

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Franjo Dominković

Zagreb, 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Dr. sc. Vesna Alar, dipl. ing.

Student:

Franjo Dominković

Zagreb, 2015.

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

Zahvaljujem se svome mentoru, prof.dr.sc. Vesni Alar i asistentu dr.sc. Ivanu Stojanoviću na pomoći i danim savjetima prilikom izrade rada.

Najviše se zahvaljujem svojoj obitelji na razumijevanju, pomoći i podršci tijekom cijeloga školovanja.

Franjo Dominković



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Franjo Dominković**

Mat. br.: 0035189556

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Fizikalno-kemijska svojstva poliamidnog premaza**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Physical and chemical properties of the polyamide coating**

Opis zadatka:

Zaštita premazima spada u tehnologiju zaštite od korozije koja ima vrlo široku primjenu, a koja se i danas intenzivno razvija. U radu je potrebno dati prikaz metoda zaštite od korozije koje se koriste u zaštiti čeličnih proizvoda. Opširnije prikazati metodu zaštite premazima s osvrtom na poliamidne premaze. Opisati prednosti, nedostatke i područje primjene te trendove razvoja.

U eksperimentalnom djelu zadatka potrebno je ispitati fizikalno-kemijska svojstva, i to:

- debljinu suhog filma premaza prema normi ISO 2808
- prionjivosti premaza prije i nakon ispitivanja u vlažnoj komori prema normi ISO 2409 (cross-cut test)
- tvrdoću poliamidnog premaza
- otpornost na udar
- sjaj i RAL nijansu
- otpornosti prema agresivnim otopinama.


Analizirati rezultate te dati zaključak.

Zadatak zadan:
25. studenog 2014.


Rok predaje rada:
1. rok: 26. veljače 2015.
2. rok: 17. rujna 2015.

Predviđeni datumi obrane:
1. rok: 2., 3., i 4. ožujka 2015.
2. rok: 21., 22., i 23. rujna 2015.

Zadatak zadao:


Izv. prof. dr. sc. Vesna Alar

Predsjednik Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Zoran Kunica

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS OZNAKA	V
SAŽETAK.....	VI
1 Uvod.....	1
2 Klasifikacija korozijskih procesa	2
2.1 Korozija prema mehanizmu djelovanja.....	2
2.1.1 Kemijska korozija	2
2.1.2 Elektrokemijska korozija.....	3
2.2 Vrste korozije u odnosu na geometrijski oblik razaranja	4
2.2.1 Opća korozija	4
2.2.2 Lokalna korozija.....	5
2.2.3 Selektivna korozija.....	7
2.2.4 Interkristalna korozija.....	7
3 Metode zaštite od korozije	8
3.1 Racionalan izbor konstrukcijskog materijala	9
3.2 Konstrukcijsko – tehnološke mjere zaštite od korozije.....	10
3.3 Zaštita od korozije smanjenjem agresivnosti otopina	12
3.4 Elektrokemijske metode zaštite od korozije.....	13
3.4.1 Katodna zaštita	13
3.4.2 Anodna zaštita	17
3.5 Zaštita prevlačenjem.....	18
3.5.1 Predobradba materijala.....	18
3.5.2 Nanošenje prevlaka	20
4 Organski premazi	24
4.1 Uvod	24

4.2	Veziva	25
4.3	Otapala	29
4.4	Pigmenti	30
4.5	Punila i aditivi	30
5	Budućnost premaza	31
5.1	Uvod	31
5.2	Premazi s visokom suhom tvari	31
5.3	Vodotopivi i vodo razrjeđivi premazi	31
5.4	Praškasti premazi.....	32
5.5	Premazi za sušenje zračenjem	32
6	Poliamidni premazi	33
8	Eksperimentalni dio.....	35
8.1	Uvod	35
8.2	Mjerenje debljine suhog filma premaza	35
8.3	Prionjivost premaza prije i nakon ispitivanja u vlažnoj komori.....	37
8.3.1	Prionjivost premaza prije vlažne komore	40
8.3.2	Prionjivost premaza nakon vlažne komore	43
8.4	Tvroća premaza	46
8.5	Sjaj i RAL nijansa	48
8.6	Otpornost premaza prema agresivnim otopinama.....	50
8.7	Otpornost premaza na udar.....	52
8.8	Analiza rezultata eksperimentalnog dijela	52
9	Zaključak	54
	LITERATURA.....	55

POPIS SLIKA

Slika 1. Uvjeti za nastajanje elektrokemijske korozije [1].....	3
Slika 2. Opća korozija [1].....	4
Slika 3. Opća korozija članka lanca u morskoj atmosferi [4]	5
Slika 4. Pjegasta korozija [3].....	5
Slika 5. Tipični oblici pitova [6]	6
Slika 6. Decinkacija mjedi [9].....	7
Slika 7. Sprečavanje nastanka vodenih džepova i stvaranja naslaga [1].....	10
Slika 8. Oblikovanje za poboljšanje otjecanja tekućine [1]	11
Slika 9. Tehnološko oblikovanje i pravilno postavljanje brtvi [1].....	11
Slika 10. VCI - inhibitor u parnoj fazi [11].....	12
Slika 11. Metode katodne zaštite [12].....	13
Slika 12. Žrtvene anode [14].....	15
Slika 13. Prikaz katodne zaštite ukopanog cjevovoda strujom iz vanjskog izvora [15]	16
Slika 14. Podjela prevlaka [1]	20
Slika 15. Podjela veziva prema načinu sušenja [19]	25
Slika 16. Podjela otapala [19]	29
Slika 17. Aluminijske cijevi prevučene poliamidnim premazom [22].....	34
Slika 18. Kemijski sastav poliamidne smole [23]	34
Slika 19. Uređaj Elcometer 456 za ispitivanje debljine suhog filma premaza i ispitni uzorci.....	36
Slika 20. Oprema za cross-cut test	37
Slika 21. Cross cut test temeljnog premaza prije vlažne komore.....	40
Slika 22. Prionjivost prije vlažne komore	41
Slika 23. Prionjivost prije vlažne komore	42
Slika 24. Ispitni uzorci u vlažnoj komori	43
Slika 25. Ispitni uzorci nakon ispitivanja u vlažnoj komori.....	43
Slika 26. Ispitni uzorak 1 nakon vlažne komore	44
Slika 27. Ispitni uzorak 2 nakon vlažne komore	45
Slika 28. Oprema za ispitivanje tvrdoće premaza	46
Slika 29. Otisci olovke za mjerenje tvrdoće.....	47
Slika 30. Uređaj za mjerenje sjaja TQC PolyGloss.....	48
Slika 31. RAL nijansa	49
Slika 32. Uzorak koji je podvrgnut različitim agresivnim otopinama	51
Slika 33. Uzorak ispitivan na udar	52

POPIS TABLICA

Tablica 1. Korozijsko ponašanje nekih metala na bazi željeza u različitim otopinama [1]	9
Tablica 2. Svojstva protektora za katodnu zaštitu [1]	14
Tablica 3. Važniji postupci nanošenja metalnih prevlaka [1]	21
Tablica 4. Debljina suhog filma premaza.....	36
Tablica 5. Ovisnost debljine premaza i širine mrežice za cross cut test prema normi ISO 2409	37
Tablica 6. Postupak ispitivanja prionjivosti	38
Tablica 7. Ocjena prionjivosti prema normi ISO 2409	39
Tablica 8. Rezultati dobiveni uređajem za mjerenje sjaja za završni premaz.....	48
Tablica 9. Rezultati dobiveni uređajem za mjerenje sjaja za temeljni premaz	49

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
VCI		Inhibitori u parnoj fazi
VOC		Hlapljivi organski spojevi
IU		Ispitni uzorak
IUVK		Ispitni uzorak nakon ispitivanja u vlažnoj komori

SAŽETAK

Završni rad sastoji se od teorijskog i eksperimentalnog dijela.

U teorijskom dijelu obrađeni su osnovni korozijski procesi koji napadaju čelične i druge konstrukcije. Opisane su metode zaštite od korozije kao što je zaštita prevlačenjem, izbor racionalnog konstrukcijskog materijala i drugi. Zaštita materijala organskim premazima je opširno prikazana s kratkim osvrtom na poliamidne premaze. Isto tako prikazani su premazi sa smanjenom emisijom hlapljivih spojeva koji slove za budućnost u tehnologiji premaza.

U eksperimentalnom dijelu uzorci su podvrgnuti ispitivanjima zaštitnog premaza. Provedeno je ispitivanje prionjivosti prije i nakon vlažne komore, izmjerena je debljina suhog filma, izmjerena je tvrdoća premaza, otpornost na udar, određena je RAL nijansa i sjaj te je ispitana otpornost prema agresivnim otopinama.

1 Uvod

Korozija (lat. *corrodere*, *nagrizati*) u tehničkom smislu je nepoželjno trošenje konstrukcijskih metala kemijskim djelovanjem okoline.

Korozijski procesi napadaju mnoge konstrukcijske metale te stvaraju ogromne štete za gospodarstvo svijeta. Procjene pokazuju da u SAD-u čak 3,1 % (1998. godina) nacionalnog bruto dohotka otpada na štetu uzrokovanu korozijom, bilo to izravne štete kao što su zamjene dotrajalih dijelova ili zaštita od korozije kao što su premazi, katodna zaštita, inhibitori itd.

Kemijskim procesom između jedne faze ili komponente metala i barem jedne komponente okoline događa se korozija u neelektrolitima ili kemijska korozija. Posljedica su najčešće oksidni ili sulfidni spojevi.

U praksi je češći slučaj elektrokemijske ili korozije u elektrolitima, 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). Elektrokemijska korozija nastaje u prirodnoj i tehničkoj vodi, u vodenim otopinama kiselina, lužina, soli i drugih tvari, u tlu, u atmosferi itd [1].

Korozijski procesi napadaju mnoge konstrukcijske metale te stvaraju ogromne štete za gospodarstvo svijeta. Procjene pokazuju da u SAD-u čak 3,1 % (1998. godina) nacionalnog bruto dohotka otpada na štetu uzrokovanu korozijom, bilo to izravne štete kao što su zamjene dotrajalih dijelova ili zaštita od korozije kao što su premazi, katodna zaštita, inhibitori itd.

U današnje vrijeme korozija se pokušava umanjiti pravilnim konstruiranjem i pravilnim odabirom materijala, gdje nisu moguće druge metode koristi se zaštita premazima kao jedna od osnovnih metoda, koja se često nadopunjuje s katodnom zaštitom.

2 Klasifikacija korozijskih procesa

Korozija je nenamjerno trošenje konstrukcijskih materijala pod kemijskim, mehaničkim i biološkim djelovanjem okoliša. Da bi došlo do pojave oštećivanja konstrukcijskog materijala, mora u promatranom sustavu postojati određena kemijska, mehanička, biološka ili neka druga pokretačka sila.

Čimbenici koji uvjetuju koroziju mogu se podijeliti na:

- kemijske
- fizikalne
- biološke
- električne
- kompleksni čimbenici uzrokovani promjenom klime, tla, vode, radnih uvjeta i ostalih ne toliko relevantnih faktora.

Korozijski procesi se dijele na [1]:

- korozija u ovisnosti o agresivnom mediju
- korozija u odnosu na eksploatacijske uvjete
- korozija u odnosu na mehanizam procesa
- korozija u odnosu na geometrijski oblik razaranja.

2.1 Korozija prema mehanizmu djelovanja

2.1.1 Kemijska korozija

Kemijska korozija nastaje djelovanjem agresivnog kemijskog elementa na površinu materijala, a zbiva se u neelektrolitima, tj. u medijima koji ne provode električnu struju. Kemijska korozija prepoznaje se po vanjskoj promjeni izgleda i pojavi opne na površini metala. U kemijsku koroziju spada tzv. plinska korozija uzrokovana plinovima izgaranja na visokim temperaturama. Najčešće se pojavljuje kod ventila i u ispušnim cijevima motora broda te kod toplinske obrade čelika (zavarivanju, toplinskoj obradi itd.) i pri radu uređaja pri visokim temperaturama, gdje se korozijski oksidni produkt pojavljuje u obliku okujine. Drugi oblik kemijske korozije nastaje u tekućim neelektrolitima kao što su organske tekućine i otopine raznih supstanci u njima (npr. razaranje metala u nafti pod utjecajem S ili njegovih spojeva). Kemijska se korozija odvija direktnim sudarima atoma reaktanata plinova i metala. Energija reaktanata mora biti dovoljna za svladavanje aktivacijske barijere pri njihovom sudaru [1].

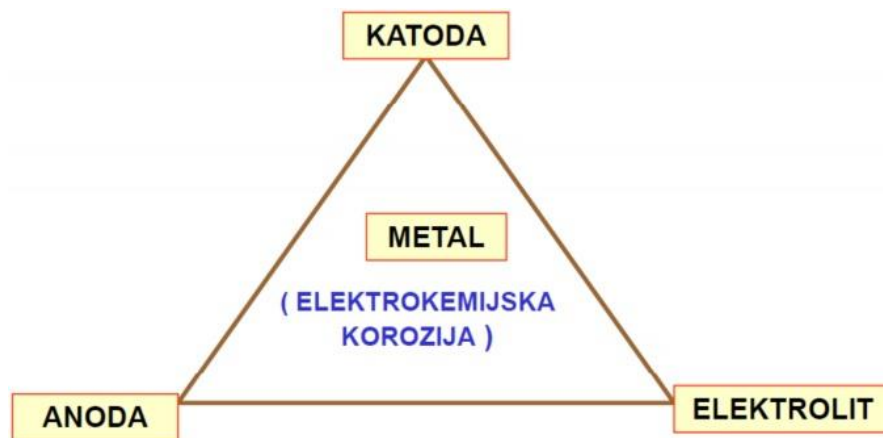
Kemijska korozija prema djelovanju okoline se može podijeliti na [2]:

- kemijska korozija u vrućim plinovima
- kemijska korozija u neelektrolitima
- kemijska korozija u bezvodnim organskim tekućinama.

2.1.2 Elektrokemijska korozija

Javlja se na metalima i legurama u dodiru s elektrolitima kao što su voda i vodene otopine kiselina, lužina i soli, pri čemu se odvijaju reakcije oksidacije i redukcije.

Tri su uvjeta za nastajanje elektrokemijske korozije. Na slici 1. su prikazani uvjeti za nastanak elektrokemijske korozije.



Slika 1. Uvjeti za nastajanje elektrokemijske korozije [1]

Anodni proces (oksidacija ili ionizacija metala) je proces pri kojem element otpušta elektrone i postaje pozitivno nabijeni ion - kation. Kod anodnog procesa jednostavno se stvaraju metalni kationi, katodnih procesa ima više. Katodni proces (redukcija) je proces pri kojem element prima otpuštene elektrone iz anodne reakcije i postaje negativno nabijen ion - anion ili neutralan element (vodikova ili kisikova redukcija).

Vodikova redukcija je osnovni katodni proces pri koroziji metala u kiselim otopinama. U slabo kiseloj, neutralnoj ili slabo lužnatoj sredini ne može doći do vodikove redukcije jer je koncentracija vodikovih iona preniska. Kisikova redukcija najčešće dolazi zato što elektroliti sadrže u većoj ili manjoj mjeri otopljen kisik. Kisikova redukcija nastaje u neutralnim, slabo kiselim i slabo alkalnim otopinama, gdje ne može doći do vodikove redukcije, jer agresivna tekućina nije dovoljno kisela [1].

2.2 Vrste korozije u odnosu na geometrijski oblik razaranja

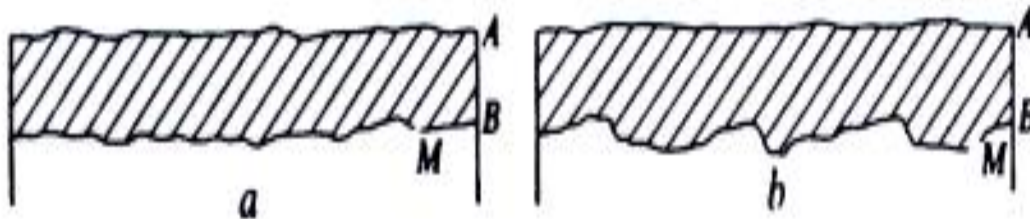
Vrste geometrijskih oblika korozijskog razaranja [3]:

1. Opća korozija
2. Lokalna korozija
3. Selektivna korozija
4. Interkristalna korozija.

Lokalna korozija se nadalje dijeli na pjegastu koroziju, rupičastu (piting) koroziju, površinsku koroziju i kontaktnu koroziju (bimetalna i korozija u procjepu) [3].

2.2.1 Opća korozija

Opća korozija zahvaća čitavu izloženu površinu materijala, a može biti ravnomjerna ili neravnomjerna (slika 2). Mikroskopski gledano nije ni ravnomjerna korozija svuda jednako brza, pa obično uzrokuje ohrapljavanje 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 [1]. Opća korozija je najčešći oblik razaranja materijala, na slici 3 je prikazan članak lanca koji je korodirao uslijed opće korozije u morskoj atmosferi.



Slika 2. Opća korozija: a ravnomjerna, b neravnomjerna; A površina metala prije korozije, B površina metala poslije korozije, M metal [1]



Slika 3. Opća korozija članka lanca u morskoj atmosferi [4]

2.2.2 Lokalna korozija

Lokalna korozija nastaje na mikroskopskoj razini (najčešće na granici zrna materijala) i djeluje ubrzano samo na malom lokalnom području. Zrna materijala predstavljaju katodu, a granice zrna anodu. Zbog nedostatka kisika u području korozije nastaju oksidacijsko-koncentracijske ćelije, pa korozija prodire dublje u materijal stvarajući pritom rupice. Lokalna korozija može se podijeliti na pjegastu (školjkastu), točkastu (jamičastu), potpovršinsku i kontaktnu.

