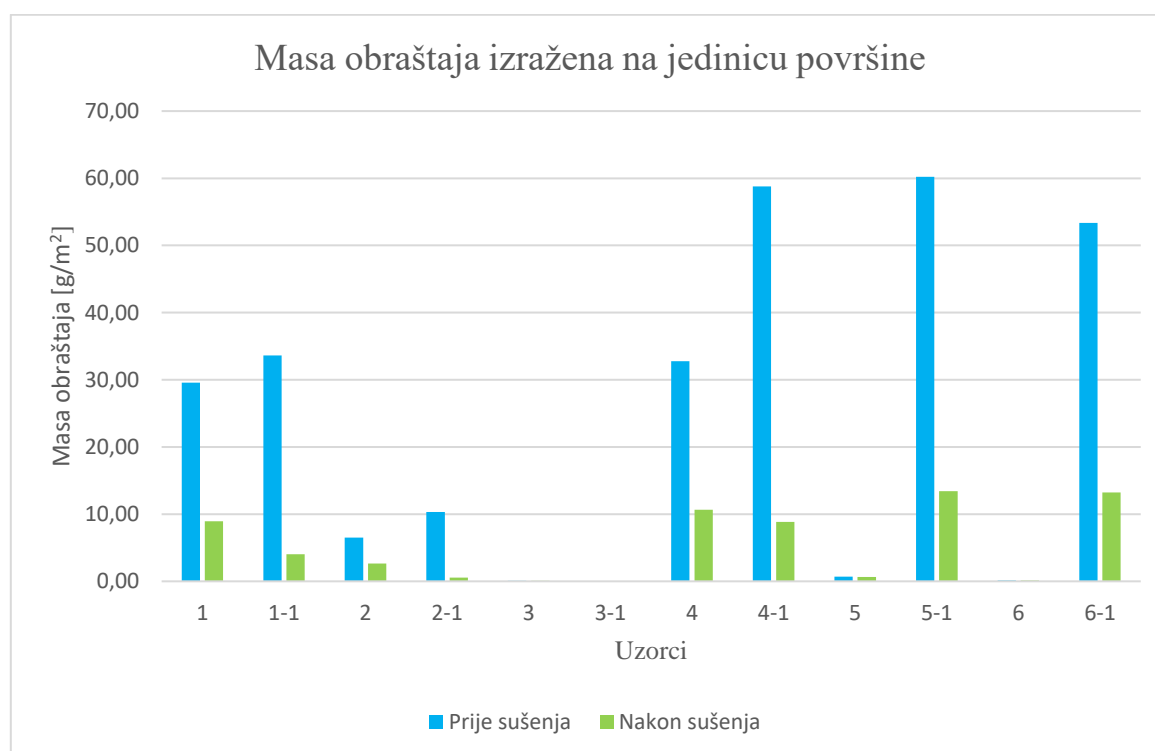
Uzorci obraštaja 5-1 i 6-1 su prikupljeni sa stražnje nezaštićene strane uzoraka J1 i J2 te je na njima masa obraštaja iznimno velika te slična masi obraštaja na uzorku 4-1 (stražnja strana uzorka N).

Iako su uzorci H1, I1, J2 zaštićeni SPC AF premazima, rezultati su pokazali da nisu jednako učinkoviti. AF premazi na uzorcima I1 i J2 su se pokazali podjednako učinkovitima. Uzorak J1 (netopiva matrica) se u ovom terenskom ispitivanju pokazao značajno boljim od uzorka H1.



Slika 78. Prosječna masa obraštaja izvagana prije i poslije sušenja

Rezultati mjerenja s prethodne slike su preračunati na površinu uzorka kako bi se dobio bolji dojam mase obraštaja za pojedine uzorke (Slika 79).



Slika 79. Masa obraštaja izražena na površinu

8. ZAKLJUČAK

Pomorska industrija, kao jedan od najvećih čimbenika mogućih negativnih utjecaja na okoliš, primjenom novih tehnologija i regulativa pokušava smanjiti svoj otisak. Antivegetativni premazi su veliki faktor u tome s obzirom da utječu na morski svijet i čitav okoliš. Premazi s velikim udjelom biocida su još uvijek najzastupljeniji na tržištu. Cilj je s daljnjim istraživanjima razviti ekološki prihvatljive premaze koji će biti efikasni u borbi protiv obraštanja. S razvojem i širom upotrebom novih premaza bi trebalo doći i do smanjivanja njihove cijene koja je nerijetko odlučujući faktor u biranju odgovarajućeg AF premaza.

