

Vodorazrjedivi premazi s inhibitorom korozije

Milić, Ante

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:550042>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-28**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE
SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

ZAVRŠNI RAD

Ante Milić

Zagreb, 2017.

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE
SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

ZAVRŠNI RAD

Mentor:
Doc. dr. sc. Ivan Stojanović

Student:
Ante Milić

Zagreb, 2017.



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: **Ante Milić** Mat. br.: 0035193090

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **VODORAZRJEDIVI PREMAZI S INHIBITOROM KOROZIJE**

Naslov rada na engleskom jeziku: **WATERBORNE COATINGS CONTAINING CORROSION INHIBITOR**

Opis zadatka:

Većina metalnih konstrukcija je izložena atmosferskom korozivskom razaranju, pri čemu se čak ¾ metalnih konstrukcija zaštićuje organskim premazima.

Izučiti literaturu, obraditi i na prikladan način prikazati mehanizam zaštite od korozije organskim prevlakama. Posebno je potrebno obraditi suvremene ekološki prihvatljive vodorazrjedive premaze i osvrnuti se na učinak inhibitora u premazima.

U eksperimentalnom dijelu potrebno je usporedno ispitati uzorke zaštićene vodorazrjedivim premazom s inhibitorom korozije i bez inhibitora.

Pripremljene uzorke je potrebno ispitati na otpornost prema koroziji u slanoj i vlažnoj komori. Prije i nakon ubrzanih ispitivanja, potrebno je provesti ispitivanje prionjivosti. Kričički se osvrnuti na dobivene rezultate i ocijeniti učinak inhibitora korozije u premazima.

Zadatak zadan:
30. studenog 2016.

Rok predaje rada:
1. rok: 24. veljače 2017.
2. rok (izvanredni): 28. lipnja 2017.
3. rok: 22. rujna 2017.

Predviđeni datumi obrane:
1. rok: 27.2. - 03.03. 2017.
2. rok (izvanredni): 30. 06. 2017.
3. rok: 25.9. - 29. 09. 2017.

Zadatak zadao:

Doc. dr. sc. Ivan Stojanović

v.d. predsjednika Povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Branko Bauer

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

Zahvaljujem se svom mentoru doc. dr. sc. Ivanu Stojanoviću na ukazanoj pomoći, uputama i savjetima tokom izrade završnog rada.

Ante Milić

Sadržaj:

Sadržaj:	I
Popis slika:	III
Popis tablica:	V
Sažetak	VII
1 Uvod.....	1
2 Ekološki i ekonomski značaj i utjecaj korozije	2
3 Vrste korozije	3
4 Mehanizmi zaštite od korozije	4
4.1 Konstrukcijsko-tehnološke mjere.....	4
4.2 Primjena korozijski postojanih materijala.....	6
4.3 Elektrokemijska zaštita	7
4.3.1 Katodna zaštita	7
4.3.2 Anodna polarizacija metala u elektrolitu	8
4.4 Zaštita inhibitorima korozije	9
4.4.1 Anodni inhibitori	9
4.4.2 Katodni inhibitori	10
4.4.3 Mješoviti inhibitori.....	10
4.4.4 Hlapljivi inhibitori korozije, VCI (engl. <i>Volatile Corrosion Inhibitor</i>).....	10
4.5 Zaštita prevlačenjem	12
5 Zaštita organskim premazima	13
5.1 Komponente premaza.....	13
5.1.1 Vezivo	14
5.1.2 Otapalo	16
5.1.3 Pigmenti	16
5.1.4 Punila.....	17
5.1.5 Aditivi.....	17
5.2 Priprema površine	17
5.2.1 Operacije odmašćivanja	17
5.2.2 Mehaničke operacije	18
5.2.3 Kemijske operacije	18
5.3 Nanošenje premaza	19
5.4 Sušenje premaza	20
6 Inhibitori u premazima	21
7 Vodorazrjedivi premazi.....	23

8	Ekperimentalni dio.....	30
8.1	Priprema uzoraka.....	30
8.2	Mjerenje debljine suhog filma premaza	32
8.3	Ispitivanje otpornosti na udar	34
8.4	Ispitivanje tvrdoće premaza	36
8.5	Ispitivanje u slanoj komori	37
8.6	Ispitivanje u vlažnoj komori.....	40
8.7	Ispitivanje prionjivosti premaza	45
	8.7.1 Ispitivanje prionjivosti urezivanjem mrežice (Cross-cut test).....	45
	8.7.2 Ispitivanje prionjivosti vlačnom metodom (Pull-off test)	49
9	Zaključak.....	55
	Literatura:	56

Popis slika:

Slika 1: Vrste korozije [5]	3
Slika 2: Primjer utjecaja oblikovanja i montaže konstrukcije na pojavu korozije [6]	5
Slika 3: Vijčani spoj različitih materijala s izolacijskim umecima [1]	5
Slika 4: Protektorska zaštita [1]	8
Slika 5: Katodna zaštita narintom strujom [1]	8
Slika 6: Mehanizam djelovanja hlapivog inhibitora korozije [1].....	10
Slika 7: Primjer zaštite borbenog zrakoplova primjenom folije s VCI inhibitorom [1]	11
Slika 8: Peteroslojni sustav premaza [1]	13
Slika 9: Komponente premaza [1].....	14
Slika 10: Nanošenje premaza bezračnim prskanjem [13]	19
Slika 11: Učinak inhibitora [1].....	21
Slika 12: Inhibirajući učinak tradicionalnih premaza i premaza s hlapivim inhibitorom korozije [11]	22
Slika 13: Primjer primjene vodorazrjeđivih premaza [22].....	27
Slika 14: Uzorci zaštićeni premazom 395 sa (1-5) i bez VCI inhibitora (6-10)	31
Slika 15: Uzorci zaštićeni premazom 386 sa (1-5) i bez VCI inhibitora (6-10)	31
Slika 16: Uređaj QuaNix 1500	32
Slika 17: Ispitivanje otpornosti premaza na udar	34
Slika 18: Uzorci na kojima je provedeno ispitivanje otpornosti premaza na udar.....	35
Slika 19: Set za mjerenje tvrdoće premaza	36
Slika 20: Slana komora Ascott S450.....	37
Slika 21: Uzorci 1 i 2 zaštićeni premazom 395 sa VCI inhibitorom te uzorci 6 i 7 zaštićeni premazom 395 bez VCI inhibitora prije (lijevo) i poslije (desno) ispitivanja u slanoj komori	38
Slika 22: Uzorci 1 i 2 zaštićeni premazom 386 sa VCI inhibitorom te uzorci 6 i 7 zaštićeni premazom 386 bez VCI inhibitora prije (lijevo) i poslije (desno) ispitivanja u slanoj komori	38
Slika 23: Mjerenje širine zone korozije oko ureza uz pomoć povećala sa mjernom skalom...	39
Slika 24: Vlažna komora C&W, Model AB6	41
Slika 25: Zarezivanja ureza na uzorcima prije stavljanja u vlažnu komoru.....	41
Slika 26: Uzorci 3 i 4 zaštićeni premazom 395 sa VCI inhibitorom te uzorci 8 i 9 zaštićeni premazom 395 bez VCI inhibitora prije (lijevo) i poslije (desno) ispitivanja u vlažnoj komori	42
Slika 27: Uzorci 3 i 4 zaštićeni premazom 395 sa VCI inhibitorom te uzorci 8 i 9 zaštićeni premazom 395 bez VCI inhibitora prije (lijevo) i poslije (desno) ispitivanja u vlažnoj komori	42
Slika 28: Mjerenje širine zone korozije oko ureza uz pomoć povećala sa mjernom skalom...	43
Slika 29: Set za Cross-cut test	45
Slika 30: Skala za ocjenjivanje prionjivosti po normi HRN EN ISO 2409	46
Slika 31: Uzorci premazani istim premazom, 395 bez VCI inhibitora, ispitani na prionjivost Cross-cut metodom	47
Slika 32: Uzorci premazani istim premazom, 395 sa VCI inhibitorom, ispitani na prionjivost Cross-cut metodom	47
Slika 33: Uzorci premazani istim premazom, 386 sa VCI inhibitorom, ispitani na prionjivost Cross-cut metodom	47
Slika 34: Uzorci premazani istim premazom, 386 bez inhibitora, ispitani na prionjivost Cross- cut metodom.....	47
Slika 35: Čišćenje ostatka ljepila	49

Slika 36: Ispitivanje prionjivosti premaza vlačnom metodom (Pull-off) test	50
Slika 37: Uzorci zaštićeni premazom 386 sa VCI inhibitorom (lijevo) i bez VCI inhibitora (desno).....	51
Slika 38: Uzorci zaštićeni premazom 395 sa VCI inhibitorom (lijevo) i bez VCI inhibitora (desno).....	52

Popis tablica:

Tablica 1: Ocjene otpornosti na koroziju nekih nezaštićenih materijala [1].....	6
Tablica 2: Kemijska i fizikalna svojstva važnijih veziva u premazu [1]	15
Tablica 3: Svojstva premaza na bazi vode [1].....	24
Tablica 4: Kemijska otpornost vodorazrjedivih i konvencionalnih otapalnih premaza [25] ...	28
Tablica 5: Vrijednosti debljine premaza	33
Tablica 6: Rezultati ispitivanja otpornosti premaza na udar	35
Tablica 7: Tvrdće premaza po HRN EN ISO 15184:2013.....	36
Tablica 8: Rezultati ispitivanja korozije oko ureza prema normi ISO 4628-8.....	40
Tablica 9: Rezultati ispitivanja korozije oko ureza prema normi ISO 4628-8.....	44
Tablica 10: Rezultati ispitivanja prionjivosti premaza metodom urezivanja mrežice (Cross-cut).....	48
Tablica 11: Rezultati ispitivanja prionjivosti premaza vlačnom metodom (Pull-off).....	53

Sažetak

Završni rad sastoji se od teorijskog i eksperimentalnog dijela.

U teorijskom dijelu dan je pregled literature, počevši od ekoloških i ekonomskih utjecaja korozije. Slijedi pregled vrsta korozije, opis svih značajnijih mehanizama zaštite od korozije uz poseban osvrt na zaštitu organskim premazima, zaključno sa ekološki prihvatljivim vodorazrjedivim premazima.

Eksperimentalni dio rada sastoji se od ispitivanja različitih fizikalnih (debljina suhog filma premaza, tvrdoća premaza, otpornost na udar, prionjivost premaza na površinu) i kemijskih (ubrzana ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori) svojstava premaza. Ispitivanja su provedena u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

Ključne riječi: korozija, vodorazrjedivi premazi, inhibitori korozije

1 Uvod

Korozija i korozijsko inženjerstvo moderan su fenomen, međutim, postoje još od kad je čovjek otkrio rude i proizvodnju metala iz njih. Korozija je najrašireniji štetni proces koji djeluje na konstrukcijske materijale, kemijski ih troši te nastaje nova tvar uvjetovana međudjelovanjem materijala i medija [1-3].

Pokretačka sila štetnog procesa može biti kemijska, mehanička, biološka ili neka druga. Njoj je proporcionalna brzina oštećivanja, a obrnuto su joj proporcionalni fizikalni i kemijski otpori. Veličine pokretačke sile i otpora ovisne su upravo o unutarnjim (elementarni i fazni sastav konstrukcijskog materijala, prostorni raspored, veličina i oblik kristala, učestalost i vrsta defekata rešetke, zaostala mehanička naprezanja, oblik predmeta te stanje površine u pogledu onečišćenja, površinskih filmova i hrapavosti) i vanjskim (sastav medija, temperatura, tlak i druga mehanička opterećenja, relativna brzina gibanja između materijala i medija, stupanj turbulencije fluida, izloženost zračenju, električni naboj) činiteljima oštećivanja. Nepovoljna kombinacija unutarnjih i vanjskih činitelja povećavaju pokretačku silu oštećivanja i/ili su otpori pokretačkoj sili toliko mali da oštećivanje materijala postaje tehnički opasno. U tom slučaju medij i/ili okolnosti postaju agresivni, odnosno u slučaju korozije, korozivni za konstrukcijski materijal [3]. Zbog tehničke i gospodarske važnosti korozije, velik se dio površinske zaštite odnosi na kočenje i sprječavanje tog procesa pa se naziva zaštitom od korozije. Načela površinske zaštite jednostavna su, a odnose se ili na smanjenje pokretačke sile ili na povećanje otpora koroziji. U okviru ovog rada biti će detaljno opisani mehanizmi zaštite od korozije kao i organski premazi, zaključno s vodorazrjedivim premazima.