Pjegasta korozija je ograničena na pojedine veće dijelove površine. Za razliku od jamičaste korozije, kod pjegaste je puno veća površina od dubine rupe. Na slici 4 je dan prikaz pjegaste korozije.



Slika 4. Pjegasta korozija [3]

Pitting korozija, koja se još naziva i jamičasta ili rupičasta korozija, je lokaliziran oblik korozije jer ne zahvaća cijelu konstrukciju, već samo neka mjesta pri čemu dolazi do stvaranja takozvanih korozijskih jamica (pitova) u materijalu. Zahvaćeni su neki dijelovi površine metala dok je ostatak površine u stabilnom, tj. pasivnom stanju. Glavni uvjet nastajanja „pita“ je pomicanje elektrokemijskog potencijala u prisustvu oksidansa u otopini (anodna polarizacija) i približavanje kritičnoj vrijednosti [5]. Na slici 5 su prikazani tipični oblici pitova.



Slika 5. Tipični oblici pitova [6]

Podpovršinska korozija je tip korozije koji se može manifestirati na dva načina:

- Bubrenje – korozijski produkti imaju veći volumen od volumena uništenog materijala
- Listanje (raslojavanje) – žarišta pitinga šire se u dubinu materijala [3].

Kontaktna se korozija dijeli na:

- Bimetalna (galvanska) korozija – nastaje kada su u dodiru dva različita metala
- Korozija u procijepu.

Napetosna korozija (SCC – Stress corrosion cracking) je definirana rastom pukotina uslijed istovremenog djelovanja napreznja (statičkih i vlačnih) i reaktivnog okruženja. Za metalne materijale kao reaktivno okruženje isključuje se plinoviti vodik, katodna polarizacija i tekući metali, ali uključuje vodene i nevodene elektrolite te reaktivne atmosfere (H_2O , I_2 , Cl_2). Napetosna korozija

se pojavljuje i u anorganskim staklima i keramici, posebno u vodi te se smatra da je uključena i u velike geološke procese, kao što su potresi i oceanski vulkani [7].

Mikroorganizmi mogu rasti na konstrukcijskim materijalima koji mogu biti metalni, keramički ili organski, bilo prirodni ili umjetni. Taj rast rezultira nepoželjnim promjenama u svojstvima materijala, vodeći ih ponekad do razaranja. Mikroorganizmi koji sudjeluju u procesu korozije uključuju bakterije, gljivice, alge i lišajevе. Mikroorganizmi su prisutni u aktivnom stanju ili u stanju mirovanja. Moguće ih je vizualno detektirati samo ako su prisutni u velikom broju. Njihova pojava je ograničena pomanjkanjem vode ili temperaturama nižim od $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ i viših od $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. [8]

2.2.3 Selektivna korozija

Selektivna korozija predstavlja oblik korozije pri kojoj dolazi do selektivnog rastvaranja manje plemenite komponente legure. Najvažniji primjeri su decinkacija mjedi i grafitizacija sivog lijeva. Na slici 6 je prikazana decinkacija mjedi.



Slika 6. Decinkacija mjedi [9]

2.2.4 Interkristalna korozija

Interkristalna korozija je oblik lokalne korozije koji napada metal na područjima granica zrna (granula, kristalita) pri čemu dolazi do gubitka čvrstoće te na kraju do loma. Interkristalna korozija je vrlo opasan oblik korozije, jer ga je teško zamijetiti dok se širi u dubinu materijala. Interkristalna korozija nastaje kada su granice zrna napadnute i korodiraju znatno lakše od samih zrna. Mehanizam interkristalne korozije sličan je mehanizmu galvanske korozije. Proces se zasniva na razlici elektrokemijskih potencijala između čestica na granici zrna i samog zrna. Razlika potencijala nastaje zbog nakupljenih uključaka na granici ili s pomoću nakupljanja elemenata u zrnima i u blizini granice zrna [10].

3 Metode zaštite od korozije

Metode zaštite od korozije temelje se na teoriji korozijskih procesa. Izmjenama unutrašnjih (karakteristike konstrukcijskog materijala) i vanjskih (karakteristike okoline) faktora utječe na usporavanje ili zaustavljanje korozijskih procesa. Iz teorije kemijske korozije proizlazi da se osnovne metode borbe te pojave mogu temeljiti na smanjenju ili poništenju kemijskog afiniteta, na sniženju energetske razine sustava ili na poboljšanju zaštitnih svojstava korozijskih produkata. Nadalje proizlazi da se ta pojava može zakočiti ili onemogućiti sprečavanjem nastanka elektrolita, sniženjem ili poništenjem afiniteta, povišenjem omskog otpora u strujnom krugu korozijskog članka, povišenjem anodne ili katodne polarizacije i povećanjem anodne površine.

U tehnici se metode zaštite od korozije obično ne klasificiraju prema primijenjenom teorijskog principu nego prema načinu provođenja. Prema takvoj klasifikaciji otpornost prema koroziji metala može se postići:

1. Racionalnim izborom konstrukcijskog materijala
2. Konstrukcijsko – tehnološkim mjerama
3. Smanjenjem agresivnosti medija
4. Električnim metodama
5. Zaštinim prevlačenjem, tj. nanošenjem
 - metalnih prevlaka
 - anorganskih nemetalnih prevlaka
 - organskih prevlaka [1].

3.1 Racionalan izbor konstrukcijskog materijala

Upotrebljivost konstrukcijskog materijala za neku svrhu definirana je njegovom cijenom te mehaničkim, tehnološkim i korozijskim svojstvima. U tehnici se brzina korozije najčešće izražava u mm/god., tj. kao prosječna dubina godišnjeg prodiranja korozije u materijal. Ta veličina mjerodavna je za ocjenu nekog konstrukcijskog materijala samo ako korozija približno ravnomjerno napada čitavu izloženu površinu i ako se njen tok može odrediti približno pravcem. Materijal je obično upotrebljiv ako je brzina korozijskog prodiranja manja od 0,1 mm/god. Ako navedeni uvjeti nisu ostvareni, što je u praksi češće, ne može se upotrebljivost nekog metala za određenu svrhu egzaktno odrediti bez dubljeg uvida u njegovo korozijsko ponašanje pod danim okolnostima. Takav se uvid stječe korozijskim ispitivanjima. Pri određivanju upotrebljivosti treba paziti i na to da se u mnogim slučajevima korozija određenog materijala može zakočiti primjenom odgovarajućih antikoroziivnih mjera. U tablici 1 dan je prikaz brzine korozije nekih materijala u različitim otopinama [1].

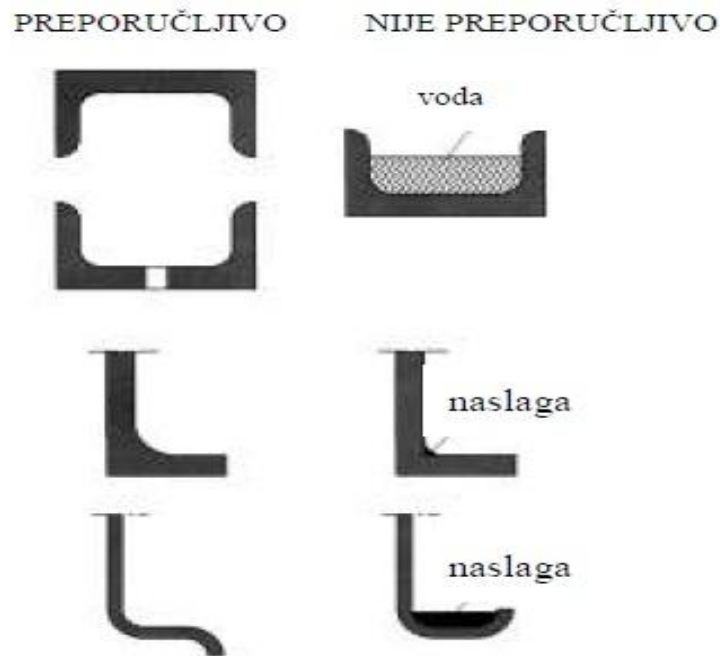
Tablica 1. Korozijsko ponašanje nekih metala na bazi željeza u različitim otopinama [1]

Metal ili legura	Maksimalna temperatura upotrebe u zraku °C	Brzina korozija u mm/godini					Specijalni oblik razaranja
		u gradskoj atmosferi	u morskoj vodi	H ₂ SO ₄ (5%)	HNO ₃ (5%)	NaOH (5%)	
Ugljični čelik	570	0,003 - 0,2	0,003 - 0,3	0,4 - 10	velika	do 0,005	kaustična korozija
Sivi lijev	570	0,01 - 0,1	0,2 - 2	10	3	0,05 - 0,5	grafitizacija
Ferosilicij (14%Si)	650	0,005	do 0,08	do 0,13	do 0,5	do 0,3	
Kromni čelik (13%Cr)	795	do 0,01	do 0,1	velika	0,08 - 0,9	do 0,1	točkasta, interkristalna
CrNi 19-10	865	do 0,005	do 0,05	0,1 - 0,3	do 0,05	do 0,05	i napetosna

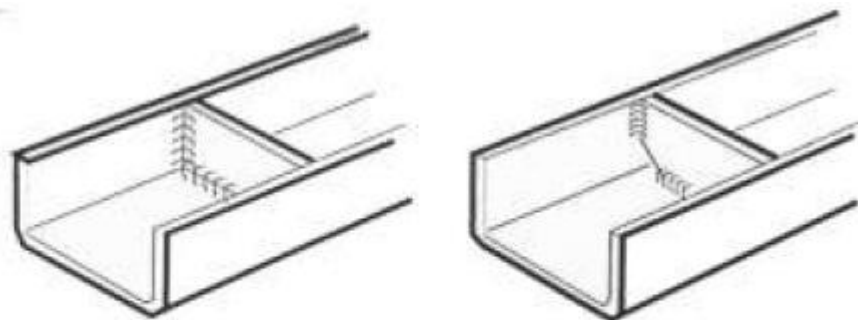
3.2 Konstrukcijsko – tehnološke mjere zaštite od korozije

Mnoge konstrukcijske i tehnološke mjere mogu znatno usporiti korozijski proces i produžiti vijek trajanja opreme. Osnovna su pravila u tom smislu:

- za toplinske uređaje predvidjeti djelotvoran sustav za hlađenje konstrukcijskog materijala
- što jednostavnije oblikovanje konstrukcije kako bi se mogla jednostavno čistiti i kvalitetno zaštititi prevlakama
- onemogućiti nagomilavanje vode ili agresivnih tekućina u uređaju (slika 7 i 8)
- uzeti u obzir predvidljivo smanjenje dimenzija zbog korozije
- izbjegavati visoke temperature, tlakove, naprezanja i brzine gibanja medija ako to nije funkcionalno potrebno
- provoditi plansko i preventivno održavanje
- racionalno kombinirati konstrukcijske materijale i zaštitne metode (slika 9).



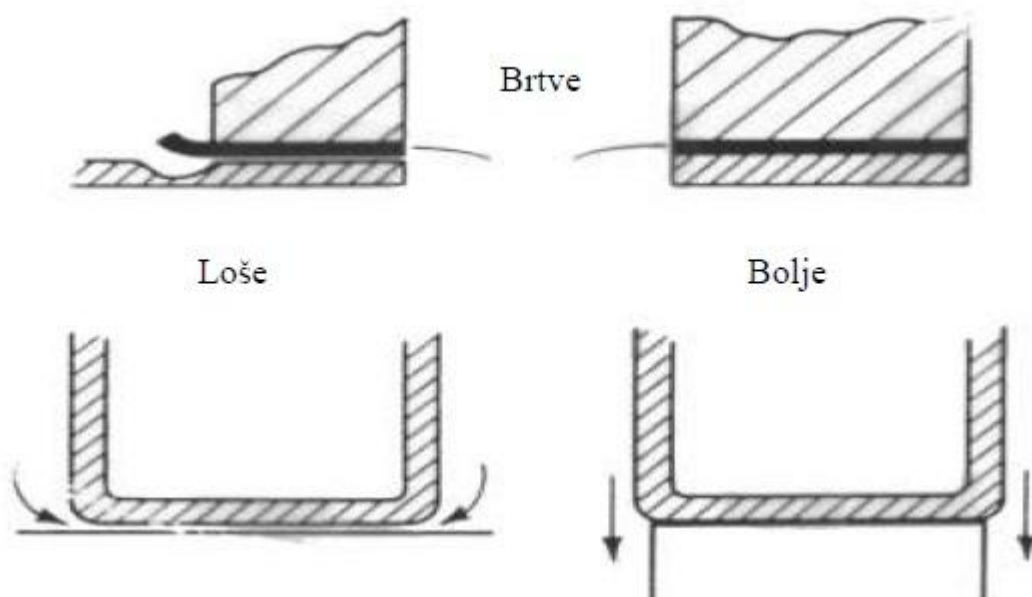
Slika 7. Sprečavanje nastanka vodenih džepova i stvaranja naslaga [1]



Rebra za ojačanje sprečavaju pravilno otjecanje tijekom obrade

«Skinuti» uglove na rebrima za ojačanje

Slika 8. Oblikovanje za poboljšanje otjecanja tekućine [1]



Slika 9. Tehnološko oblikovanje i pravilno postavljanje brtvi [1]

3.3 Zaštita od korozije smanjenjem agresivnosti otopina

Agresivnost otopine prema metalima može se smanjiti uklanjanjem agresivne komponente iz nje, dodavanjem antikorozivne komponente (inhibicijom) i zamjenom okoline. Te se metode mogu primijeniti na plinovite i tekuće medije. Agresivnost zraka prema metalima izvan eksploatacije, a katkad i u eksploataciji, može se smanjiti slabo propusnim ili nepropusnim omotom ili kućištem. Tada je metalni predmet u kontaktu s malim volumenom zraka koji sadrži ograničenu količinu agresivnih tvari (vodene pare, kisika, sumpornih oksida). Neznatnom početnom korozijom agresivne tvari se troše, pa se agresivnost atmosfere u omotu ili kućištu smanjuje. Zaštitni omoti razlikuju se od prevlaka time što ne moraju biti u kontaktu s metalnom površinom koju zaštićuju. Primjenjuju se navoštene, parafinirane i bitumenizirane papiri, folije od celofana, polietilena, polivinil klorida, aluminijske itd., te kaširne folije. Omoti se spajaju lijepljenjem. Termoplastične folije mogu se zavariti. Posebna vrsta zaštite jest kokonizacija (franc. cocon, čahura dudova svilca) kojom se konzerviraju strojevi i oružje. Zaštita od korozije u zraku i drugim plinovima na niskoj temperaturi provodi se i sušenjem. Plinovi se suše pomoću higroskopskih tvari te hlađenjem i kompresijom, pri čemu se vlaga kondenzira. Za antikorozivnu zaštitu u plinovima služe i inhibitori u parnoj fazi, tzv. VCI (engl. Vapour Corrosion Inhibitor) (slika 10). To su hlapljive čvrste organske tvari čijim se parama zasićuje atmosfera ili drugi plin. Stavljaju se u zaštitne omote u praškastom obliku ili se upotrebljava papir odnosno spužvasti materijal impregniran alkoholnom otopinom tih tvari. Njihova se para otapa u filmu vlage, odnosno u kondenzatu eventualno nastalom na metalu. Time se film vlage, odnosno kondenzat inhibira. Inhibitori u parnoj fazi slabije štite obojene metale, a koroziju olova, kositra cinka, kadmija i srebra katkad čak i ubrzavaju, pa se dijelovi građeni od tih metala unutar omota moraju štiti lakom za privremenu zaštitu. Ti inhibitori služe i za zaštitu od korozivnog djelovanja plinovitih goriva [1].



Slika 10. VCI - inhibitor u parnoj fazi [11]

3.4 Elektrokemijske metode zaštite od korozije

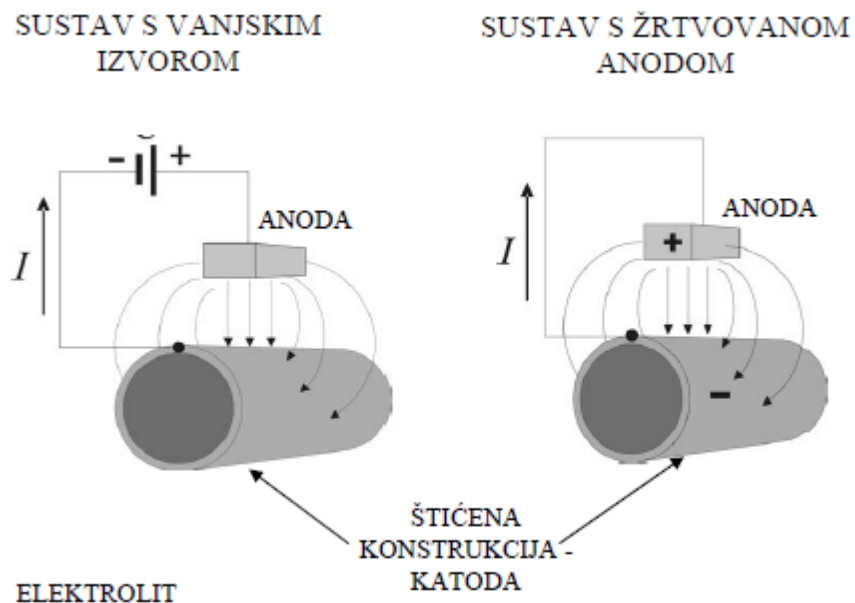
Suzbijanje korozije metala može se postići i sa primjenom elektrokemijskih metoda zaštite. Najčešća primjena im je zaštita teško pristupačnih konstrukcija kao što su cjevovodi, brodovi, spremnici, izmjenjivači topline itd. Najčešće se koriste u kombinaciji s nekom drugom metodom zaštite od korozije kao što je zaštita premazima.