U eksperimentalnom dijelu rada su provedena laboratorijska i terenska ispitivanja s ciljem ocjene efikasnosti premaza protiv obraštaja i otpornosti na koroziju.

Najbitnija stavka u ocjeni AF premaza je efikasnost u borbi protiv obraštanja. Ispitivanje u moru je provedeno u statičkim uvjetima u trajanju od tri mjeseca. U tome se najbolje pokazao samopolirajući (SPC) premaz Micron 300 proizvođača International (uzorak I1) s vijekom trajanja od 24 mjeseca (najkraći vijek među svim premazima). Masa obraštaja na njemu je bila zanemariva što je bilo vidljivo već pri vizualnoj kontroli uzoraka. Premazi SeaForce 90 (SPC) i Racing (netopiva matrica) proizvođača Jotun su pokazali podjednako dobre rezultate iako je SeaForce 90 preporučan za period eksploatacije od čak 60 mjeseci, naspram 36 mjeseci za Racing. Samopolirajući premaz Olympic+ 72900 proizvođača Hempel je AF premaz koji se pokazao najmanje efikasnim u borbi protiv obraštanja u statičkim uvjetima ispitivanja unatoč najintenzivnijem otpuštanju bakra.

Najveća razlika u hrapavosti površine je zabilježena kod premaza Olympic+ 72900 koji je intenzivnim poliranjem u moru jako smanjio hrapavost površine. Drugi AF premazi su također smanjili hrapavost. Micron 300 i SeaForce, kao SPC premazi, su to postigli poliranjem dok je kod Racinga smanjena hrapavost moguće nastala uslijed popunjavanja šupljina u matrici obraštajnim organizmima. Upravo kod Racing premaza je postignuta uvjerljivo najmanja hrapavost površine. Olympic+ 72900 i Micron 300 su nakon terenskog ispitivanja postigle podjednake hrapavosti površine unatoč velikim razlikama u mjerenjima prije terenskog ispitivanja. SeaForce 90 se rezultatima smjestio između prije navedenih premaza.

Pri ocjenjivanju prionjivosti navedenih AF premaza najjaču prionjivost je pokazao premaz Olympic+ 72900 kod kojeg je došlo do odvajanja isključivo u sloju AF premaza. Kod SeaForce i Micron 300 premaza je također došlo do odvajanja samo u sloju AF premaza no izmjerena prionjivost je bitno manja od one izmjerene na Olympic+ 72900 premazu. Kod provođenja

Pull-off testa na uzorku s Racing premazom izmjerena je nešto veća adhezija naspram premaza Micron 300 i SeaForce no kod njega dolazi do primjetnog odvajanja između veznog i AF premaza.

Nakon ispitivanja u slanoj komori provedena je ocjena propadanja sustava premaza prema normi HRN EN ISO 4628. Ljuštenje se pojavilo tek na malom djelu uzorka H1 između Olympic+ 72900 AF premaza i Hempadur 49183 veznog premaza. Hrđanje se pojavilo također samo na uzorku H2 gdje je došlo do manjeg ljuštenja premaza. Značajnije mjehuranje nije primijećeno. Također je ocijenjena pojava korozije oko ureza prema HRN EN ISO 12944-6 normi koju je zadovoljio samo premaz Olympic+ 72900 što se može povezati s nešto većom debljinom sustava premaza. Kod uzoraka J1 i J2 odnosno premaza Racing i SeaForce 90 širine korozije oko ureza su višestruko prešle granicu norme od 1,5 mm jer je došlo do bubrenja premaza uslijed stvaranja većih aluminijskih korozijskih produkata te je došlo do zadržavanja otopine NaCl uslijed tog bubrenja te se u tom području korozija intenzivnije i pojavila.