Vodorazrjedivi premazi nastaju kao odgovor na strože zakone o hlapivim organskim spojevima, a u cilju im je zamjena standardnih otapala koji svojim isparavanjem oštećuju okoliš vodom. Voda kao kemijski element i stalno prisutna tekućina u našoj okolini (80 % površine zemlje) na niti jedan način ne onečišćuje okoliš te se nameće kao racionalno rješenje. Eksperimentalni dio proveden je u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Od 4 premazane čelične ploče napravljeno je ukupno 20 uzoraka na kojima su provedena ispitivanja, a rezultati tih ispitivanja kao i opis provođenja postupka ispitivanja biti će detaljnije opisan naknadno.

2 Ekološki i ekonomski značaj i utjecaj korozije

Površinska zaštita je povezana s ekološkom problematikom na dva načina. Prvo, usporava koroziju, a time i opasnost od zagađenja ekosustava, a kako se provodi primjenom tvari koje su štetne ili čak otrovne za živa bića, površinska zaštita povećava i vjerojatnost od ozljeda, trovanja i oboljenja u postrojenjima gdje se koriste metode površinske zaštite. Pri tom se također povećava emisija spomenutih tvari u prirodne vode, zrak i tlo, što zagađuje ekosustav [3].

Gledajući sa strane ekonomskog značenja, veliki su gubici i štete uslijed korozije. Korozija smanjuje masu i upotrebnu vrijednost materijala u obliku sirovine, poluproizvoda i proizvoda. Ona skraćuje vijek trajanja industrijske i druge opreme te različitih proizvoda, poskupljuje održavanje, uzrokuje zastoje u radu, havarije i nesreće, smanjuje proizvodne kapacitete korodirane i s njom povezane opreme te pogoršava kvalitetu proizvoda. Zbog svega toga u pojedinom poduzeću, privrednoj grani ili u privredi kao cjelini nastaju golemi gubici. Oni mogu biti izravni, izazvani većim troškovima zbog ranije zamjene korodirane opreme te zbog održavanja i provođenja zaštite, ili neizravni, povezani sa smanjenjem vrijednosti proizvodnje, a time i s manjim prihodima. Zbog korozije moraju se iz tehničkih razloga rashodovati mnogo veće količine materijala od korodiranih, i to redovito u obliku gotovih konstrukcija. Za izradu tih konstrukcija bilo je potrošeno mnogo energije i radnog vremena pa je jasno da su već izravni gubici od korozije kudikamo veći od cijene korodiranoga sirovog materijala. Neizravni gubici obično premašuju izravne gubitke jer korozija na jednom stroju ili uređaju često poremećuje cijeli proizvodni proces, tj. rad mnogih strojeva i uređaja, i to ne samo u istom poduzeću nego i u drugim, tehnološki povezanim, poduzećima. Osobito velike gubitke u proizvodnji uzrokuju zastoji i havarije korodirane opreme. Ekonomsko značenje korozije raste s industrijalizacijom i mehanizacijom privrede. Naime, količina ugrađenoga konstrukcijskog materijala stalno se povećava, a istodobno se pogoršavaju korozijski uvjeti kojima je taj materijal izložen jer se zbog razvoja tehnologije sve češće primjenjuju visoke temperature, tlakovi i naprezanja, velike brzine gibanja i agresivne kemikalije. Osim toga, atmosfera, voda i tlo zagađivanjem postaju sve agresivniji [4].

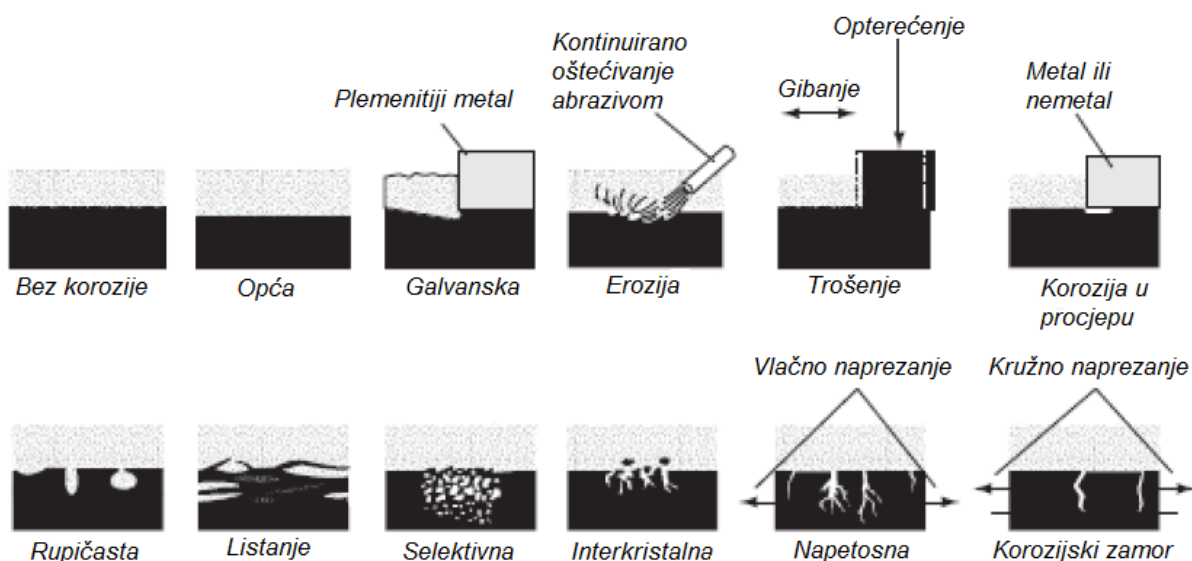
3 Vrste korozije

Koroziju možemo klasificirati prema mehanizmu procesa, mediju u kojem se nalazi, vrsti postrojenja i geometriji korozijskog razaranja.

Temeljna je ona prema mehanizmu procesa i mediju u kojem se nalazi, pa tako imamo kemijsku i elektrokemijsku koroziju [1].

Posebnim se vrstama korozije smatraju procesi koji se odvijaju uz istodobno ili uzastopno djelovanje nekemijskih utjecaja. To su: napetosna korozija, korozijski umor, erozijska korozija i udarni napad, kavitacijska, tarna, biološka korozija, fotokemijska degradacija nemetala te korozija uslijed lutajućih struja. Kako unutarnji i vanjski činitelji korozije variraju lokalno i vremenski, dolazi do različite brzine korozije na određenim mjestima površine materijala, kao i promjene navedene brzine korozije s vremenom.