Postoje dva načina elektrokemijske zaštite konstrukcija:

- katodna zaštita
- anodna zaštita.

3.4.1 Katodna zaštita

Metal u elektrolitu neće korodirati ako mu se potencijal negativira do ravnotežnog potencijala anoda korozijskih članaka. Takva katodna polarizacija metala naziva se katodnom zaštitom, a može se postići kontaktom s neplemitijim metalom ili spajanjem s negativnim polom vanjskog struje u zatvorenom strujnom krugu (slika 11). Iz ovih temeljnih postavki izvire metoda katodne zaštite, koja je prema tome jednoznačna elektrokemijska metoda kod koje se istosmjernom električnom strujom provodi katoda polarizacija konstrukcije, predstavljajući nužnost u okviru zaštite od korozije, jer se odvajanje elektrolita ne može nikada postići u potpunosti [1].



Slika 11. Metode katodne zaštite [12]

Zaštita pomoću žrtvovane anode (protektora, neplemitijim metalom) se provodi spajanjem konstrukcije s neplemitijim metalom u galvanski članak, u kojem je protektor anoda. Ona se ionizacijom otapa (korodira) dajući katione i elektrone koji odlaze na zaštićenu konstrukciju. Žrtvovane anode se troše [13]. U tablici 2. su prikazani neka svojstva različitih tipova metala koji se koriste kao protektori.

Tablica 2. Svojstva protektora za katodnu zaštitu [1]

Materijal	Magnezij (Mg)	Cink (Zn)	Aluminij (Al)	Željezo (Fe)
Teorijski potrošak materijala ($\text{kgA}^{-1} \text{god}^{-1}$)	3,97	10,68	2,94	9,15
Teorijsko iskorištenje (Ah/kg)	2204	820	2982	960
Gustoća (kgdm^{-3})	1,74	7,14	2,74	7,86
Teorijsko iskorištenje (Ahdm^{-3})	3836	5849	8170	7549
Razlika potencijala prema čeliku (V)	1	0,5	varira	0
Elektrodni potencijal (Cu/CuSO ₄)(V)	1,4 – 1,6	0,9 – 1,1	0,9 – 1,2	Ovisno o elektrolitu i sastavu
Trošenje ($\text{kgA}^{-1} \text{god}^{-1}$)	4	10 - 11	3 - 5	Približno, ovisno o uvjetima

Na dobrom je protektoru jedini anodni proces ionizacija metala, ali je iskoristivost njegove mase nepotpuna, i to [13]:

- zato što na njemu djeluju i lokalni korozijski članci koji ne daju zaštitnu struju, a troše metal
- zato što se protektor neravnomjernim otapanjem pretvara u neupotrebljivi dio sa smanjenom ploštinom i povećanim električnim otporom koji ne daje dovoljnu zaštitnu struju, pa se mora zamijeniti.

Tehnički se cink lako pasivira korozijskim produktima, što bitno smanjuje zaštitnu struju. Zato se kao protektor rabi rafinirani Zn ili njegove legure s malo Al ili Mg. Cink je prikladan za zaštitu čelika u vrlo vodljivim sredinama. Magnezij se previše troši vlastitom korozijom, pa je povoljnije koristiti se protektorima od Mg-legura. Primjenjiv je za zaštitu svih metala. Aluminij je presklon pasivaciji tako da su protektori obično njegove legure aktivirane dodatkom Zn, Cd, Sn, In, Hg itd. Primjenjive su za zaštitu čelika. Za zaštitu bakra i bakrenih legura najčešće se koriste protektori od čistog Fe [13].

Anode se ukopavaju u blizini zaštićivane konstrukcije na udaljenosti od oko 5-10 m (u posebnim slučajevima i više), a zbog malog strujnog kapaciteta veličine zaštićivane površine, odnosno dužina sekcije može iznositi najviše nekoliko desetaka metara. U tekućim elektrolitima udaljenost ovisi o vodljivosti i o obliku zaštićivane konstrukcije pa će se često anode nalaziti vrlo blizu zaštićivane površine smanjujući na taj način domet odnosno predmetnu površinu. Trajnost anoda je ograničena i ovisi o mnogo čimbenika te sustav može zahtijevati zamjenu već nakon par godina rada. Povezivanje anoda s konstrukcijom provodi se vodičima odgovarajućeg prejeka izravno ili preko nadzemno spojno – mjernih mjesta [1]. Na slici 12 je dan prikaz različitih oblika žrtvenih anoda.



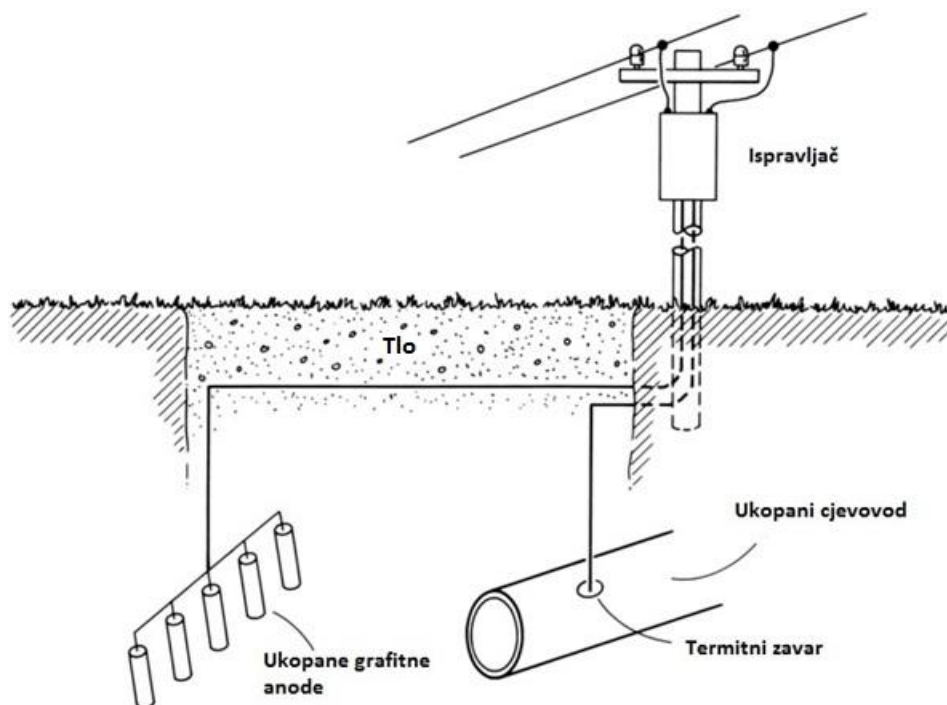
Slika 12. Žrtvene anode [14]

Katodna zaštita strujom iz vanjskog izvora primjenjuje se u slabije vodljivim sredinama i za vrlo velike konstrukcije, a sustav katodne zaštite sastoji se od anodnog ležišta, vodiča, spojno – mjernih mjesta i napojnog uređaja.

Anode za katodnu zaštitu s narinutom strujom mogu biti topljive i netopljive. Topljive su najčešće od konstrukcijskog ugljičnog čelika, a netopljive se izrađuju od ferosilicija, grafita, ugljena, magnetita, nikla, olova i Pb-legura, platiniranog titana, vodljivih poliplasta itd. Na netopljivim su anodama glavni anodni procesi razvijanje kisika, odnosno klora. Potpuno su netopljive samo platinirane i neke njima srodne anode, dok se ostale, ipak polako troše. Izvor struje treba imati napon 10 – 20 V uz mogućnost fine regulacije. Anodno ležište kao najvažniji element katodne zaštite bit će izgrađen od inertnih anoda. Izbor anodnog materijala ovisit će o mnogo čimbenika od kojih su najvažniji [1]:

- veličina, oblik i namjena objekta
- iznos predviđene zaštitne struje
- vrsta i karakteristika elektrolita
- zahtijevana trajnost
- ekonomičnost.

Na slici 13 je prikazana zaštita ukopanog cjevovoda pomoću premaza i katodne zaštite.



Slika 13. Prikaz katodne zaštite ukopanog cjevovoda strujom iz vanjskog izvora [15]

3.4.2 Anodna zaštita

Anodna zaštita ostvaruje se spajanjem metalnih konstrukcija sa pozitivnim polom izvora istosmjerne struje ili s metalom čiji je elektrokemijski potencijal pozitivniji od potencijala metala koji se zaštićuje. U oba slučaja metalne konstrukcije ponašaju se kao anode. Tako formirane anode u početku se otapaju, a kasnije dolazi do njihovog pasiviranja. Period otapanja metala treba biti što kraći kako bi se što prije stvorio zaštitni sloj [1].

Anodna zaštita se najčešće koristi za transport i pohranjivanje sumporne kiseline, isto tako upotrebljava se u industriji celuloze i papira. Koristi se u manjem obimu od katodne zaštite. Jedan od razloga je da anodna zaštita može ubrzati koroziju ako dođe do razaranja zaštitnog sloja [15].

3.5 Zaštita prevlačenjem

Najraširenija metoda zaštite od korozije jest nanošenje prevlaka koje metalni ili nemetalni konstrukcijski materijal odvajaju od agresivne okoline. Prevlake mogu sadržavati jednu ili više komponenti, odnosno faza, ali u svakoj se prevlaci osnovnom tvari smatra ona koja daje čvrst površinski flim. Prevlake se osim za otpornost prema koroziji mogu koristiti i za sljedeće svrhe [16]:

- zaštita od mehaničkog trošenja
- postizanje estetskog dojma
- povećanje dimenzija istrošenih dijelova, odnosno reparacija proizvoda.

Postupci prevlačenja sastoje se od predobradbe, nanošenja prevlaka i eventualno od završne obrade.

3.5.1 Predobradba materijala

Odabrana tehnologija prevlačenja zahtjeva određenu kvalitetu površine podloge, isto tako prilikom popravljivanja loših i dotrajalih prevlaka potrebna je predobradba [16].

Predobradba materijala ima dvojaku svrhu:

- čišćenje
- postizanje željene kvalitete.

3.5.1.1 Odmašćivanje

Odmašćivanjem se s površine materijala uklanjaju čvrste i tekuće masne tvari mineralnoga ili biološkoga porijekla te njima srodna organska onečišćenja. Treba razlikovati grubo i fino odmašćivanje. Prvim se uklanja glavina masnih tvari s vrlo zamašćenih površina, a drugim se nakon grubog odmašćivanja potpuno odstranjuju sva onečišćenja. Odmašćivanje se može provesti u organskim otapalima, vodenim otopinama, te može biti elektrokemijsko ili ultrazvukom.

Premda se masne tvari fizikalno otapaju u mnogim organskim tekućinama, kao što su ugljikovodici, halogenirani ugljikovodici, ketoni, alkoholi itd., ipak se u industrijskoj praksi za odmašćivanje primjenjuju prve dvije skupine. Otapala za odmašćivanje moraju imati veliku moć otapanja masnih tvari mineralnog i biološkog porijekla, a također je poželjno da ne budu zapaljiva ni otrovna, kemijski postojana, neagresivna prema materijalima koji se odmašćuju i ekonomična .

Sposobnost odmašćivanja imaju ovi vodeni mediji [16]:

- lužnate otopine
- otopine površinski aktivnih tvari

- kisele otopine jakih oksidansa.

3.5.1.2 Mehanička predobradba

Mehaničkom se predobradbom osnovnog materijala, prije svega nastoji postići najpovoljnija kvaliteta površine podloge, tj. smanjiti ili povećati stupanj hrapavosti, da bi se omogućilo nanošenje kvalitetnih prevlaka. Poželjna kvaliteta površine ovisi o tehnološkom postupku prevlačenja. Kao mjera za kvalitetu površine najčešće služi prosječno odstupanje profila Ra , definirano apsolutnom vrijednošću prosječnog odstupanja profila od njegove srednje linije. Mehanička predobradba u praksi obično služi i za uklanjanje produkata korozije, a eventualno i drugih čvrstih onečišćenja s površine materijala. Skidanje čestica se obično postiže trenjem obrađivanih površina s oštrobriđnim zrcima tvrdih materijala. U obzir dolazi i skidanje čestica trljanjem žičanim i vlaknastim četkama. Osim skidanja strugotine, primjenjuju se i postupci predobradbe koji se osnivaju na drugim mehaničkim učincima (utiskivanje, lomljenje).

Mehanička predobradba se vrši sa [16]:

- brušenjem i poliranjem abrazivnim alatima i sredstvima
- poliranje utiskivanjem (bez abraziva)
- četkanje (grebanje)
- obradom mlazom
- ostalim postupcima.

3.5.1.3 Kemijska predobradba

Kemijska se predobradba materijala provodi kemijskim reakcijama koje mogu biti spontane ili izazvane električnom strujom (elektrolizom). Stoga se odgovarajući postupci dijele na kemijske u užem smislu riječi i na elektrolitičke (elektrokemijske). Postupci kemijske obrade uvelike ovise o vrsti obrađivanih materijala [16].

Najvažnije vrste kemijske predobrade [16]:

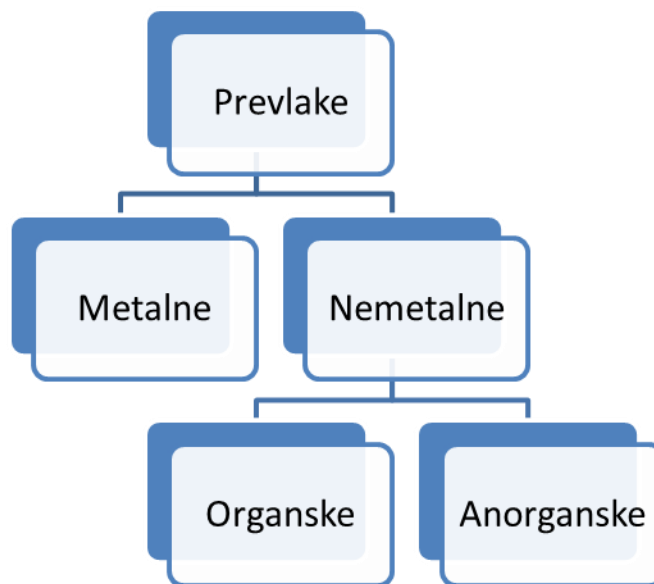
- nagrivanje metala kojim se odstranjuju produkti korozije, i to u kiselim i ostalim otopinama i sredstvima
- kemijsko ili elektrokemijsko poliranje metala radi postizanja veće glatkoće ili sjaja
- jetkanje metala i nemetala da bi se postigla veća hrapavost
- uklanjanje anorganskih onečišćenja s površine materijala.

3.5.1.4 Uklanjanje prevlaka

Često je prije ponovnog prevlačenja potrebno s predmeta ukloniti stare ili neuspjele prevlake. Za tu se svrhu upotrebljavaju mehanički ili kemijski načini predobradbe. Metalne prevlake se mogu prebrusiti ili otopiti kemijskim, odnosno elektrokemijskim jetkanjem. Anorganske nemetalne prevlake mogu se odstraniti postupcima mehaničke ili kemijske predobradbe ovisno o debljini sloja i vrsti prevlake. Organske se prevlake uklanjaju postupcima mehaničke predobradbe, a ako su nanesene privremene prevlake za zaštitu od korozije one se mogu ukloniti i s odmašćivanjem.

3.5.2 Nanošenje prevlaka

Na slici 14 je dana podjela prevlaka.



Slika 14. Podjela prevlaka [1]

Nanošenje metalnih prevlaka često se naziva metalizacija ili platiranje, a provodi se fizikalnim, odnosno kemijskim postupcima koji se, načelno, razlikuju po tome je li materijal prevlake već prije bio prisutan u obliku metala ili tek nastaje nekom kemijskom (elektrokemijskom) redukcijom u tijeku obrade. U fizikalne se postupke ubrajaju vruće uranjanje, metalizacija prskanjem, platiniranje, nataljivanje, navarivanje, oblaganje, lemljenje i lijepljenje, a u kemijske galvanotehnika, ionska izmjena i redukcija u otopini. Dvije važne metode prevlačenja, i to difuzijska metalizacija i metalizacija napanjanjem mogu imati bilo fizikalni bilo kemijski karakter. Većina nabrojanih postupaka daje metalne prevlake koje uz podlogu prijanjaju običnom adhezijom. Nekim se metodama prevlačenja metalnih podloga ipak dobivaju prevlake koje čvršće prijanjaju nego što odgovara adheziji jer nastaje međusloj legure osnovnog i pokrivnog metala tako da prevlake u neku

ruku čine integrirani dio obrađivanih predmeta. Metalne se prevlake nanose kada je uz antikorozivnu zaštitu važan metalni karakter površine, npr. radi čvrstoće i tvrdoće, otpornosti prema habanju, sjaja, toplinske ili električne vodljivosti itd.