Cijena je nerijetko ograničavajući faktor za brodovlasnika odnosno skloniji je biranju jeftinijeg premaza. Micron 300, iako iznimno učinkovit protiv obraštanja s druge strane nosi vrlo visoku cijenu naspram drugih AF premaza (otprilike 20 % skuplji od Racing premaza). Visoka cijena se može opravdati širokom primjeni u rekreativnoj i klasičnoj brodogradnji. Racing je nešto jeftiniji, no i dalje cijenom odskače od SeaForce i Olympic+ premaza. Olympic+ 72900 s druge strane je gotovo 60 % jeftiniji naspram Micron 300 premaza, no u statičkim uvjetima se nije pokazao najefikasnijim. Stoga je za očekivati njegovu primjenu na velikim trgovačkim brodovima koji veći dio godine provedu u plovidbi. SeaForce 90 se cjenovno pozicionirano između skupljih Micron 300 i Racing te značajno najjeftinijeg Olympic+ 72900 AF premaza.

S obzirom da su korišteni AF premazi predviđeni za uporabu barem 24 mjeseca pa sve do 60 mjeseci, bilo bi korisno provesti duže terensko ispitivanje kojim bi se bolje proučilo ponašanje tih premaza. Drugi bitni faktor na koji se može utjecati u budućem radu je dinamičko ispitivanje gdje bi testni uzorci bili u pokretu odnosno imitirala bi se plovidba te bi se tako došlo do zaključka o utjecaju brzine na razvoj obraštaja. Svakako se treba potruditi pronaći alternativu konvencionalnim premazima na bazi bakra kako bi se smanjio štetan utjecaj na okoliš.

LITERATURA

- [1] International Chamber of Shipping, »Shipping and world trade: driving prosperity,« [Mrežno]. Available: <https://www.ics-shipping.org/shipping-fact/shipping-and-world-trade-driving-prosperity/>. [Pristupano 1. Lipanj 2024.]
- [2] M. L. Hakim, B. Nugroho, M. N. Nurrohman i K. Suastika, »Investigation of fuel consumption on an operating ship due to biofouling growth and quality of anti-fouling coating,« *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2019..
- [3] Federal Maritime and Hydrographic Agency (BSH), »Helmholtz-Zentrum Hereon,« 22. Travanj 2024.. [Mrežno]. Available: https://www.hereon.de/innovation_transfer/communication_media/news/113774/index.php.en. [Pristupano 1. Lipanj 2024.]
- [4] L. Hildebrandt, M. Fischer, O. Klein, T. Zimmermann, F. Fensky, A. Siems, A. Zonderman, E. Hengstmann, T. Kirchgeorg, D. Pröfrock, »An analytical strategy for challenging members of the microplastic family: Particles from anti-corrosion coatings,« *Journal of Hazardous Materials*, 15. Svibanj 2024.
- [5] D. Bačić, »Protuobraštajni premazi na bazi silikona za zaštitu,« 2020.. [Mrežno]. Available: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:108992>. [Pristupano 16. Travanj 2024.]
- [6] J. Lasan, Katodna zaštita broskog trupa, Split: Fakultet elektrotehnike, strojarstva i brodogradnje, 2018..
- [7] Frosio, Frosio Surface Treatment, 2017.
- [8] I. Milošev, »Contemporary Modes of Corrosion Protection and Functionalization of Materials,« u *24th Annual Meeting of the Slovenian Chemical Society*, Ljubljana, 2018..
- [9] S. D. Cramer i B. S. C. Jr., »ASM Handbook Volume 13 A, Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection,« ASM International, 2003..
- [10] T. White, »The Cost of Corrosion,« Zerust Excor, [Mrežno]. Available: <https://www.zerust.com/blog/2019/10/02/the-cost-of-corrosion/>. [Pristupano 1. Lipanj 2024.]
- [11] Rust Bullet, »Rust Bullet,« [Mrežno]. Available: <https://www.rustbullet.com/cost-of-corrosion/advantage-ships-html/>. [Pristupano 1. Lipanj 2024.]
- [12] B. Fossier, »The Effects of Corrosion in the Marine Industry,« *Fibergrate Composite Structures*, 19. Lipanj 2014.. [Mrežno]. Available: <https://blog.fibergrate.com/blog/the-effects-of-corrosion-in-the-marine-industry>. [Pristupano 1. Lipanj 2024.]
- [13] A. Mathur, »Marine Insight,« 13. Svibanj 2021.. [Mrežno]. Available: <https://www.marineinsight.com/tech/hull-corrosion-and-impressed-current-cathodic-protection-iccp-on-ships-construction-and-working/>. [Pristupano 2. Srpanj 2024.]
- [14] Ž. Knifić, R. Ivče i P. Komadina, »Značenje uporabe zaštitnih premaza u održavanju trupa,« Pomorski Fakultet Sveučilišta u Rijeci, Rijeka, 2014.
- [15] D. Šercer, »Zaštita energetskog transformatora premazima,« Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.
- [16] D. Meseguer Yebra, S. Kiil i K. Dam-Johansen, »Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient,« *Progress in Organic Coatings* 50, 15. Lipanj 2003.