Na tome se zasniva geometrijska klasifikacija prema obliku korozije te klasifikacija po tijeku procesa. Tako imamo opću, koja zahvaća čitavu izloženu površinu materijala, lokalnu, koja zahvaća dio izložene površine, a može biti rupičasta ili jamičasta, interkristalnu koroziju, koja nastaje uzduž granica kristalita i napreduje u unutrašnjost materijala, a na površini je često nevidljiva te selektivnu, koja različitom brzinom napada pojedine faze, a sama može biti opća ili lokalna [3]. Na slici 1 prikazani su neki pojava oblici korozije.



Slika 1: Vrste korozije [5]

4 Mehanizmi zaštite od korozije

Metodama zaštite od korozije obično se istodobno koče ili sprječavaju pojave različitih vrsta i oblika korozijskih razaranja, a temelje se na primjeni dvaju načela, i to:

- Smanjenju ili poništenju pokretačke sile, tj. uzroka oštećivanja.
- Povećanju otpora koji se opiru djelovanju te pokretačke sile.

Ova se dva načela mogu tehnički iskoristiti na sljedeća tri načina [1, 3]:

- Promjenom unutarnjih čimbenika oštećivanja, tj. obilježja konstrukcijskog materijala.
- Promjenom vanjskih čimbenika oštećivanja, tj. obilježja medija i fizikalnih okolnosti (temperature, naprezanja, brzine gibanja, električnog potencijala itd.).
- Odvajanjem konstrukcijskog materijala od medija (nanošenjem prevlaka) koji nastaje spontano ili se namjerno nanosi.

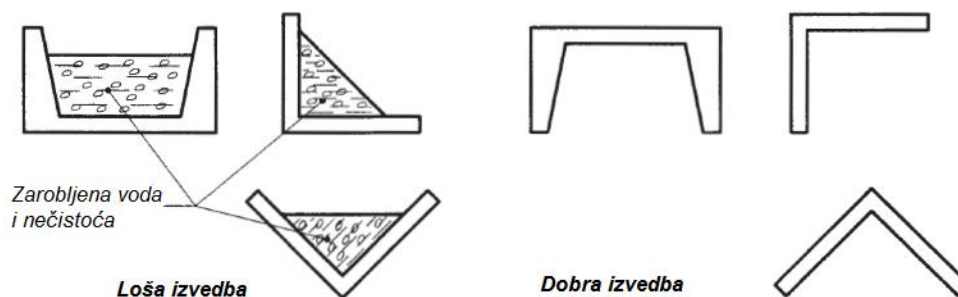
Osnovne metode zaštite od korozije su [1]:

- Konstrukcijsko-tehnološke mjere.
- Primjena materijala koji su korozijski postojani.
- Elektrokemijska zaštita.
- Zaštita inhibitorima korozije.
- Zaštita prevlačenjem.

U ovom radu najviše će pažnje biti posvećeno zaštiti prevlačenjem, točnije, zaštiti vodorazrjedivim premazima, iako će u nastavku biti dan osvrt i na ostale osnovne metode zaštite od korozije.

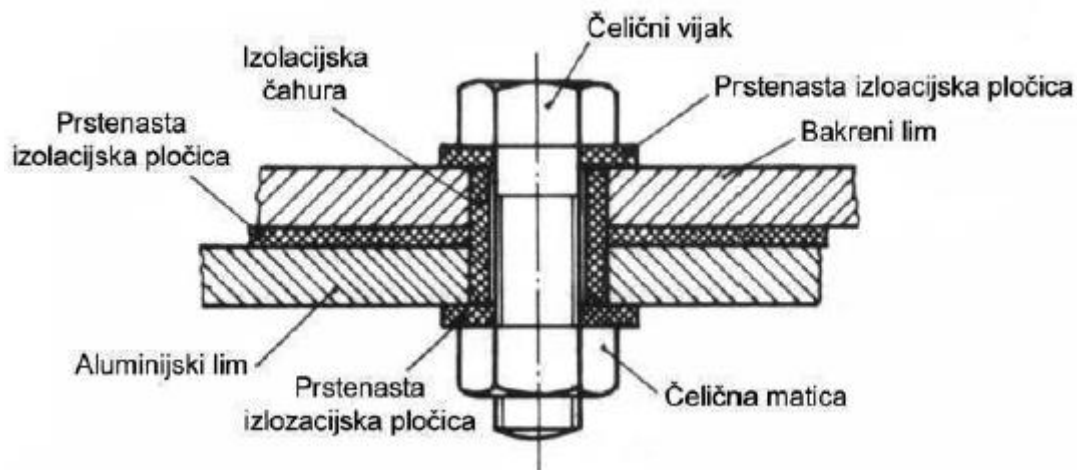
4.1 Konstrukcijsko-tehnološke mjere

Često je korozijske procese moguće spriječiti i prije same upotrebe i eksploatacije određenog predmeta, stroja ili strojnog dijela, konstruiranjem, odnosno pravilnim oblikovanjem i izborom odgovarajuće tehnologije izrade. O oblikovanju ovisi vrsta, oblik i intenzivnost te tok korozije, što utječe na funkcionalnost, estetski dojam, cijenu i trajnost proizvoda. S korozijskog je gledišta potrebno birati onaj tehnološki proces izrade koji daje proizvode što homogenije strukture i teksture, sa što manje zaostalih napetosti i što glađom površinom. Tijekom procesa konstruiranja, važan je zajednički rad više stručnih ljudi, konstruktora, tehnologa i stručnjaka za koroziju. Također, neke smjernice kod pravilnog konstruiranja i tehnologije oblikovanja su već poznate, pa bi ih se trebalo pridržavati. U pravilu, ispravno izvedeni zavareni spojevi uvijek imaju prednost pred vijčanim ili zakovičnim spojevima zbog nemogućnosti nakupljanja elektrolita u procjepima. Općenito, ako je to moguće, bitno je izbjegavati konstruktorska rješenja koja bi omogućavala zadržavanje vode [1]. Primjeri dobre i loše izvedbe prikazani su na slici 2.



Slika 2: Primjer utjecaja oblikovanja i montaže konstrukcije na pojavu korozije [6]

Kod pojedinih komponenti i dijelova za koje se očekuje da će korodirati treba osigurati mogućnost njihove brze i jednostavne zamjene. Kad je riječ o odabiru materijala za izradu neke konstrukcije, najčešće se govori o pojavi galvanske korozije koja nastaje zbog dodira dvaju različitih metala i prisutnosti elektrolita. U tom slučaju je potrebno koristiti materijale koji su u vidu rizika pojave galvanske korozije nerizični. To znači da ti materijali imaju približno isti korozijski potencijal za medij kojem su izloženi. Primjer zaštite od galvanske korozije prikazan je na sljedećoj slici 3.