U tablici 3 su prikazani postupci nanošenja, značajke i svojstva metalnih prevlaka.

Tablica 3. Važniji postupci nanošenja metalnih prevlaka [1]

postupak	prevlake / podloge	metoda prevlačenja	značajke postupka i svojstva prevlaka
<i>vruće uranjanje</i>	Zn, ZnAl-legure, Sn, SnPb-legure, Pb-legure, Al i Al-legure na ugljične čelike, sivi lijev, Cu i Cu-legure	uranjanje obradaka u talinu koja kvasi podlogu i tvori s njom supstitucijske legure i/ili intermetalne spojeve	vrlo brz postupak, prikladan za kontinuirani rad; samo za nanošenje lako taljivih metala; slabo iskorištenje metala; teškoće pri regulaciji debljine sloja na profiliranim proizvodima; čvrsto prijanjanje na podlogu zbog međusloja legure ili spoja
<i>vruće prskanje (strcanje) ili šopiranje</i>	gotovo svi metali i legure na gotovo sve metalne i nemetalne podloge	prskanje metalne taline plinskim, elektrolučnim, plazmenim ili drugim pištoljem	univerzalan postupak glede materijala prevlake i podloge; mogućnost prevlačenja mnogim nemetalima; prikladan za velike proizvode, čak i na terenu; mogući su debeli slojevi i gruba regulacija debljine; tanke prevlake porozne, površina hrapava; veliki gubici pri prevlačenju duguljastih predmeta
<i>platiranje plastičnom deformacijom</i>	nehrđajući čelici, Al, Zn, Pb, Cu, Ag, Au, Ni i Ti na ugljični čelik, Al i Cu (bimetali)	zajedničko valjanje, provlačenje ili prešanje dvaju ili više metala; eksplozijsko platiranje; platiranje prahom	nemogućnost nanošenja tankih slojeva; prikladno za debele prevlake; skupi uređaji; teškoće pri spajanju i pri preradi otpadaka
<i>nataljivanje i navarivanje</i>	nataljuju se lako taljivi materijali na ugljični čelik, Cu i Cu-legure, navaruju se legirani čelici, monel i stelit na ugljični čelik i sivi lijev	nataljivanje prevlake bez taljenja podloge; navarivanje uz taljenje podloge	nataljivanje tanjih prevlaka bez strukturnih promjena u podlozi; navarivanje deblijih, hrpavih prevlaka uz strukturne promjene u podlozi uz prevlaku
<i>lemljenje i lijepljenje</i>	nanose se folije Cu, Sn i Pb na metalne i nemetalne podloge	spajanje folija među -slojem mekog lema ili ljeplila s podlogom	skupi uređaji; samo za tanke savitljive podloge
<i>difuzijska metalizacija</i>	prevlake Zn (šerardizi - iranje), Al i AlFe-legura (alitiranje), Cr i CrFe-legura (inkromiranje), FeSi-legura, B i Fe ₃ B te V na čelicima i Fe- lijevovima	visokotemperaturno izlaganje prašku ili plinskoj smjesi uz difuzijsku tvorbu legura i spojeva s metalom podloge	spor postupak, prikladan za male obratke; izvrsno prijanjanje; ograničen izbor prevlaka i podloga; debljina sloja raste s temperaturom i vremenom izlaganja; moguće strukturne promjene u podlozi
<i>naparivanje</i>	gotovo svi metali, legure te mnogi metalni spojevi (karbidi, nitridi) na metalnim i nemetalnim podlogama	fizikalno: skrućivanje para na obratku (PVD-postupak); kemijsko: taloženje prevlake reakcijom u plinskoj fazi (CVD-postupak)	obično se provodi u vakuumu, često uz električno pražnjenje; prikladno za male obratke; skupa oprema; širok izbor prevlaka i podloga
<i>galvanotehnika (galvanostegija, galvanizacija, elektroplatiranje)</i>	Zn, Ni, Cr, Cu, Sn, Cd, Ag, Au, mjed na ugljični čelik, Cu i Cu-legure; na nemetale nakon posebne pripreme	katodna redukcija pri elektrolizi vodenih otopina metalnih spojeva	skupa oprema; sporo nanošenje; lako se regulira prosječna debljina sloja, ali je neravnomjerna na profiliranim proizvodima; moguće dobiti sjajne prevlake; Al se izlučuje iz nevodnih otopina
<i>ionska zamjena (cementacija)</i>	Cu, Sn, Ag, Au i Zn na neplemenitije metale (Cu i Sn na čelik, Sn, Ag i Au na Cu i Cu-legure, Zn na Al)	metal podloge ili neplemenitiji metal u kontaktu s njim (Al, Zn) ionizira dajući elektrone koji reduciraju ion metala u vodenoj otopini tvoreći prevlaku	jednostavna i jeftina oprema; brz postupak; tanki slojevi (do 2µm) ravnomjerne debljine; kupelji se brzo kvare; često slabo prijanjanje i poroznost; ograničen izbor prevlaka i podloga
<i>katalitička redukcija</i>	NiP- i NiB-legure na ugljične čelike (kemijsko niklanje, niklanje bez struje); rjeđe Cu-legure na čelike	redukcija Ni ²⁺ iz vodene otopine tromim reducensom (hipofosfitom) ili spojevima B i H) uz katalizu površinske podloge i prevlake	spor postupak; usko ograničen izbor prevlaka; vrlo ravnomjerna debljina sloja i mogućnost njezine regulacije; teško održavanje kupelji

Anorganske nemetalne prevlake nanose se kemijskim ili mehaničkim postupkom sa ili bez prisustva električne struje. Tretiranje površine, kod kemijskih nemetalnih prevlaka, mijenja površinski sloj metala u sloj jednog ili više oksida. Taj novonastali sloj oksida ima bolja antikorozivna svojstva. Nerijetko taj sloj predstavlja dobru podlogu za daljnje nanošenje ostalih vrsta prevlaka. Anorganske prevlake dobivene mehaničkim putem slabije prijanjaju za podlogu. Mehaničke anorganske prevlake se dobivaju emajliranjem ili nanošenjem sloja betona.

Emajliranje je nanošenje sloja na bazi alkalijsko-borosilikatnog stakla na površinu metala, najčešće to su čelični limovi i proizvodi od čeličnih ljevova. Emajliranje se provodi tako da se stakleni prah nanese na metal te se pečenjem dobiva kompaktni sloj na površini. Modificiranjem stakla mogu se dobiti slojevi koji predstavljaju dobru zaštitu metala u jako agresivnim atmosferama. Nedostatak emajla je što ima malu žilavost te je jako podložan pucanju čak i pri manjim udarcima. Kemijskim putem najčešće se nanose oksidni, kromatni i fosfatni slojevi. Prevlaka ima bar djelomično, karakter korozijskog produkta.

Oksidne presvlake najčešće se nanose na čelik, aluminij i bakar, te neke njihove legure. Kod čelika to je najčešće proces bruniranja kojim se dobiva sloj oksida koji je plemenitiji od samog čelika, ali nije pogodan za zaštitu od korozije zbog svoje poroznosti tako da se brunirani sloj impregnira strojnim uljem. Kod aluminijske oksidacije se provodi uranjanjem aluminijskih predmeta u vrelu vodu ili struju vodene pare. Tim postupkom dobiva se bemit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), a postupak se naziva bemitiranje.

Fosfatne prevlake najčešće se koriste na čeliku. Karakteristike fosfatnih presvlaka je da su prilično krte, dobar su izolator i dobro prijanjaju za površinu osnovnog materijala. Deblje fosfatne prevlake služe za antikorozivnu zaštitu. Nedostaci prevlake su poroznost te se često mora naknadno impregnirati strojnim uljem ili se kromiraju. Deblje prevlake mogu imati i pogodna svojstva za obradu metala deformiranjem tako da smanjuju trenje između otkovka i alata za kovanje. Kromatne prevlake nanose se najčešće na prevlake cinka i kadmija. Funkcija kromatiranih površina je da djeluju pasivirajuće na osnovni metal zbog postojanja kromat iona. Postupak kromatiranja je brz i jeftin i pruža dobru zaštitu od atmosferilija, no slojevi nisu otporni prema abraziji, vrlo dobro prijanjaju za podlogu [7].

Organske prevlake obuhvaćaju ličenje, bitumeniziranje, nanošenje različitih plastičnih masa i gumiranje.

Ličenje se najčešće izvodi četkama, valjcima, uranjanjem, prskanjem komprimiranim zrakom ili hidrauličkim tlakom itd. Naliči se suše isparavanjem otapala ili razrjeđivača, te kemijskim procesima. Izvodi se i višeslojno. Debljina zaštitnih filmova je do 150 μm .

Bitumenizacija je prevlačenje metala slojevima bitumenioznih tvari kao što su naftni bitumen i katran kamenog ugljena. Primjenjuje se za zaštitu materijala, najčešće cjevovoda. Prevlake se dobivaju lijevanjem sirovine u rastaljenom stanju na metalnu podlogu uz četkanje. Debljina prevlake može biti od 0,5 mm do 10 mm, deblje se prevlake armiraju. Suvremeni način zaštite izvodi se korištenjem tvornički proizvedenih traka od bitumena armiranog staklenim tkanjem.

Nanošenjem plastičnih masa mogu se postići prevlake debljine 0,1 mm do 5 mm. Za nanošenje služe plastične mase koje sadrže punila i pigmente. Najčešće metode nanošenja plastičnih masa su:

- oblaganje
- omatanje
- vruće prskanje
- fluidizacija
- elektrostatsko naprašivanje.

Gumiranje je nanošenje prirodne ili sintetske gume u obliku folija ili ploča koje se gumenim lijepkom nalijepe na mlazom očvršćenu površinu metala, a zatim se vulkaniziraju. Vulkanizacija se provodi od 100 do 140 $^{\circ}\text{C}$ te san a njoj znatno poboljšavaju zaštitna svojstva gume. Prevlake su debljine 2 mm i više te su otporne na udar i habanje [1].

4 Organski premazi

4.1 Uvod

Najveći dio metalnih konstrukcija, više od 80 %, izložen je atmosferskom korozivskom djelovanju. Zaštita metala premazima jedan je od najrasprostranjenijih postupaka zaštite u tehnici, čak $\frac{3}{4}$ metalnih površina zaštićeno je premazima. Jedan od osnovnih razloga tome je relativno niska cijena premaza u odnosu na druge metode zaštite od korozije. Premazi se, osim u zaštitne svrhe, nanašaju i zbog poboljšanja estetskog izgleda metalne površine (dekorativni premazi) pa tako postoje bezbojni i različito obojeni premazi, zatim mutni, sjajni i mat premazi, a moguće je postići i dojam sjajnog ili kovanog metala. Postoje i razni specijalni premazi raznolike funkcije, kao na primjer: premazi za električnu izolaciju, kitovi, premazi za označavanje, antivegetativni premazi za zaštitu podvodnih konstrukcija, protupožarni premazi itd [18].

Ukupna svjetska proizvodnja boja i lakova 1996. godine iznosila je 54 milijarde US dolara u koju je bilo uključeno 12 250 aktivnih kompanija. Ta je industrija porastom od 3,5 % godišnje 2001. godine dostigla proizvodnju od 26 milijuna tona što iznosi 72 milijarde US dolara [19].

Premazi djeluju na površinu na dva načina [1]:

- aktivno
- pasivno.

Samim svojim prisustvom između površine i okoline stvaraju zonu koja odvaja površinu od utjecaja okoline. Pigmenti i vezivo će uvjetovati prijanjanje premaza za površinu i pasivnu ulogu premaza. Aktivna uloga premaza je u osobinama koje premazi imaju. Aktivno djelovanje može biti [1]:

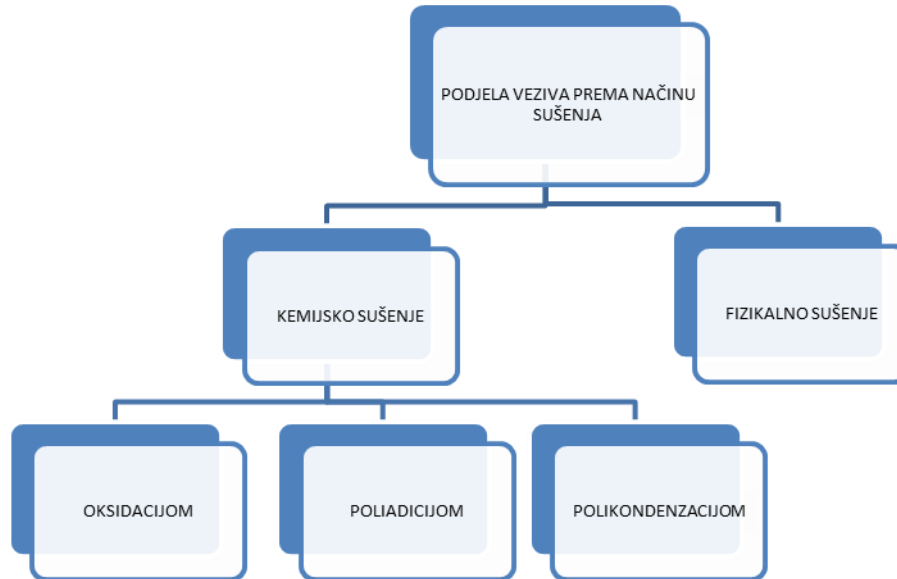
- pasivirajuće (stvaranje dodatnog pasivnog zaštitnog filma – oksida)
- inhibitorsko (stvaranje inhibitora korozije reakcijom između pigmenta i veziva ili okoline)
- neutralizirajuće (pigment posjeduje lužnata svojstva i neutralizira kiseline)
- katodno (sprečavanje korozije galvanskih struja).

Osnovne komponente boja su:

- veziva
- otapala
- pigmenti
- aditivi.

4.2 Veziva

Veziva su nositelji premaza koji povezuju sve komponente u homogenu cjelinu. Oni su tvorci filma pa nose najveći dio odgovornosti za mehanička i kemijska svojstva premaza. Na slici 15 je prikazana podjela prema načinu sušenja [19].



Slika 15. Podjela veziva prema načinu sušenja [19]

Oksidirajući ili premazi sušivi na zraku su uljni i alkalni premazi, relativno kratkih molekularnih lanaca otopljenih u vrlo viskoznom vezivu. Prodorom kisika u film premaza lanci se povezuju. Hlapljenjem otapala kisik nastavlja prodirati u premaz, vezujući se za molekule i produljujući lance do veličine kad ih imobilizira. Tim premazima limitirana je debljina filma budući da može doći do istodobnog površinskog hlapljenja otapala i zaustavljanja prodiranja kisika u nutrinu premaza [1]. Zbog sporosti reakcije kod tog tipa sušenja uvijek su prisutni katalizatori koji ubrzavaju brzinu sušenja [19].

Fizikalno sušenje možemo podijeliti u 3 faze. U prvoj se fazi događa brzo hlapljenje otapala s površine. Posljedica toga je povećanje koncentracije polimera, a u skladu s time smanjenje aktivne površine isparavanja. Slijedi duga faza kod koje se hlapljenje otapala događa difuzijom kroz slojeve koncentrirane polimerne otopine. To rezultira daljnjim povećanjem koncentracije polimera, a iz toga slijedi nepokretnost prisutnih makromolekula. U trećem stupnju difuzijom se gube posljednji tragovi prisutnih otapala u filmu i konačno se stvara polimer. Nedostatak fizički sušivih premaza jest da se oni ponovno mogu otopiti djelovanjem otapala. S druge strane to je prednost jer se mogu nanašati povrhu prethodnih premaza, lako se povezujućih s tim slojevima. Predstavnici fizikalnog sušenja su

visokomolekularni termoplastični polimeri kao što su nitroceluloza, celulozni acetobutirat, klorkaučuk, termoplastične akrilne smole, vinilne smole i bitumeni [19].

Dvokomponentni ili premazi s kemijskom vezom imaju vezivo i učvršćivač s tako formiranim molekularnim lancima da isključivo pridržavanjem točno propisanih omjera miješanja postižu ciljani efekti. Imaju iznimnu mehaničku čvrstoću, otpornost na abraziju te otpornost prema djelovanju agresivnih kemikalija. Da bi se mogle primijeniti potrebno je savršeno pripremiti podlogu. Moraju biti aplicirani u određenom temperaturnom rasponu. Predstavnici složenih dvokomponentnih premaza su:

- poliuretanski premazi
- epoksidni premazi
- epoksi-katranski premazi
- cink-epoksidni premazi
- cink-silikatni premazi.

Osim podjele prema načinu sušenja, veziva se dijele i prema kemijskim spojevima koji ih tvore. Postoje veziva na osnovi prirodnih smola, derivata celuloze, prirodnog ili sintetičkog kaučuka, sušivih masnih ulja, poliplasta i bituminoznih tvari. Navest ćemo osnove njihove strukture i karakteristike, kao i primjenu.

Prirodna sušiva ulja spadaju u najstarija veziva. Po kemijskom sastavu to su esteri glicerola i masnih (karboksilnih kiselina), među kojima prevladavaju oni s dvostrukim vezama između atoma ugljika [13]. Najčešće su to laneno, sojino, tungovo i kokosovo ulje. Te boje imaju nisku viskoznost i pogodne su za nanošenje konvencionalnim metodama mazanjem, valjanjem, štrcanjem i umakanjem. Žilavi su i ograničeno postojani u atmosferi, ali su meki, neotporni na visoke temperature i nepostojani u lužnatim i organskim otapalima pri trajnom uranjanju. Također imaju relativno dugo vrijeme sušenja pa zbog tih nedostataka zaostaju za današnjim vezivima [19].