- [17] Jotun, »Majority of global maritime industry underestimates the negative impact of biofouling despite latest advice from IMO,« 6. Lipanj 2023.. [Mrežno]. Available: <https://www.jotun.com/kr-en/industries/news-and-stories/news/The-negative-impact-of-biofouling-greatly-underestimated-despite-IMO-advice>. [Pristupano 4. Lipanj 2024.]
- [18] L. Anoman, P. Sahoo i K. A. Koka, »A Numerical Approach to Assess Marine Fouling Tolerability on the Hull of Surface Vessels,« *Marine Technology Society Journal*, 29. Travanj 2017.
- [19] Hydrex, »Hull Coating Degradation - the Hidden Cost,« Hydrex, 2012.
- [20] The Maritime Executive, »The Maritime Executive,« 7. Listopad 2021.. [Mrežno]. Available: <https://maritime-executive.com/article/imo-study-shows-higher-than-expected-fuel-cost-from-fouling>. [Pristupano 4. Lipanj 2024.]
- [21] M. Salta, L. Chambers, J. Wharton, R. Wood, J.-F. Briand, Y. Blache i K. Stokes, »Marine fouling organisms and their use in antifouling bioassays,« 2009.
- [22] Pomorski leksikon, »Pomorski leksikon,« 2024.. [Mrežno]. Available: <https://pomorski.lzmk.hr/clanak/ulva>. [Pristupano 4. Lipanj 2024.]
- [23] Seaweed.ie, »Seaweed.ie,« [Mrežno]. Available: <https://seaweed.ie/algae/ulva.php>. [Pristupano 4. Lipanj 2024.]
- [24] A. S. Clare i N. Aldred, »Surface colonisation by marine organisms and its impact on antifouling research,« u *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies*, Woodhead Publishers Ltd., 2009.
- [25] R. L. Mitchell, M. Coleman, L. N. P. Davies, E. C. Pope, C. Pleydell-Pearce i R. J. W. Harris, »Macro-to-nanoscale investigation of wall-plate joints in the acorn barnacle *Semibalanus balanoides*: correlative imaging, biological form and function, and bioinspiration,« PubMed Central, 7. Kolovoz 2019.. [Mrežno]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6731510/>. [Pristupano 4. Lipanj 2024.]
- [26] L. Li, H. Hong, J. Cao i Y. Yang, »Progress in Marine Antifouling Coatings: Current Status and Prospects,« *Microstructure and Corrosion Behavior of Metallic Materials*, 3. Listopad 2023.
- [27] E. Almeida, T. C. Diamantino i O. de Sousa, »Marine paints: The particular case of antifouling paints,« *Progress in Organic Coatings* 59, 3. Siječanj 2007.
- [28] A. Schasfoort, J. Eversdijk, K. Allerman, I. Schneider i P. Willemsen, *Self-polishing anti-fouling coating compositions comprising an enzyme*, 2005.
- [29] P. THORLAKSEN, D. M. YEBRA i P. CATALÀ, »HydrogelBased Third Generation Fouling Release Coatings,« Royal Belgian Institute of Marine Engineers, 2010.
- [30] P. Hu, Q. Xie, C. Ma i G. Zhang, »Silicone-Based Fouling-Release Coatings for Marine Antifouling,« *Langmuir*, br. 9, 2020.
- [31] K. F. Sørensen, D. Hillerup, A. Blom, S. M. Olsen i D. M. Yebra, *HEMPAGUARD®X5 and HEMPAGUARD® X7: Novel ActiGuard®-based Fouling Defence technology*, HEMPEL A/S, 2014.
- [32] S. L. Gaw, S. Sarkar, S. Nir, Y. Schnell, D. Mandler, Z. J. Xu, P. S. Lee i M. Reches, »Electrochemical Approach for Effective Antifouling and Antimicrobial Surfaces,« American Chemical Society, 2017.
- [33] A. Mostafaei i F. Nasirpouri, »Preparation and characterization of a novel conducting nanocomposite blended with epoxy coating for antifouling and antibacterial