Slika 3: Vijčani spoj različitih materijala s izolacijskim umecima [1]

4.2 Primjena korozijski postojanih materijala

Prije samog konstruiranja potrebno je izabrati optimalni konstrukcijski materijal. Uz ostale ekonomske i tehničke kriterije, vrlo je važno fokusirati se na korozijsko ponašanje određenog materijala. Danas se sve više za izradu konstrukcije, njezina djela ili opreme, a koju je teško održavati i štiti, odlučuje za primjenu korozijski postojanih materijala. Korozijski je postojaniji onaj materijal na kojemu u jednakim vanjskim uvjetima dolazi do manje intenzivnog razaranja na površini ili do neželjenih promjena mikrostrukture. Relativna otpornost na koroziju nekih materijala pri eksploataciji nalazi se u tablici 1.

Tablica 1: Ocjene otpornosti na koroziju nekih nezaštićenih materijala [1]

Vrsta materijala	Industrijska atmosfera	Slatka voda	Morska voda	H ₂ SO ₄ (5-15%)	Lužina (8%)
Niskouglični čelik	1	1	1	1	5
Galvanizirani čelik	4	2	4	1	1
Sivi lijev	4	1	1	1	4
Čelik s 4...6% Cr	3	3	3	1	4
18% Cr i 8% Ni nehrđajući čelik	5	5	4	2	5
18% Cr i 35% Ni nehrđajući čelik	5	5	4	4	4
"monel" (70% Ni i 30% Cu)	4	5	5	4	5
Nikal	4	5	5	4	5
Bakar	4	4	4	3	3
Mjed (85% Cu i 15% Zn)	4	3	4	3	1
Al-bronca	4	4	4	3	3
Novo srebro (65% Cu, 18% Ni, 17% Zn)	4	4	4	4	4
Aluminij	4	2	1	3	1
Al-Cu legura	3	1	1	2	1

Ocjene: 1 = slaba – brzo razaranje; 2 = osrednja – privremena upotreba; 3 = dobra - umjereno korištenje; 4 = vrlo dobra – pouzdano korištenje; 5 = izvrsna – neograničeno korištenje

Kod čelika, da bi se osigurala njegova korozijska postojanost, moraju istovremeno biti ispunjena dva uvjeta. Prvi uvjet je minimalnih 12 % kroma u čvrstoj otopini, a drugi je monofazna mikrostruktura. Čest je slučaj da se neki materijali koji nisu upotrebljivi zbog nepovoljnih mehaničkih ili drugih svojstava, ili zbog visoke cijene, koriste samo zbog svoje otpornosti na koroziju. Jedan od takvih materijala je svakako nehrđajući feritni čelik koji se primjenjuje u slučajevima gdje je otpornost na koroziju važnija od mehaničkih svojstava. Zbog sve strožih zahtjeva za kvalitetu te za pouzdanost i trajnost dijelova, sklopova i postrojenja, odabir materijala je sve složeniji i odgovorniji zadatak konstruktora i tehnologa [1, 8].

4.3 Elektrokemijska zaštita

Temelj elektrokemijskih metoda zaštite je održavanje metala u pasivnom ili imunom stanju. Po Pourbauxovom dijagramu, postoji i treće, aktivno stanje, tj. postoji pokretačka sila za nastanak korozije.

Ovisno o načinu polarizacije, elektrokemijska zaštita može biti katodna i anodna. Za razliku od katodne zaštite, gdje se snižavanjem potencijala metal prevodi u imuno stanje, kod anodne zaštite potencijal metala se povisuje kako bi se doveo u pasivno stanje kada korozijski produkti tvore barijeru i djeluju zaštitno prema mediju u kojem se konstrukcija nalazi [1].

4.3.1 Katodna zaštita

Katodna zaštita je postupak koji se temelji na privođenju elektrona metalu, bilo iz negativnog pola izvora istosmjernog struje (zaštita narinutom strujom), ili iz neplemenitijeg metala (tzv. protektora, protektorska zaštita, zaštita žrtvovanom anodom), sve dok potencijal objekta ne padne niže od zaštitne vrijednosti jednake ravnotežnu potencijalu anode korozijskog članka. Time nestaje afinitet za koroziju, tj. metal postaje imun [1, 3].

Uz zaštitu premazima, katodna je zaštita najčešća metoda zaštite od korozije ukopanih i uronjenih konstrukcija. Najbolje rezultate daje u kombinaciji sa sustavima premaza u kojima zaštitni sloj prevlake odvaja materijal od okoline, a katodna zaštita mijenja vanjske čimbenike oštećivanja materijala (obilježja okoline) smanjenjem pokretačke sile korozijskih procesa.

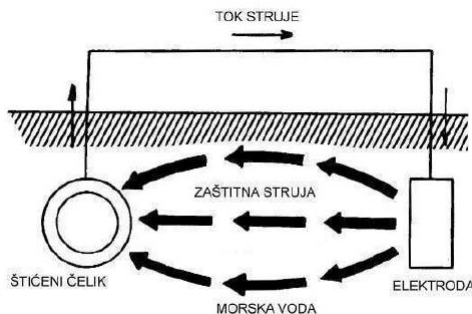
Izbor katodne zaštite ovisi o svakom konkretnom slučaju:

- kod stacionarnih objekata primjenjuje se zaštita s vanjskim izvorom
- protektori se upotrebljavaju na pokretnim objektima i na mjestima gdje prijete opasnost da iskra izazove požar ili eksploziju.

Katodna zaštita obično se koristi kao sekundarni zaštitni sustav koji počinje djelovati nakon oštećenja primarnog [1, 8].