Alkidne smole su reakcijski proizvodi poliola, dibazičnih kiselina i masnih kiselina. Čisti alkidni naliči nisu sušivi na zraku, pa ih nakon isparavanja treba peći pri temperaturi 120 °C -200 °C radi kemijskog otvrdnjavanja. Alkidi se često modificiraju drugim vezivima, što doprinosi kvaliteti premaza [19].

Zasićene poliesterske smole su kondenzacijski proizvodi difunkcionalnih ili polifunkcionalnih monomera s hidroksilnom i karboksilnom grupom. Prednosti ovih smola je odlična ravnoteža između tvrdoće i elastičnosti, dobro prianjanje na podlogu te su otporne na sterilizaciju pa time zadovoljavaju propise za prehrambenu industriju. Primjenjuju se i u autoindustriji u metalik lakovima i kod dosta zahtjevnih lakova za kućanske aparate [19].

Nezasićene poliesterske smole nastaju sintezom nezasićenih dikarbonskih kiselina s dvovalentnim alkoholima. Suše se uz dodatak parafinskog voska, zračno, UV sušenjem ili s ubrzivačima. Primjenjuju se za visokokvalitetne kitove u sustavu zaštite vozila [19].

Akrilne smole su polimeri i kopolimeri estera akrilne i metakrilne kiseline. Razlikujemo termoplastične i termostabilne akrilne smole. Termoplastične karakterizira fizikalno sušenje i imaju vrlo dobro svojstvo otpornosti na vanjske utjecaje, stabilnost na starenje i otpornost na promjenu boje, dobru tvrdoću i sjaj, ali je njihova primjena u opadanju jer zahtijevaju veliku količinu organskih otapala (štetnih za okoliš) da bi dobili viskoznost potrebnu za primjenu. Termostabilne akrilne smole otvrdnjavaju pri povišenim temperaturama, sušenjem stvaraju razgranatu mrežu, pa su im filmovi netopljivi i otporniji na kemikalije [19].

Nevodne disperzije se koriste u termoplastičnom i još uspješnije u termostabilnim autolakovima. Također važna primjena je u određenim tipovima boja za graditeljstvo, kod kojih u vanjskim uvjetima omogućuju dugotrajnu postojanost mehaničkih svojstava.

Fenolne smole su kondenzacijski proizvodi fenola i formaldehida. Glavni nedostatak im je žuta do smeđa boja, pa se zbog toga ne mogu koristiti za bijele premaze. Imaju dobra mehanička svojstva te posjeduju kemijsku otpornost. Fenolne smole dijelimo na:

- rezol fenolne smole se ne mogu koristiti kao samostalno vezivo jer stvaraju tvrde i krte filmove
- novolak fenolne smole ne sadrže reaktivne grupe, ne reagiraju ni samo sa sobom, posjeduju svojstvo fizikalnog sušenja, lako su topljive u polarnim otapalima.

Derivati celuloze mogu biti nitroceluloza i celulozni aceto butirati. Nitroceluloza ima vrlo brzo fizikalno sušenje, visoku tvrdoću filma i dobru podnošljivost s brojnim vrstama veziva, a nedostaci niska elastičnost filma, neotpornost na UV zrake, kemikalije i otapala, nisku suhu tvar u primjenskoj viskoznosti. Celulozni aceto butirati koristi se kao modificirajuće vezivo koje daje određena svojstva, ali se može koristiti i kao osnovno stvaratelj filma [19].

Vinilne smole su termoplastični fizikalno sušivi polimeri i osjetljivi su na utjecaj organskih otapala. Zbog visoke prosječne molekularne mase i kod njih postoji problem visoke viskoznosti, što za posljedicu ima nisku suhu tvar kod viskoznosti primjene, što je za svakako vrlo nepopularno. Disperzijske smole su prahovi vrlo finih čestica promjera od 0,5 do nekoliko μm . To su koloidne čestice i potrebno je posebnu pažnju usmjeriti na izbor disperzijskog medija.

Amino smole su kondenzacijski proizvodi određenih spojeva s 2 ili više amino grupa i glavni su umreživači hidroksi-, amid- i karboksi- funkcionalnih polimera. Amino se smole koriste u otapalnim i vodenim sustavima, uključujući i “high solid“ industrijske premaze. Zamjenom konvencionalnih melaminskih smola s potpuno alkiliranim smolama postiže se viša suha tvar i povećani odnos tvrdoća – elastičnost, kao i otpornost na vanjske utjecaje.

Silikonske smole baziraju se na vrlo stabilnoj anorganskoj vezi, poznatoj kao siloksan ili polisiloksan. Takva struktura anorgansko-organskog hibrida i visoke funkcionalnosti daje odlična primjenska svojstva veziva zaštitnih boja. Glavna svojstva su voodbojnost, trajnost, parapropusnost te afinitet prema mineralnim podlogama iz kojeg prizlazi dobra prionjivost.

Klor kaučuk se koristi uglavnom za zrakosušive premaze, ali je prihvatljiv i u premazima podvrgnutim višim temperaturama do $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Filmovi klor kaučuka imaju odličnu otpornost na jake i slabe kiseline i alkalije kao i na vodene otopine soli. Također su otporni i na mineralna ulja, ali mekšaju pod utjecajem biljnih i životinjskih ulja.

Asfalt i bitumen koriste se kao taline i kao otopine. Asfalt je vrlo tvrd i krhak te se ne koristi kao samostalno vezivo, već se kombinira sa smolama i omekšivačima, a ponekad i sa mekšim bitumenom ili mineralnim uljem. Bitumeni su termoplastični vremenski i voodtoporni, a također su otporni na otopine soli, razrijeđene kiseline i lužine, a topivi su u ugljikovodicima. Sva svojstva opadaju sa povišenjem temperature [19].

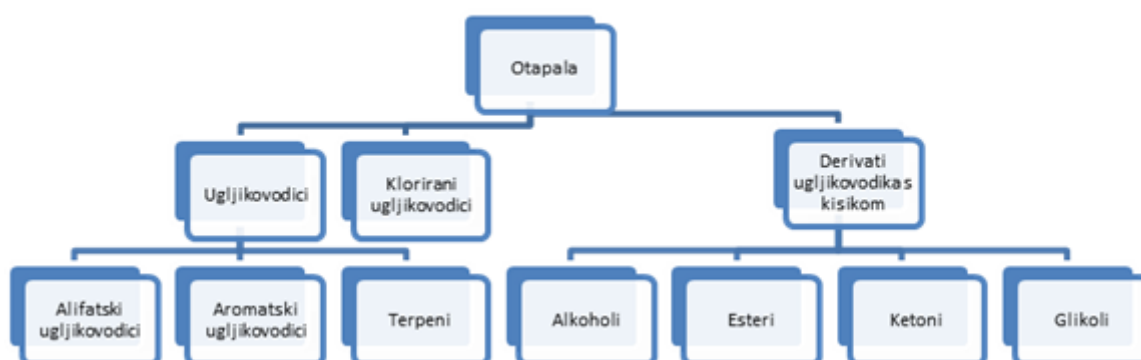
Epoksidne smole su polieteri viševalentnih alkohola i fenola koji sadrže etilenoksidne prstene i slobodne OH^- skupine, što omogućuje njihovo katalitičko ili termičko otvrdnjavanje daljnjim povećavanjem i umrežavanjem makromolekula, pri čemu često sudjeluju i drugi fenoli, amidi, poliamidi i poliuretani. Upotrebljavaju se kao veziva u jednokomponentnim premazima koji se peku i neki od njih su vodorazrjeđivi, kao i u dvokomponentnim premazima koja otvrdnjavaju katalitički ili pečenjem. Podnose temperature do $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ i postojani su u atmosferi i vodi, u kiselim i lužnatim vodenim otopinama, u tlu kao i u organskim otapalima. Prednosti su im i dobro prianjanje za

podlogu, čvrsti su i glatki, otpornost na abraziju i kemikalije, a dodatkom katrana povećava im se žilavost. Na suncu su epoksidni slojevi skloni kredanju, tj. površinskoj pojavi prašine zbog raspada veziva po utjecajem ultraljubičastih zraka, čime se kvari izgled prevlaka, a smanjuje i otpornost na trošenje trenjem [19].

Poliuretani su jedna od rastućih segmenata u industriji boja i lakova. Odlična fizikalna svojstva kojima se odlikuju poliuretanski premazi, glavni su čimbenik njihove upotrebe u raznim industrijama. Prednosti su visoka elastičnost kombinirana sa dobrom čvrstoćom, visoka otpornost na abraziju, visoka kemijska otpornost, vrlo dobra otpornost na vremenske utjecaje i sušenje pri relativno niskim temperaturama.

4.3 Otapala

S izuzetkom vode sva su otapala i razrjeđivači, koji se koriste u bojama i lakovima organski spojevi niske molekularne mase. Na slici 16 je dan prikaz tri osnovne skupine otapala.



Slika 16. Podjela otapala [19]

Otapala i razrjeđivači otapaju veziva premazanih sredstava te smanjuju viskoznost premaza. Osim na viskoznost utječu još na brzinu sušenja, karakteristike nanošenja premaza te sjaj. Pod pojmom otapala ili razrjeđivača podrazumijeva se isparavajuća tekućina koja se dodaje da bi se osobine prilagodile uporabi. Razrjeđivač je ujedno i otapalo i koristi se za čišćenje već osušenih sredstava za rad [1].

4.4 Pigmenti

Pigmenti su definirani kao netopive organske ili anorganske tvari koje selektivno apsorbiraju i reflektiraju svjetlost, a posljedica toga je određeno obojenje koje daju premazima. Osnovna boja i svojstva otpornosti pigmenata određeni su njihovim kemijskim sastavom, dok su nijansa, intenzitet, pokrivenost, moć bojenja i postojanost modificirani drugim čimbenicima [19].

Pigmenti se ne otapaju u vezivu, djeluju inhibirajuće i neinhibirajuće, premaz čine obojenim i neprovidnim te povećavaju premazima zaštitna svojstva, kemijsku postojanost i toplinsku stabilnost.

Najvažniji pigmenti su:

- olovni pigmenti – danas se izbacuju iz upotrebe zbog toksičnosti
- cinkovi pigmenti – nisu otrovni i imaju široku primjenu danas
- željezni pigmenti
- titanovo bijelilo - nije toksičan i upotrebljava se u industriji hrane
- aluminijski spojevi – za podvodne boje zato što aluminij daje katodnu zaštitu čeliku
- silumin boje
- crni pigmenti – crnu boju im daje ugljik u obliku grafita ili čađe.

4.5 Punila i aditivi

Aditivima smatramo one tvari koje uključene u formulaciju premaza unatoč nezatnom udjelu imaju značajan utjecaj na svojstva. Dodaju se kako bi se spriječili nedostaci u premazima ili da daju specifična svojstva koja se inače teško postižu.

Prema nedostatku na koji djeluju dijelimo ih na sljedeće skupine [19]:

- okvašivači i disperzanti
- reološki aditivi
- antipjenači
- aditivi za poboljšanje izgleda površine
- sušila i katalizatori
- aditivi za poboljšavanje izgleda površine
- sušila i katalizatori
- konzervansi
- svjetlosni stabilizatori
- korozijski inhibitori.

Punila su minerali koji se dodaju da bi se poboljšala mehanička i termička svojstva premaza te da bi se snizila cijena premaza. Također povećavaju kemijsku i korozijsku otpornost te pojačavaju otpornost na abraziju, udarce itd.

5 Budućnost premaza

5.1 Uvod

Tradicionalno se premazi mijenjaju relativno sporo, evolucijskim odgovorom na nove zahtjeve, nove sirovine i konkuretski pritisak. 1965.godine se zbog ozbiljnosti situacije uvode propisi i kontrole za očuvanje okoliša i premazi sa smanjenom emisijom štetnog utjecaja na okoliš postaju prioritet. Danas se premazi na topivi u organskim otapalima nazivaju tradicionalnim, a premazi na kojima se intenzivno radi su [19]:

- premazi s visokom suhom tvari (engl. High solid coatings)
- vodotopivi i vodorazrjeđivi premazi (engl. Waterbone coatings)
- praškasti premazi (engl. powder coating)
- premazi koji otvrdnjavaju zračenjem (engl. Raditation curing coating).

5.2 Premazi s visokom suhom tvari

Premazi s visokom suhom tvari sadrže više od 85 % suhe tvari, u praksi se ponekad i premazi sa 65-80 % suhe tvari nazivaju tako. Da bi se postigao takav povišeni sadržaj suhe tvari, vezivo mora biti modificirano kako bi se smanjila unutarnja viskoznost. Veziva koja je moguće prilagoditi uvjetima su alkaidne smole, poliuretani, akrilne smole, poliesterske smole, epoksi smole, polivinil klorid plastisol. Prednosti premaza sa visokom suhom tvari su smanjena emisija "VOC-a", smanjena uporaba otapala, smanjena požarna opasnost, smanjen broj primjenskih nanosa da se postigne željena debljina filma, poboljšana površinska tvrdoća, smanjena zagađenost i problem mirisa, povećana sigurnost, mogućnost uporabe standardne opreme za štrcanje i smanjena cijena energije za vrijeme sušenja. Nedostaci su općenito viša temperatura sušenja, osjetljivost na neadekvatno očišćenu površinu, ekstremna osjetljivost na temperaturu i vlagu, teško se kontrolira debljina, teško se obnavlja, kraće radno vrijeme [19].

5.3 Vodotopivi i vodo razrjeđivi premazi

Vodotopivi i vodorazrjeđivi premazi razvijeni su sa zadatkom zamjene organskih otapala vodom. Molekule vode imaju dipolni moment i visok stupanj asocijacije. Iz toga proizlazi visoka točka vrelišta i visoka latentna toplina hlapljenja.

Prednosti su smanjena "VOC" emisija, mogu se koristiti konvencionalni primjenski postupci, smanjena otrovnost i miris, lako čišćenje alata, minimalan opasni otpad, dobro vrijeme skladištenja, ostatak sušene boje je bezopasan otpad. Nedostaci su tendencija stvaranja pjene, zahtjev za izrazito

čistom površinom, dulje vrijeme sušenja, viša cijena, sklonost curenju, linije moraju biti od nehrđajućeg čelika ili plastike, manja temperaturna otpornost [19].

5.4 Praškasti premazi

Praškastu su premazi mješavina smola, pigmentata i aditiva koji su u proizvodnom procesu promiješani, ekstrudirani, samljeveni i pakirani kao prah u plastične vreće u kutijama. Primjereni su za elektrostatičko nanošenje na površine (metale, MDF, temperaturno postojanu plastiku) i nakon toplinske obrade ili zračenja predstavljaju dekorativnu i/ili antikorozivnu zaštitu objekata.

Praškastu su premazi prihvatljivi za okolinu jer ne sadrže organska otapala koja u klasičnim bojama i lakovima predstavljaju od 20 do 80 % sastojaka. Uz to je kod bojanja s praškastim premazima iskorištenost boja mnogo veća i iznosi oko 99%. Praškasti premazi posjeduju najpovoljniju ekološku bilancu u usporedbi s ostalim bojama i lakovima. Visoko su otporni na udarce, abraziju i na kemikalije i posjeduju dobra antikorozivna svojstva [20].

Prednosti su niža cijena, dobra kvaliteta premaza, dobra trajnost, vrlo dobra korozivna postojanost, ušteda energije, smanjena izloženost radnika parama. Nedostatci su: postupak je vezan za dovodjenje topline, teško je raditi male količine, mogu uzrokovati praškaste nakupine, zahtijevaju bolju predobradbu, teško se postižu tanki filmovi, teško je mijenjati nijansu [19].

5.5 Premazi za sušenje zračenjem

Ovi su premazi posebno formulirani tako da izlaganjem ultravioletnih zraka ili elektronskih zraka polimeriziraju direktno na podlozi. Proces UV sušenja naziva se fotopolimerizacija odnosno dolazi do fotokemijskih reakcija. Premazi se miješaju s malom količinom fotoinicijatora koji izlaganjem UV zračenju iniciraju umrežavanje.

Prednosti su nizak sadržaj "VOC", niža osnovna investicija, povećan stupanj produktivnosti, konstantna kvakoća, korištenje malih peći, smanjena požarna i eksplozivna opasnost. Nedostatci su viša cijena premaza, može doći do interferencije s pigmentima, problemi s prijanjanjem, nisu primjenjivi za sve premaze [19].

6 Poliamidni premazi

Poliamidi su komercijalizirani ranih 1950-ih za upotrebu sa epoksi smolama u proizvodnji dvokomponentnih ljepila i premaza visokih performansi. Međutim epoksi-poliamidni premazi nisu bez nedostataka. Zato što imaju dug životni vijek također imaju i dug period očvrnuća, za početno očvrnuće im treba 8 do 10 sati, a za kompletno 4 do 5 dana. Drugi nedostatak je taj što su neotporni na vanjske vremenske utjecaje gdje dolazi do pojave kredavosti.

Poliamid 6 ili najlon 6 (PA 6) je razvijen 1952, dok je poliamid 66 ili najlon 66 (PA 66) proizveden već 1935. godine u Duponu.

Poliamidi spadaju u grupu polimera s najširoom primjenom, u okviru polimera za inženjering zbog odličnog odnosa performansi i cijene.