- applications,« *Journal of Coatings Technology and Research*, pp. 679-694, 18. Svibanj 2013.
- [34] J. Xu, W. Zhao, S. Peng, Z. Zeng, X. Zhang, X. Wu i Q. Xue, »Investigation of the biofouling properties of several algae on different textured chemical modified silicone surfaces,« *Applied Surface Science*, pp. 703-708, 30. Kolovoz 2014.
- [35] S. P. Cooper, J. A. Finlay, G. Cone, M. E. Callow, J. A. Callow i A. B. Brennan, »Engineered antifouling microtopographies: kinetic analysis of the attachment of zoospores of the green alga *Ulva* to silicone elastomers,« *The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research*, 2011.
- [36] Z. Xiaoning, D. Brodus, V. Hollimon i H. Hu, »A brief review of recent developments in the designs that prevent bio-fouling on silicon and silicon-based materials,« *Chemistry Central Journal*.
- [37] SVB 1989, »SVB 1989,« [Mrežno]. Available: <https://www.svb24.com/en/guide/finding-applying-the-right-antifouling.html>. [Pristupano 30. Lipanj 2024.]
- [38] Jotun, »Technical Data Sheet - Jotacote Universal N10,« Jotun, 2024.
- [39] Jotun, »Technical Data Sheet - Safeguard Universal ES,« Jotun, 2024.
- [40] Jotun, »Technical Data Sheet - Racing,« Jotun, 2024.
- [41] Jotun, »Technical Data Sheet - SeaForce 90,« Jotun, 2024.
- [42] Hempel, »Tehnički list proizvoda - Hempadur 15570,« Hempel, 2024.
- [43] Hempel, »Tehnički list proizvoda - Hempadur Tiecoat 49183,« Hempel A/S, 2023.
- [44] Hempel, »Product Data Sheet - Hempel's AntiFouling Olympic+ 72900,« Hempel A/S, 2024.
- [45] International, »Micron 300,« AkzoNobel, 2018.
- [46] Team Xometry, »Xometry,« 28. Travanj 2023.. [Mrežno]. Available: <https://www.xometry.com/resources/materials/shore-d-hardness-scale/>. [Pristupano 13. Lipanj 2024.]
- [47] V. Desnica, »Prijenosni uređaj za rentgensku fluorescentnu analizu (XRF) kao jedinstveni instrument za in situ elementnu karakterizaciju objekata kulturne baštine,« Akademija likovnih umjetnosti, Zagreb, 2011.
- [48] Industrial Physics, »Knowledgebase,« Industrial Physics, [Mrežno]. Available: <https://industrialphysics.com/knowledgebase/articles/complete-guide-to-pull-off-adhesion-testing-astm-d4541/>. [Pristupano 21. Lipanj 2024.]
- [49] Wikipedia, »Tolerancija hrapavosti površine,« [Mrežno]. Available: https://hr.wikipedia.org/wiki/Tolerancija_hrapavosti_povr%C5%A1line. [Pristupano 21. Lipanj 2024.]
- [50] E. Genralić, »Slana komora,« Englesko - hrvatski kemijski rječnik & glosar, 29. Lipanj 2022.. [Mrežno]. Available: <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=slana+komora>. [Pristupano 21. Lipanj 2024.]
- [51] Google, »Google Karte,« 2024.. [Mrežno]. Available: <https://www.google.com/maps/place/44%C2%B020'53.1%22N+15%C2%B006'15.6%22E/@44.480013,15.1453893,60940m/data=!3m1!1e3!4m4!3m3!8m2!3d44.348092!4d15.104322?entry=ttu>. [Pristupano 22. Lipanj 2024.]

-
- [52] G. Chliveros, »ResearchGate,« 1. Siječanj 2020.. [Mrežno]. Available: <https://www.researchgate.net/post/Is-anyone-aware-of-benchmark-image-sequences-available-data-for-corrosion-in-ship-marine-vessel-hulls>. [Pristupano 2. Srpanj 2024.]
- [53] Haus, »Wikimedia Commons,« 2004.. [Mrežno]. Available: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Corrosion-on-ships-bow.JPG>. [Pristupano 2. Srpanj 2024.]