4.3.1.1 Protektorska zaštita

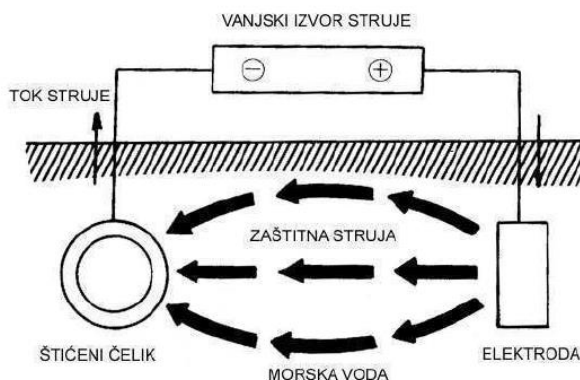
Protektorska zaštita (slika 4) se provodi spajanjem konstrukcije s neplemenitijim metalom u galvanski članak u kojem je protektor anoda. Ona se ionizacijom otapa (korodira) dajući katione i elektrone koji odlaze na štíćenu konstrukciju. Protektori se troše, pa se iz tog razloga nazivaju i žrtvovanim anodama. Za zaštitu čeličnih konstrukcija primjenjuju se protektori od Zn, Mg, Al i njihovih legura, a za zaštitu konstrukcija od bakra i Cu- legura rabe se protektori od gotovo čistog Fe [1, 3].



Slika 4: Protektorska zaštita [1]

4.3.1.2 Katodna zaštita narinutom strujom

Pri katodnoj zaštiti narinutom strujom konstrukcija se preko regulatora/ispravljača (10-20 V) spaja na minus pol izvora struje, dok su na plus pol spojene pomoćne anode koje mogu biti trajne i potrošne. Potrošne su najčešće od konstrukcijskoga ugljičnog čelika, a trajne se izrađuju od ferosilicija, grafitu, ugljena, magnetita, nikla, olova i njegovih legura, platiniranog titana, vodljivih poliplasta itd. Bitno je naglasiti da se anode u sustavu zaštite narinutom strujom ne troše, ili se troše neznatno, za razliku od zaštite žrtvovanom anodom. Suvremeni uređaji za katodnu zaštitu narinutom strujom djeluju obično kao potenciostati koji automatski održavaju zaštitni potencijal, a istodobno sprječavaju prezaštićenost [1, 3].



Slika 5: Katodna zaštita narinutom strujom [1]

4.3.2 Anodna polarizacija metala u elektrolitu

Anodna polarizacija metala u elektrolitu, odnosno pomak njegova potencijala u pozitivnom smjeru, načelno ubrzava koroziju ionizacijom u katione jer oduzima metalu elektrone. Međutim, iznad određene vrijednosti potencijala u nekim sustavima metal/elektrolit gustoća korozijske struje opada za nekoliko redova veličine, tj. metal se pasivira, što znači da se može anodno zaštititi. Ova metoda zaštite primjenjuje se samo kod metala kod kojih postoji prijelaz u pasivno stanje, npr. čelici, nehrđajući čelici, aluminijske, kromove i titanove legure.

Anodna se reakcija ne zbiva jednostavnom ionizacijom nego tvorbom pasivnoga filma i njegovim vrlo sporim otapanjem. U mnogim se primjerima metali uz djelovanje elektrolita i kisika iz zraka samopasiviraju tako da anodna zaštita služi samo za održavanje pasivnoga stanja. Jedan od najčešćih primjera primjene anodne zaštite je zaštita čeličnog spremnika za čuvanje koncentrirane 93-99 %-tne sumporne kiseline. Anodna se zaštita zbog svojih ograničenja i skupe instalacije (potencioštata) ne upotrebljava često. Često se kombinira s emajliranjem kao sekundarna zaštita [1, 3, 8].

4.4 Zaštita inhibitorima korozije

Inhibitori korozije su kemijske tvari anorganskog ili organskog podrijetla koje u vrlo malim količinama smanjuju brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih vrijednosti (0,1 mm/god). Primjena inhibitora potvrdila se na mnogim tehničkim područjima gdje se druge zaštitne metode nisu pokazale djelotvornima. Najčešće se primjenjuju kod zaštite materijala od korozije u elektrolitima te u atmosferskim uvjetima. Veliku primjenu inhibitori su našli u skladištenju oružja i vojne opreme; njihovom se uporabom u tu svrhu postigla kvalitetnija zaštita i trenutačna spremnost takve opreme za uporabu.

Princip djelovanja inhibitora korozije temelji se na stvaranju barijere između okoline i metala, ili na smanjenju korozivnosti, odnosno promjene okoline materijala koji se štiti. Korozijsko djelovanje agresivnih komponenata u elektrolitu u praksi se vrlo često smanjuje primjenom inhibitora korozije metala. U okviru metoda zaštite od korozije inhibitori zauzimaju posebno mjesto i po specifičnosti zaštite i po raširenosti primjene. Inhibitori su, u pravilu, efektivni, ako se koriste u malim količinama.

Prema načinu djelovanja dijele se na anodne, katodne i mješovite (anodno- katodne), ovisno o tome koče li ionizaciju metala (anodnu reakciju), redukciju oksidansa (katodnu reakciju) ili oba ta procesa [1, 9, 10].

4.4.1 Anodni inhibitori

Anodni inhibitori sprječavaju ionizaciju metala. Anodni inhibitori pasivatori, tj. topljive soli oksidativnih iona anodnom pasivacijom na površini osnovnog metala stvaraju tanke oksidne slojeve. To rezultira kočenjem procesa korozije. Pri korištenju ove vrste anodnih inhibitora, potrebno je voditi računa o njihovoj količini odnosno koncentraciji, jer uz nedovoljnu koncentraciju anodnih inhibitora, ne pasivira se čitava površina metala. U tom slučaju, smanjuje se anodna, a povećava se katodna površina, te dolazi do nastanka rupičaste korozije. Kontrolom otopine nije teško izbjeći tu pojavu. Iz ovog razloga, anodni inhibitori pasivatori često se nazivaju i „opasnima“. Također, osim pasivatora, u anodne inhibitore ubrajaju se i tzv. taložni inhibitori. Oni reakcijom s ionima konstrukcijskog metala na anodi daju slojeve netopljivih korozijskih produkata [1, 3].

4.4.2 Katodni inhibitori

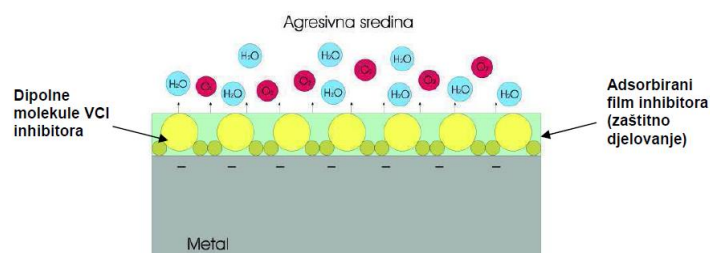
Katodni inhibitori sprječavaju ili usporavaju koroziju tako da izravno koče katodnu reakciju (reakciju vodika ili kisika) povišenjem aktivacijskog prenapona ili djeluju kao taložni inhibitori i pri tom uzrokuju taloženje netopljivih produkata na katodama. Pri dekapiranju i kiselinskom čišćenju postrojenja i uređaja često se rabe inhibitori koji povećavaju prenapon redukcije H^+ i izlučivanja vodika (npr. spojevi As, Sb, Sn, Bi, itd.). U slabo kiselim, neutralnim i lužnatim otopinama, u kojima je katodna reakcija korozijskog procesa redukcija kisika apsorbiranog iz zraka (redukcija kisika), rabe se katodni taložni inhibitori. Takvo djelovanje imaju cinkove i kalcijeve soli. Za razliku od anodnih, katodni inhibitori dodani u bilo kojoj količini smanjuju brzinu korozije i nisu opasni [1, 3].