2 glavna tipa poliamida su:

- poliamid 6 (PA 6)
- poliamid 6,6 (PA 66).

Poliamidni premazi se koriste za zaštitu metalnih konstrukcija, imaju vrlo velik električni otpor (izolatori) i odličnu otpornost na habanje. Debljina prevlaka se kreće od 200 μm do 1 mm, u nekim slučajevima čak i do 4 mm. Poliamidni premazi se zbog svojih odličnih mehaničkih i kemijskih svojstava koriste za mnoge konstrukcijske i dekorativne svrhe [21].

Svojstva poliamidnih premaza [21]:

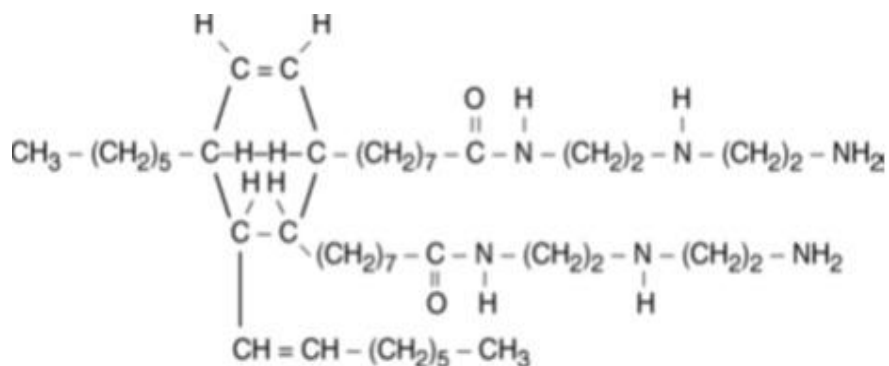
- visoka mehanička i kemijska otpornost
- dobra izolacijska svojstva
- dobra korozivna postojanost
- visoka žilavost
- vrlo dobra otpornost na masti, vodu, ulja, goriva, lužine i mnoge druge
- dobro prianjanje na metalnim površinama
- nizak koeficijent trenja i dobra lubrikacijska svojstva
- otporan na udar
- niska toplinska provodnost
- može se koristiti i u prehrambenoj industriji
- lako se čisti.

Na slici 17 su prikazane aluminijske cijevi prevučene poliamidnim premazom.



Slika 17. Aluminijske cijevi prevučene poliamidnim premazom [22]

Poliamidni epoksidi imaju odličnu prionjivost na beton i čelik, sjaj, otpornost na udar, temperaturna otpornost im je dobra do 105 °C ako je suha primjena, a kod tople do 65 °C. Nedostatak je što se povezivanje premaza ne događa ispod 5 °C i potrebno je 7 dana da bi premaz dobio svoja svojstva. Neki se premazi mogu koristiti na mokrim površinama pa čak i ispod površine vode [23]. Na slici 18 je prikazan strukturna formula poliamidne smole.



Slika 18. Kemijski sastav poliamidne smole [23]

Poliamidni premazi se koriste u automobilskoj industriji, medicini, prehrambenoj industriji, za raznu opremu, mostove, elektrane, platforme itd.

8 Eksperimentalni dio

8.1 Uvod

Eksperimentalni dio završnog rada se sastoji od mjerenja debljine suhog filma premaza, prionjivost premaza prije i nakon ispitivanja u vlažnoj komori, tvrdoće premaza, mjerenje otpornost na udar, sjaja i RAL nijanse i otpornosti prema agresivnim otopinama. Ispitivanja su provedena u Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

Ispitivanja su provedena na dvije ispitne ploče koje su razrezane na 8 ispitnih uzoraka. Ploče su od vruće pocinčanih čeličnih limova. Ploče su ohrapljavljene ručno mehaničkim putem i otprašnjene. Premaz je nanesen ručno sa kistom. Temeljni premaz je ELASTCOM HS, a završni ELASTCOM AUREL.

8.2 Mjerenje debljine suhog filma premaza

Sukladno normi EN ISO 2808 provedeno je mjerenje debljine suhog filma prevlake na svim uzorcima prije korozivskih ispitivanja.

Mjerenje debljine suhog filma premaza je izvedeno s uređajem Elcometer 456. Uređaj je prije ispitivanja umjeren na priloženom etalonu. Izvedeno je po 9 ispitivanja za temeljni premaz i 12 ispitivanja za završni premaz. Na slici 19 je prikazan uređaj za mjerenje debljine suhog filma premaza.

U tablici 4 dani su rezultati mjerenja sa uređajem za ispitivanje debljine suhog filma premaza.



Slika 19. Uređaj Elcometer 456 za ispitivanje debljine suhog filma premaza i ispitni uzorci

Tablica 4. Debljina suhog filma premaza

	Uzorak	Minimum [μm]	Maksimum [μm]	Srednja vrijednost [μm]	Standardna devijacija [μm]
Ploča 1	Temeljni premaz	132	199	162,87	26,16
	Završni premaz	183	261	228,16	24,61
Ploča 2	Temeljni premaz	113	185	175,33	27,34
	Završni premaz	140	234	175,33	28,56

8.3 Prionjivost premaza prije i nakon ispitivanja u vlažnoj komori

Ispitivanje prionjivosti premaza je izvedeno pomoću cross-cut testa po normi ISO 2409 – Paints and varnishers –cross-cut test. Pomoću mrežice skalpelom se urezuju horizontalne i vertikalne linije čiji je razmak propisan normom ovisno o debljini suhog filma (slika 20).

U tablici 5 su prikazane debljine zareza u mrežici u ovisnosti o debljini premaza.

Tablica 5. Ovisnost debljine premaza i širine mrežice za cross cut test prema normi ISO 2409


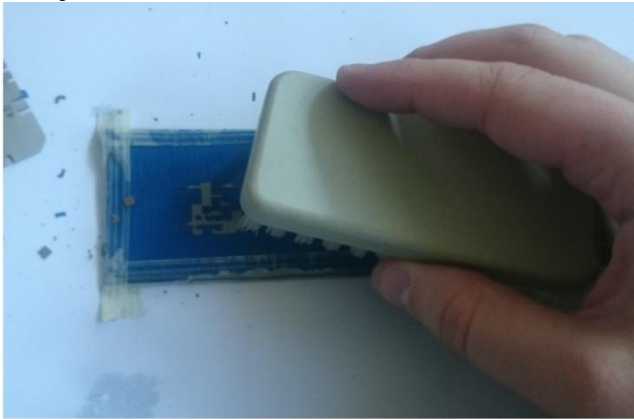
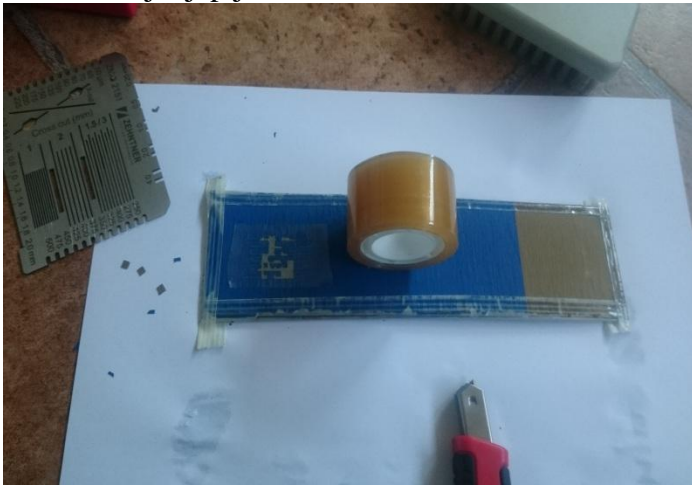

Debljina premaza [mm]	Širina mrežice [mm]	Tip premaza
0-60	1	Tvrđi
0-60	2	Meki
61-120	2	Za sve
121-250	3	Za sve



Slika 20. Oprema za cross-cut test

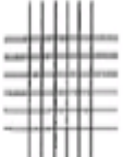
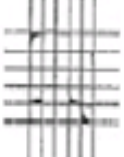
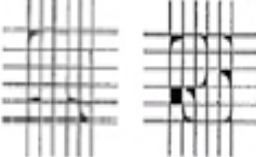

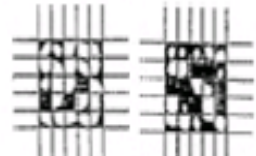
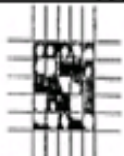
Tablica 6 prikazuje korake pri ispitivanju prionjivosti premaza pomoću cross cut testa.

Tablica 6. Postupak ispitivanja prionjivosti

<p>1. Urezivanje mrežice</p> 	<p>2. Četkanje kojim se odstranjuju nastale odvojene čestice</p> 
<p>3. Nanošenje ljepljive trake</p> 	<p>4. Odstranjivanje ljepljive trake i ocjena prionjivosti</p> 

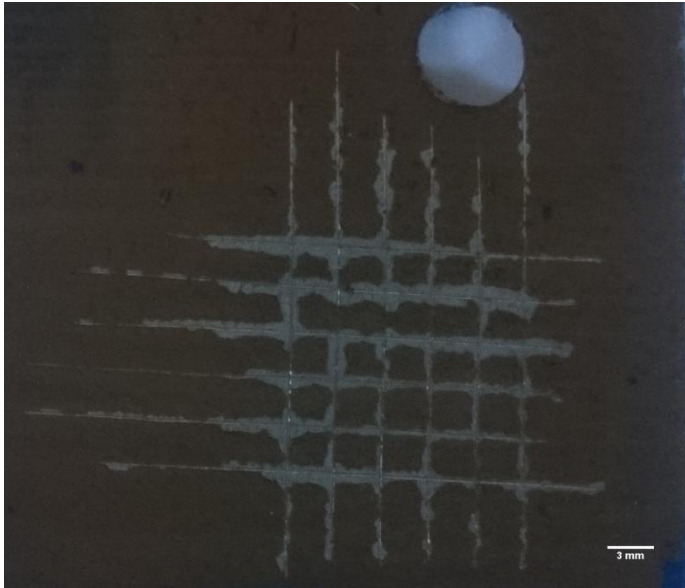
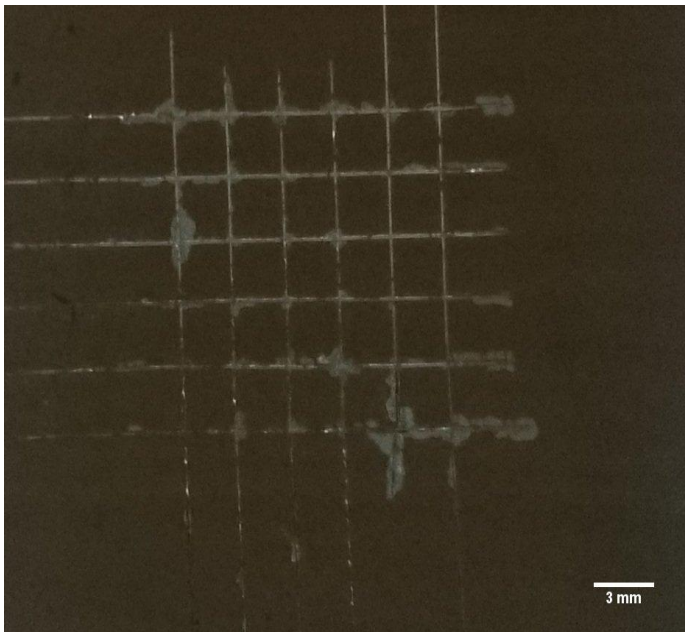
U tablici 7 je su prikazane ocjene prionjivosti premaza prema normi ISO 2409 - Paints and varnishes -- Cross-cut test.

Tablica 7. Ocjena prionjivosti prema normi ISO 2409

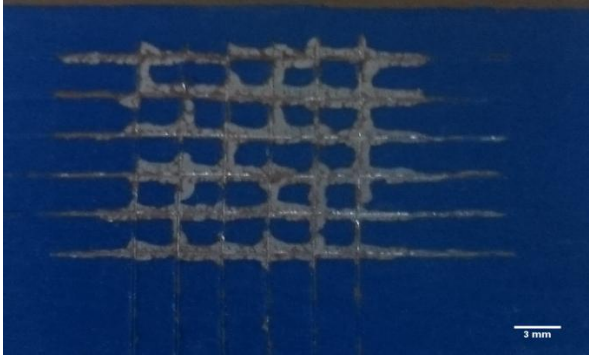
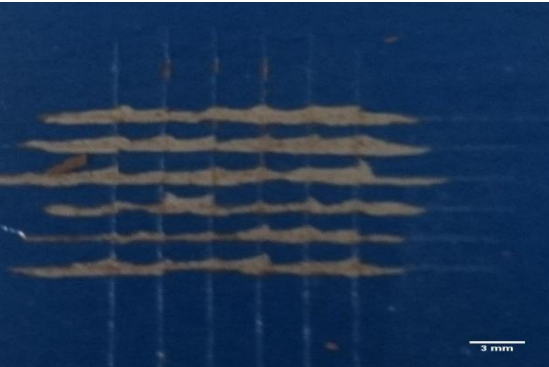
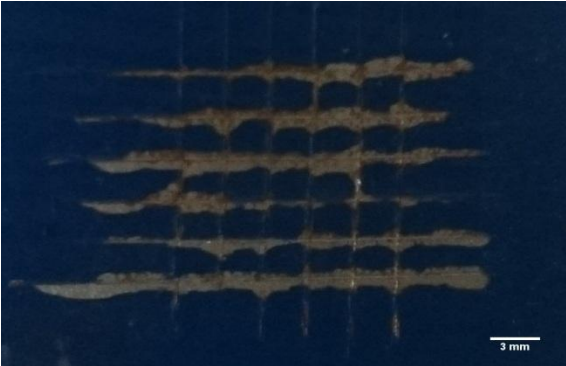
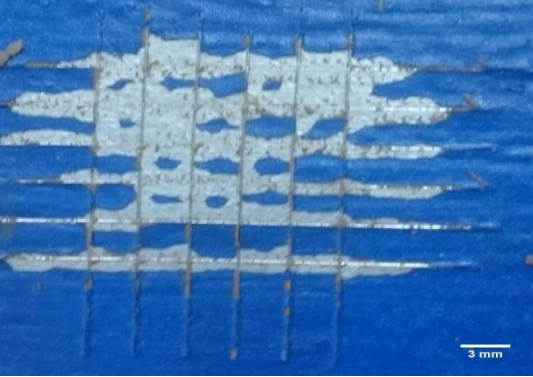
IZGLED POVRŠINE	ISO 2409	OPIS
	0	- bez ikakvog oštećenja - glatki tragovi rezanje
	1	- mali dio premaza je oljušten - < 5% površine je oštećeno
	2	- 5 do 15% mrežice je oštećeno - dio premaza je oljušten na sjecištima i rubovima mrežice
	3	- 15 do 35% mrežice je oštećeno - premaz oljušten duž rubova i unutar mrežice
	4	- 35 do 65% površine je oštećeno - premaz oljušten duž rubova cijelog reza, neki kvadratići su potpuno ljušteni
	5	- > 65% površine je oštećeno

8.3.1 Prionjivost premaza prije vlažne komore

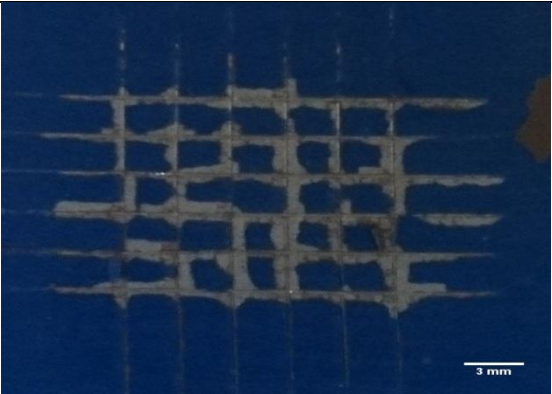
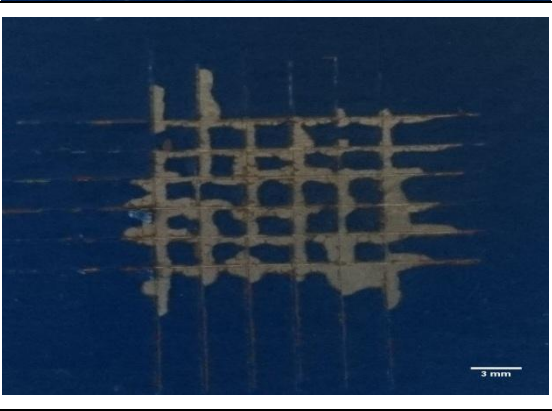
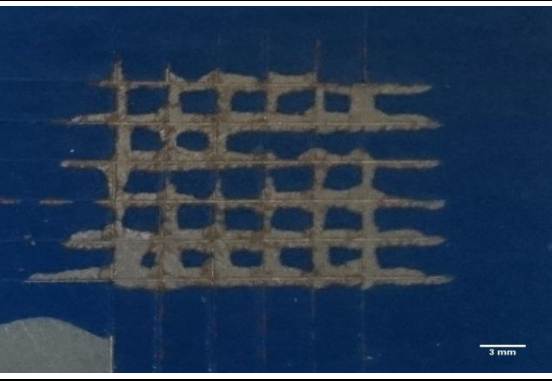
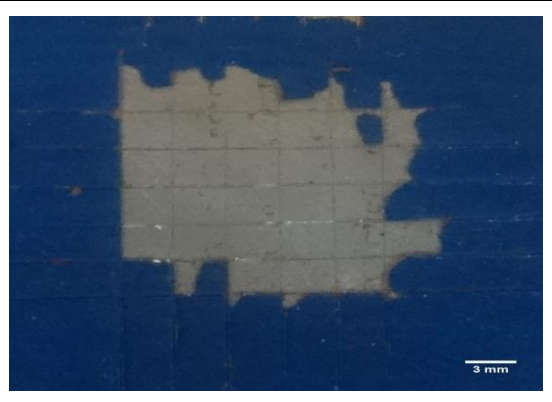
Na slikama od 21 do 23 prikazana je ocjena prionjivosti premaza prije vlažne komore.

Ispitni uzorak	Ocjena prionjivosti
	IU 1 – ocjena prionjivosti 4
	IU 2 – ocjena prionjivosti 3

Slika 21. Cross cut test temeljnog premaza prije vlažne komore

Ispitni uzorak	Ocjena prionjivosti
	<p>IU 1- ocjena prionjivosti 4</p>
	<p>IU 1- ocjena prionjivosti 4</p>
	<p>IU 1- ocjena prionjivosti 4</p>
	<p>IU 3- ocjena prionjivosti 5</p>

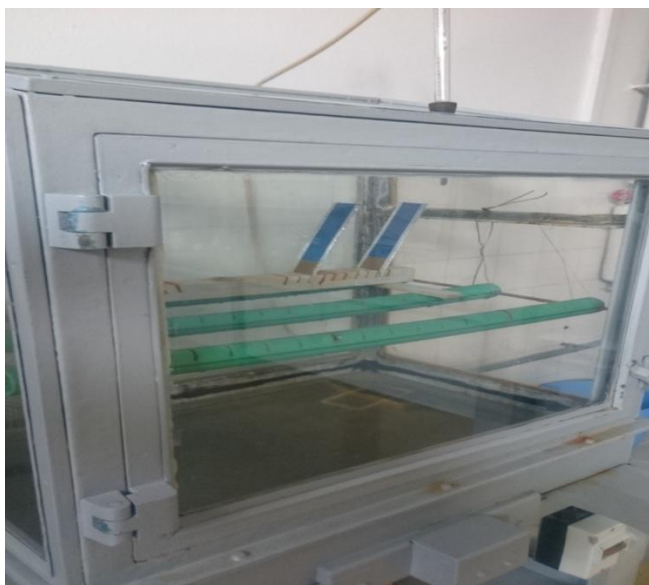
Slika 22. Prionjivost prije vlažne komore

Ispitni uzorak	Ocjena prionjivosti
	<p>IU 2- ocjena prionjivosti 4</p>
	<p>IU 2- ocjena prionjivosti 5</p>
	<p>IU 2- ocjena prionjivosti 5</p>
	<p>IU 3- ocjena prionjivosti 5</p>

Slika 23. Prionjivost prije vlažne komore

8.3.2 Prionjivost premaza nakon vlažne komore

Ispitivanje u vlažnoj komori prema normi je odrađeno u trajanju od 5 dana (120 sati). Tijekom ispitivanja odrađen je vizualni pregled uzoraka nakon 3 dana. Uzorci su nakon vlažne komore podvrgnuti cross cut testu da bi se ispitila njihove prionjivost. Na slici 24 su prikazani ispitni uzorci na početku ispitivanja u vlažnoj komori, dok je na slici 25 dan prikaz uzoraka nakon 120 sati u vlažnoj komori.

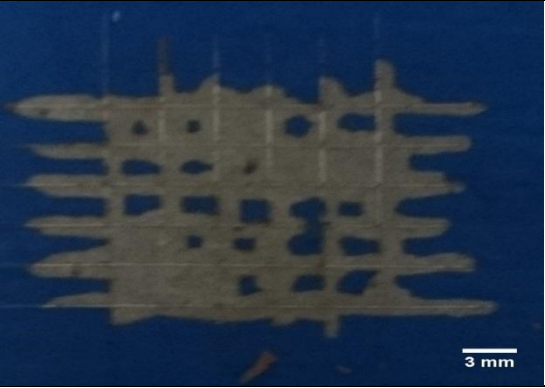

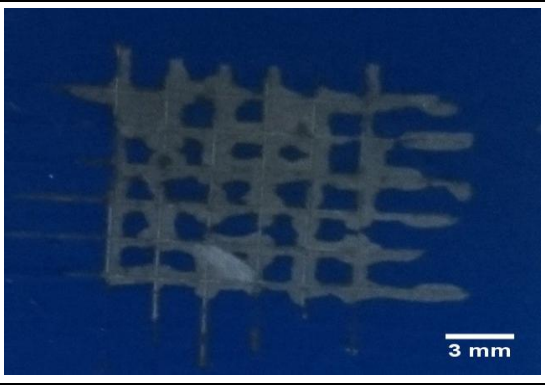
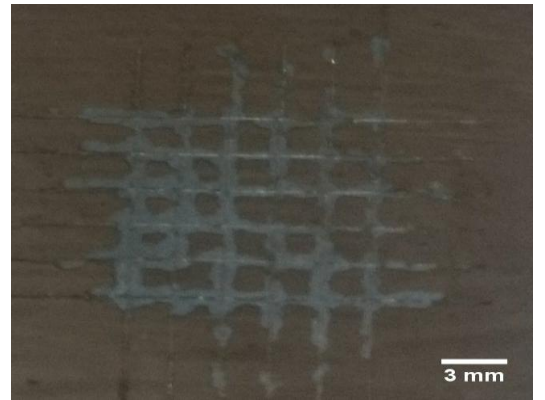


Slika 24. Ispitni uzorci u vlažnoj komori

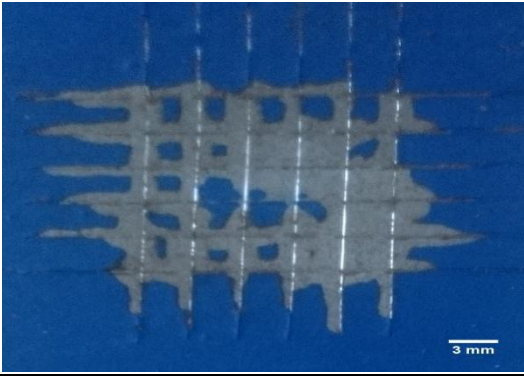
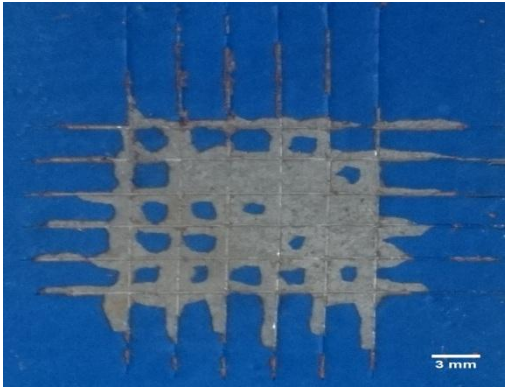
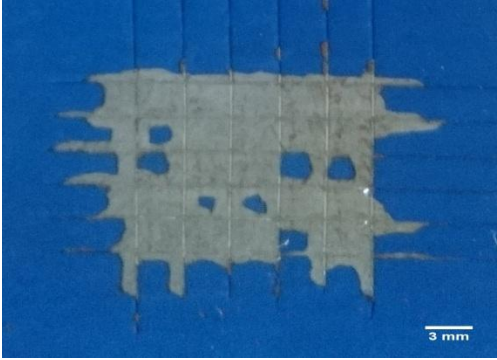



Slika 25. Ispitni uzorci nakon ispitivanja u vlažnoj komori

Kao što je vidljivo sa slike na uzorcima nema vidljivih korozivskih produkata. Na slikama 26 i 27 prikazani su cross cut testovi provedeni na uzorcima podvrgnutim vlažnoj atmosferi u trajanju od 120 sati.

Ispitni uzorak	Ocjena prionjivosti
	<p>IUVK 1- ocjena prionjivosti 5</p>
	<p>IUVK 1- ocjena prionjivosti 5</p>
	<p>IUVK 1- ocjena prionjivosti 5</p>
	<p>IUVK 1- ocjena prionjivosti 5</p>

Slika 26. Ispitni uzorak 1 nakon vlažne komore

Ispitni uzorak	Ocjena prionjivosti
	IUVK 2- ocjena prionjivosti 5
	IUVK 2- ocjena prionjivosti 5
	IUVK 2- ocjena prionjivosti 5
	IUVK 2- ocjena prionjivosti 5

Slika 27. Ispitni uzorak 2 nakon vlažne komore

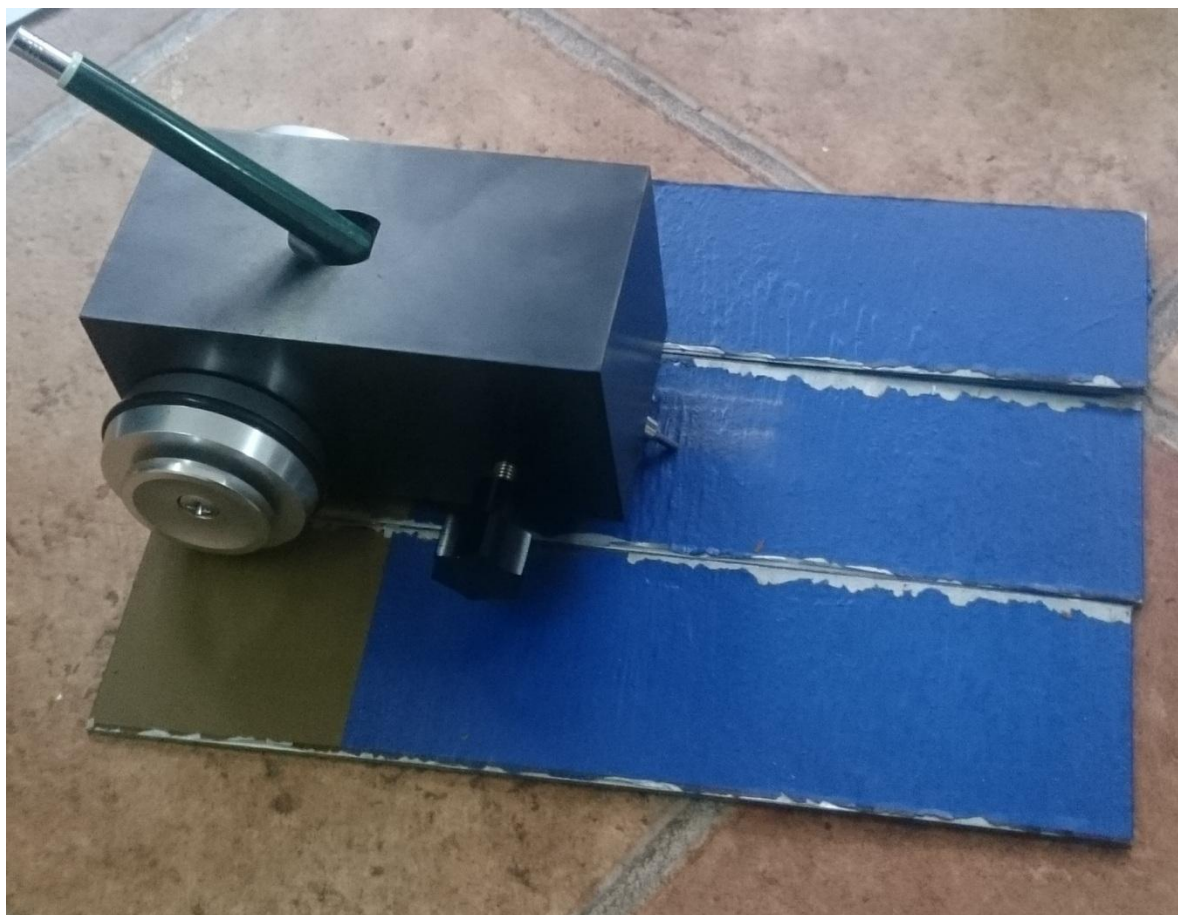
Ispitivanja prionjivosti nakon izlaganja vlažnoj atmosferi nisu zadovoljavajuća, odnosno nije postignuta zaštita od korozije.

8.4 Tvrdća premaza

Tvrdoća je ispitivana prema normi ISO 15184 – Paints and varnishers – Determination of film hardness by pencil test. U normi je opisano korištenje ispitne opreme. Test je osmišljen kao brz, jeftin način za uspoređivanje tvrdoće premaza sa tvrdoćom olovaka. Zadnja olovka koja ostavi trag bez defekata u premazu je tvrdoća premaza (slika 28).

Defekti mogu biti:

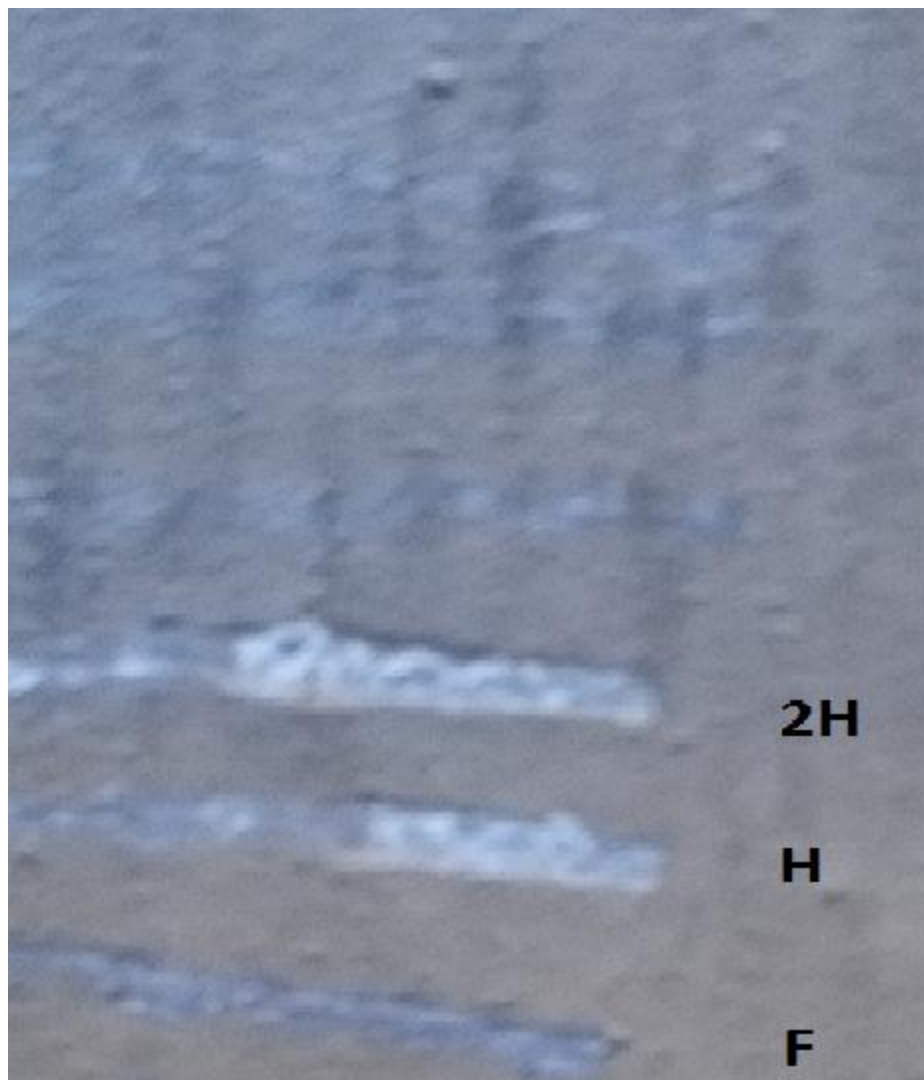
- Neprekinuta brazda na površini prevlake
- Ogrebotina ili pucanje površine prevlake
- Kombinacija nabrojanog.



Slika 28. Oprema za ispitivanje tvrdoće premaza

Ispitivanje počinje uporabom olovke najveće tvrdoće i nastavlja se prema mekšoj. Prva olovka koja ne ostavi trag na površini, označava tvrdoću prevlake. Olovke od 3B do 6B su meke, od 2B do 2H su srednje, a od 3H do 6H su tvrde (6H-5H-4H-3H-2H-H-F-HB-B-2B-3B-4B-5B-6B).

Temeljem ispitivanja tvrdoće premaza i temeljni i završni su iste tvrdoće – F srednja tvrdoća. Na slici 29 su prikazani otisci olovke za ispitivanje tvrdoće.



Slika 29. Otisci olovke za mjerenje tvrdoće

8.5 Sjaj i RAL nijansa

Mjerenje sjaja je provedeno prema normi ISO 2813-Paints and varnishers- Measurement of specular gloss of non-metallc paint films at 20°, 60° and 80°.

Uređaj je prije upotrebe umjeren pomoću mjerenja sjaja premaza na crnom tijelu. Na slici 30 je prikazan uređaj za mjerenje sjaja na ispitnom uzorku. U tablicama 8 i 9 su prikazani rezultati mjerenja dobiveni pomoću uređaja za mjerenje sjaja.