4.4.3 Mješoviti inhibitori

Naziv mješoviti nose zbog dvostrukog (mješovitog) djelovanja, i anodnog i katodnog. Talože se na metalnoj površini, tvoreći spojeve u obliku zaštitnih monomolekulskih molekula pa se nazivaju i adsorpcijskim inhibitorima. Takvi nataloženi filmovi mogu biti hidrofilni ili hidrofobni. Za ovu vrstu inhibitora najčešće se koriste prirodni organski spojevi kao što su želatina, agar-agar, škrob, tanin, K-glukonat itd, a nešto rjeđe i derivati acetilena, soli organskih kiselina, spojevi s dušikom (amini) itd. [1, 3].

4.4.4 Hlapljivi inhibitori korozije, VCI (engl. *Volatile Corrosion Inhibitor*)

Praktična primjena hlapljivih inhibitora korozije u obliku praha poznata je još od 19. stoljeća iz Švedske, gdje su kamfor koristili za zaštitu oružja. Kasnije su korišteni prahovi organskoga i anorganskog nitrita, a danas su to uglavnom organske soli. Ova posebna skupina inhibitora koristi se za zaštitu od atmosfere korozije. To su organske tvari koje se koriste u čvrstom stanju, a imaju dovoljno visok tlak para da sublimiraju. Pogodni su za zaštitu zatvorenih prostora, kontejnera i slično. Tlak sublimacije vrlo je bitan. Ako je previsok, inhibitor će težiti izlasku iz kontejnera, a ako je prenizak, "snaga širenja inhibitora" neće biti dovoljna da osigura zaštitu inhibitorom u potrebnom radijusu. Rabe se u obliku praha ili se njihovom alkoholnom otopinom natapaju papiri, odnosno spužvaste tvari (najčešće spužvasti poliplasti). Mehanizam njihovog djelovanja temelji se na isparavanju. Molekule VCI-a putuju prema svim dijelovima metalne površine gdje se adsorbiraju. Na površini metala, kondenzirane pare VCI-a stvaraju tanki monomolekulski film koji putem ionskog djelovanja štiti metal [1, 3, 5]. Mehanizam djelovanja vidljiv je na slici 6.



Slika 6: Mehanizam djelovanja hlapivog inhibitora korozije [1]

Te molekule organskih inhibitora korozije su dipolne pa se pozitivni dio molekule veže za površinu (-), a negativni dio je okrenut prema mediju i on je hidrofoban, odnosno odbija vodu i kisik te izolira predmet od njegove okoline. Nastali film se dalje održava i nadomješta daljnjom kondenzacijom pare. VCI-i se, npr., stavljaju u zaštitne omote za skladišnu ili transportno konzerviranje metalnih predmeta. Para inhibitora se unutar takva omota otapa u filmu vlage, odnosno kondenzatu koji nastaje na površini konzerviranog predmeta i štiti predmet od korozije. Kod nekih hlapivih inhibitora, nedostatak je opadanje zaštitnih svojstava prisustvom vode. VCI-i su tržišno dostupni u različitim oblicima, tj. u tekućinama, prahu, vrećicama, tabletama i emiterima.

Svojstva VCI-a [11] :

- Visoka otpornost adsorbiranoga zaštitnog sloja na koroziju
Organski spojevi velike molekularne težine koji snažno prijanjaju uz metalne površine, stvaraju zaštitni sloj koji štiti metal od uzročnika korozije (atmosfera, H₂O, kiseline, lužine, soli, itd.). Upijajući zaštitni sloj fizički štiti metalnu površinu i sprječava dodir fluida i metala. Usto, zaštitni sloj inhibitora priječi ione da migriraju s površine metala u otopinu. Zaštitni sloj se zadržava i štiti kod niskih pH-vrijednosti.
- Dobra otpornost na temperaturu.
Svi inhibitori korozije pokazuju dobru toplinsku stabilnost pri temperaturama do 300 °C. Neki organski spojevi pri tim temperaturama neće imati dobra svojstva inhibicije, ali ih je potrebno staviti u područje visokih temperatura da bi inhibitor dospio do mjesta hlađenja i kondenziranja tijekom tehnološkog procesa i tada djelovao zaštitno.

Kod nekih hlapivih inhibitora, nedostatak je opadanje zaštitnih svojstava prisustvom vode [1, 9, 11].

Primjer primjene vidljiv je na slici 7.



Slika 7: Primjer zaštite borbenog zrakoplova primjenom folije s VCI inhibitorom [1]

4.5 Zaštita prevlačenjem

Jedna od najraširenijih metoda sprječavanja i zaštite od korozije je svakako zaštita prevlačenjem, koja funkcionira na principu stvaranja zaštitnog sloja između agresivne okoline i osnovnog materijala. Velika pažnja posvećuje se upravo ovoj vrsti zaštite od korozije zbog toga što svojstva površinskih slojeva konstrukcijskih metala često određuju njihovu vrijednost. Prevlake mogu biti anorganske (metalne ili nemetalne) i organske (nemetalne).

U ovom poglavlju biti će kratko opisane metalne i nemetalne anorganske prevlake, dok će se u sljedećem poglavlju veća pažnja pridodati organskim prevlakama, te naknadno, vodorazrjedivim premazima. Danas se u zaštiti čeličnih konstrukcija najviše primjenjuju nemetalne organske prevlake.

Iako im je primarno svojstvo zaštita od korozije, prevlake se mogu primjenjivati i za zaštitu od mehaničkog trošenja, postizanje određenih fizikalnih svojstava, popravak loših dijelova ili pak zbog estetskog dojma.