Slika 30. Uređaj za mjerenje sjaja TQC PolyGloss

Tablica 8. Rezultati dobiveni uređajem za mjerenje sjaja za završni premaz

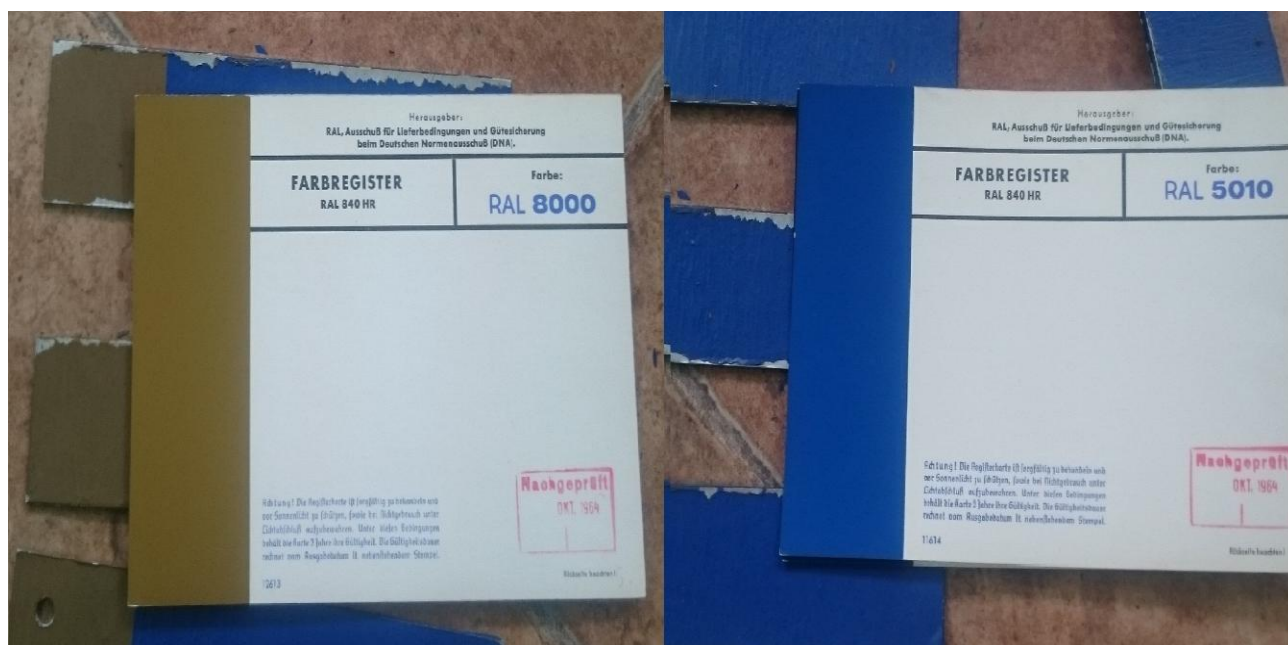
Mjerenje	1.	2.	3.
Kut upada [°]	[GU]	[GU]	[GU]
20	0,5	0,7	0,5
60	4,9	5,6	5,3
85	0,8	1,7	1,8

Tablica 9. Rezultati dobiveni uređajem za mjerenje sjaja za temeljni premaz

Mjerenje	1.	2.	3.
Kut upada [°]	[GU]	[GU]	[GU]
20	0,2	0,2	0,2
60	1	0,9	0,9
85	0,6	0,4	0,4

Dobiveni rezultati govore da su oba premaza mat.

RAL nijansa je određena pomoću dvije karte. Temeljni premaz je RAL 8000, a završni premaz je RAL 5010. Na slici 31 prikazana je RAL nijansa uzoraka.



Slika 31. RAL nijansa

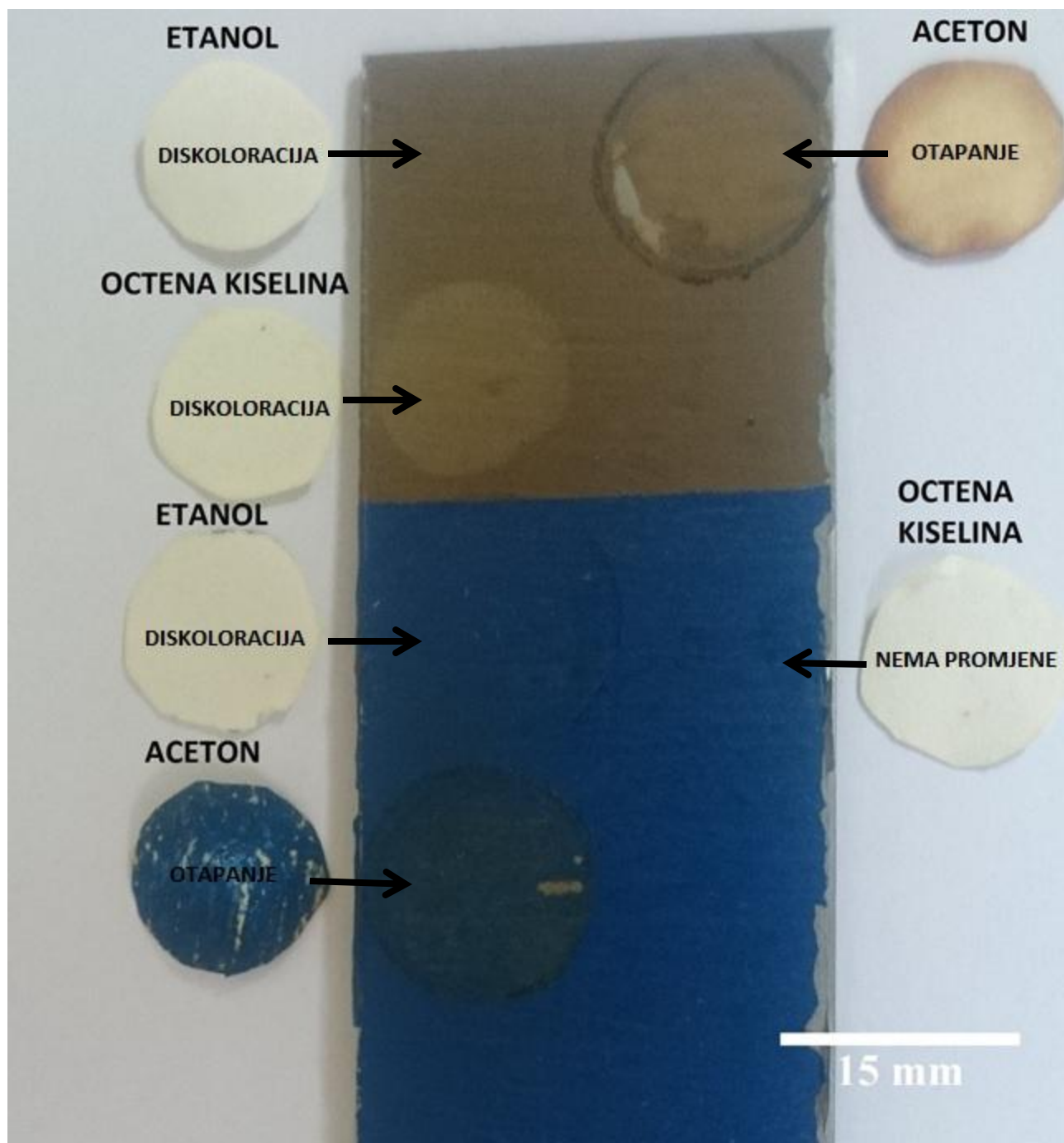
8.6 Otpornost premaza prema agresivnim otopinama

Tijekom upotrebe premazi dolaze u doticaj s različitim vrstama tekućina. Vrlo je važno da su površine premaza otporne na djelovanje tih tekućina u određenom vremenskom trajanju. Kemijska otpornost premaza određuje se u skladu s EN ISO 2812 Boje i lakovi - Određivanje otpornosti na tekućine - Dio 1: Prema tom ispitivanju premazi su izloženi različitim tekućinama određenom vremenskom razdoblju, a zatim mikroskopski ili na stereomikroskopu pregledani. Moguće promjene koje bi moglo nastati su:

- Diskoloracije
- Promjena u stupnju sjaja
- Omekšavanje
- Odvajanje od površine
- Odvajanje premaza
- Blistering.

Postupak ispitivanja se provodi tako da se namočen filter papir u tekućinu kojom se ispituje položimo na ispitivanu površinu i prekrijemo s Petrijevom zdjelicom. Nakon određenih vremenskih intervala (koje propisuje norma) uklanja se sve s površine, površinu obrišemo i isperemo s vodom [23].

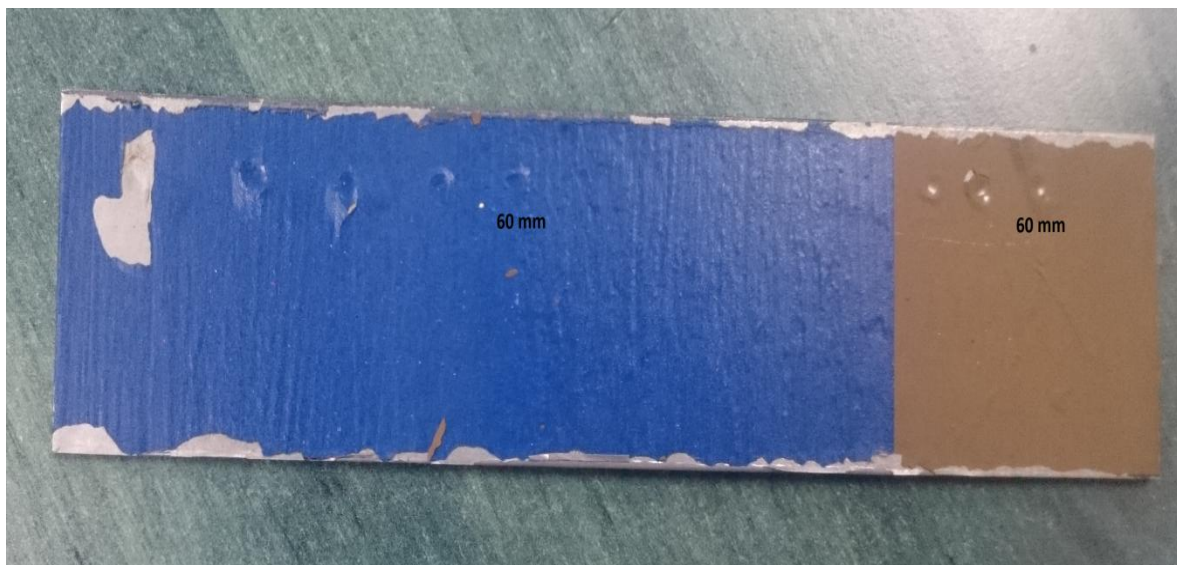
Uzorci su ispitani prema tri agresivne otopine: etanol, octena kiselina i aceton. Na slici 32 je prikazan uzorak koji je podvrgnut acetonu, etanolu i octenoj kiselini. Kao što je vidljivo sa slike 32 na aceton nije otporan ni temeljni ni završni sloj, etanol je diskolorirao temeljni i završni sloj dok je octena kiselina ostavila diskoloraciju samo na temeljnom sloju.



Slika 32. Uzorak koji je podvrgnut različitim agresivnim otopinama

8.7 Otpornost premaza na udar

Ispitivanje otpornosti premaza na udar se radi na uređaju, s utegom mase (1000±5) g koji pada na ispitnu površinu s određene visine. Ispitivanje je provedeno tako da se krenulo sa veće visine pa se spuštalo na niže, do neke visine na kojoj nema pojave pukotine u premazu. Na slici 33 je prikazan uzorak koji je ispitan na udar s utegom koji je pušten sa različitih visina.



Slika 33. Uzorak ispitan na udar

Temeljni i završni premaz imaju otpornost na udar postojanu do visine 60 mm.

8.8 Analiza rezultata eksperimentalnog dijela

Mjerenje debljine suhog filma

Debljina suhog filma na uzorcima su od 113 do 199 μm na temeljnom premazu i od 140 do 261 μm ukupno na pločama.

Sjaj i RAL nijansa

Temeljni i završni premaz spadaju u mat sjaj prema normi ISO 2813. RAL nijansa temeljnog premaza je RAL 8000 dok je RAL nijansa završnog sloja RAL 5010.

Otpornost prema agresivnim otopinama

Premazi nisu pokazali otpornost prema agresivnim otopinama – acetonu, etanolu i octenoj kiselini. Završni sloj je izdržao bez promjena octenu kiselinu u dužini ispitivanja 30 minuta.

Ispitivanje tvrdoće premaza

Ispitivanjem tvrdoće premaza dobiveno je da i temeljni i završni sloj imaju istu tvrdoću – F. Prema tome spadaju u srednje tvrde premaze od 2B do 2H.

Prionjivost premaza

Prionjivost premaza prije vlažne komore dobiva ocjenu od 3 do 5 prema normi ISO 2409, sa samo jednim uzorkom koji ima ocjenu 3. Nakon vlažne komore na uzorcima nema vidljivih korozivskih produkata i prionjivost je na svim uzorcima ocijenjena s 5 prema normi ISO 2409 odnosno došlo je do odvajanja premaza od podloge.

Otpornost na udar

Uzorci podvrgnuti ispitivanju otpornosti na udar su dali rezultat da nema puknuća u premazu ukoliko se uteg pušta sa 60 mm. Premaz nije otporan na mehanička oštećenja.

9 Zaključak

U današnje vrijeme kada se ubrzano razvijaju nove tehnologije zaštite konstrukcija od korozije zaštita premazima je najrašireniji način zaštite. Novi ekološki propisi ograničavaju sadržaj hlapljivih organskih spojeva (VOC) što dovodi do zamjene tradicionalnih premaza sa novom generacijom premaza koji sadržavaju manji sadržaj. Poliamidni premazi su kao jedan od predstavnika tradicionalnih premaza i dalje ima veliku primjenu i koristi se za veliki obujam različitih primjena.

Poliamidni premazi imaju odlična mehanička i kemijska svojstva, dobra izolacijska svojstva, dobru otpornost na udar i tvrdoću, dobru prionjivost, jedini nedostaci su im sporo umrežavanje i nemogućnost umrežavanja ispod 5 °C.

U eksperimentalnom dijelu su ispitivana svojstva poliamidnog premaza na udar, izmjerena je debljina suhog filma, ispitana je prionjivost, tvrdoća i otpornost prema agresivnim otopinama, određen je sjaj i RAL nijansa. Ispitivanja su pokazala da je prionjivost vrlo loša ocjena 4 i 5 prema normi ISO 2409 i otpornost na udar je slaba samo 60 mm.

LITERATURA

- [1] V. Alar, V. Šimunović, I. Juraga; "Autorizirana predavanja", Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2009.
- [2] <https://sr.scribd.com/doc/253767344/69138082-2-KOROZIJA-I-ZA%C5%A0TITA-MATERIJALA-ppt>, "Korozija i zaštita materijala", dostupno 05.02.2015.
- [3] Juraga I., Alar V., Stojanović I., Šimunović V.: Korozija i metode zaštite od korozije, prezentacija, FSB, 2011. eucenje.hr, dostupno 05.02.2015.
- [4] http://s1.hubimg.com/u/4531150_f520.jpg; dostupno 05.02.2015.
- [5] V. Alar: Predavanja „Površinska zaštita“ (kolegij: Toplinska obrada i površinska zaštita); FSB, Zagreb; eucenje.hr, dostupno 05.02.2015.
- [6] corrosionclinic.com, dostupno 05.02.2015.
- [7] P.R. Roberge; "Corrosion engineering – Principles and Practice", The McGraw-Hill Companies, SAD, 2008.
- [8] European federation of corrosion publications: number 9 „Microbiological degradation of materials and methods of protection“, A working party report, England, 1992.
- [9] <http://hghouston.com/portals/0/images/corrosion/DezincificationBrass.jpg>, dostupno 05.02.2015.
- [10] Živković, Dražen; Anzulović, Boris; Delić, Dražen; Utjecaj morske korozije na kugličareni sloj aluminijske slitine; "Naše more" 52(5-6)/2005; (206 – 3013); 2005
- [11] http://www.designpackaging.net/assets/images/vapour_corrosion_inhibitor.jpg, dostupno 13.02.2015.
- [12] D. Bjegović, predavanje, "Zaštita metala od korozije", grad.unizg.hr, dostupno 12.02.2015.
- [13] I. Esih, "Osnove površinske zaštite", Zagreb, FSB, 2003.
- [14] <http://www.corrscience.com/wp-content/uploads/2011/01/DSCN01201.jpg>, dostupno 12.02.2015.
- [15] S.D. Cramer, B.S. Covino Jr, "ASM HANDBOOK Volume 13A - Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection", ASM International, 2003.
- [16] I.Esih, Z.Dugi, "Tehnologija zaštite od korozije II", FSB, Zagreb, 1992.
- [17] I. Esih, "Tehnička enciklopedija", poglavlje: "Korozija metala", Jugoslavenski leksikografski zavod, 1977

- [18] Esih, I., Dugi, Z., Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1989.
- [19] N.Rački-Weihnacht, "Boje i lakovi – jučer danas sutra", Chromos boje i lakovi, Zagreb, 2004.
- [20] [www. helios-group.eu](http://www.helios-group.eu), dostupno 16.02.2015.
- [21] www.biroplast.ro, dostupno 16.02.2015.
- [22] http://www.sapagroup.com/upload/Precision%20Tubing/Products/Hycot_500x244.jpg, dostupno 16.02.2015.
- [23] V.Alar, I.Stojanović, V.Šimunović, "Mehanizmi zaštite od korozije", FSB, Zagreb, 2014.