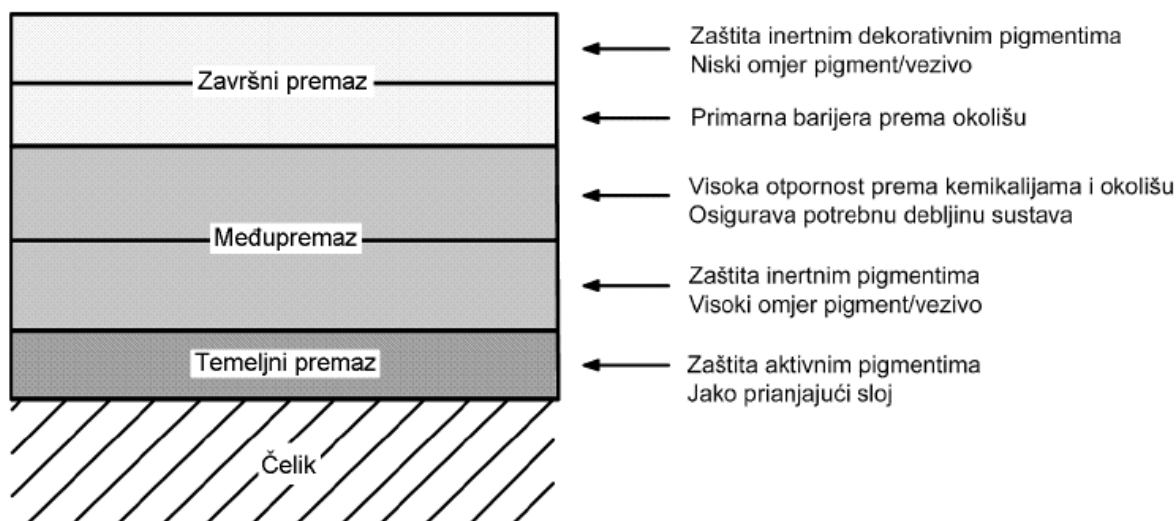
Metalne prevlake na površinu se nanose fizikalnim ili kemijskim postupcima metalizacije ili platiranja, ovisno o tome događaju li se pri prevlačenju samo fizikalne promjene ili su prevlake produkt kemijskih reakcija. Za zaštitu strojarskih konstrukcija najviše se primjenjuju postupci prevlačenja galvanizacijom, vrućim uranjanjem i prskanjem metala. Prema zaštitnim svojstvima metalne prevlake dijele se na katodne i anodne.

Nemetalne anorganske prevlake nanose se fizikalnim ili kemijskim postupcima. Fizikalnim postupkom prevlake se nanose izvana, tj. bez sudjelovanja podloge (prevlake emajla, betona). Kemijskim postupkom prevlake se najčešće oblikuju procesom u kojem sudjeluje i površina podloge (konverzijske prevlake). Površinski sloj metala se mijenja u novi sloj jednog ili više oksida koji ima bolja antikorozivna svojstva. Novonastali sloj može poslužiti kao podloga za daljnje prevlačenje. Nemetalne anorganske prevlake dijele se na oksidne, fosfatne, kromatne, itd. [1, 3, 8].

5 Zaštita organskim premazima

Organskim se prevlakama smatraju sve one koje čini kompaktna organska tvar tvorbom opne. Takvi se slojevi dobiju nanošenjem organskih premaznih sredstava (bojenjem i lakiranjem), uobičajenim podmazivanjem, plastifikacijom, gumiranjem i bitumenizacijom [3].

Organski se premazi nanose na metalne površine obično u dva ili više slojeva te tako čine sustav premaza. Temeljni premazi osiguravaju adheziju na podlogu i sprječavaju koroziju, međupremazi daju neprozirnost, povećavaju debljinu filma i poboljšavaju zaštitni učinak sustava, a završni premazi zadovoljavaju zahtjeve u vezi s nijansom boje, sjajem, lakoćom čišćenja, otporom na abraziju te štite prethodne premaze od utjecaja okoline [1]. Primjer jednog peteroslojnog sustava premaza dan je na slici 8.



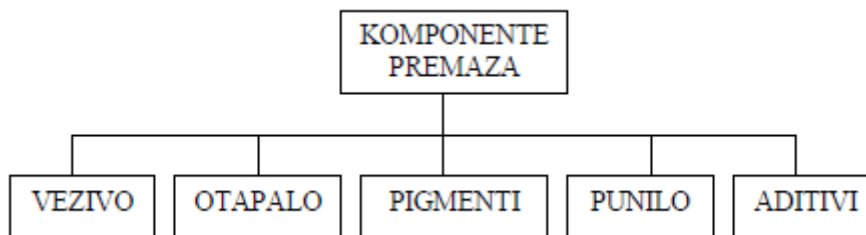
Slika 8: Peteroslojni sustav premaza [1]

Izraz boje i lakovi rabe se za premazna sredstva i za gotove prevlake nastale njihovim sušenjem. One se također nazivaju naličima ili premazima. Na osnovni materijal nanose se radi korozijske zaštite, ali i kao dodatna zaštita na metalne ili nemetalne anorganske prevlake. Boje, lakovi i slični premazi nedvojbeno štite više metalnih površina nego sve ostale metode zaštite od korozije zajedno. Relativni troškovi premazivanja neusporedivi su s troškovima zamjene korozijom oštećenih metala [1, 5].

5.1 Komponente premaza

Sva organska premazna sredstva sadržavaju vezivo koje čini opnu prevlake, i otapalo/razrjeđivač koji obično otapa vezivo, a regulira viskoznost. Osim toga, premazna sredstva mogu sadržavati netopljive praškove (pigmente i punila) koji daju nijansu i čine premaze neprozirnim, kao i različite dodatke (aditive) [1].

Komponente premaza vidljive su na slici 9.



Slika 9: Komponente premaza [1]

5.1.1 Vezivo

Kao veziva za boje i lakove služe mnoge neisparljive organske tvari u obliku viskozniha kapljevina ili smola. U određenom premaznom sredstvu često se kombiniraju različita veziva kako bi se postigla željena svojstva premaza. Valja istaknuti da se vezivo premaznog sredstva bitno razlikuje od tvari koja čini opnu prevlake ako ona nastaje kemijskim otvrdnjavanjem. O načinima i vrstama sušenja i otvrdnjavanja premaza biti će riječi naknadno. Važna su veziva na osnovi sušivih masnih ulja, poliplasta, derivata celuloze, prirodnih smola, prirodnog ili sintetičkog kaučuka i bituminoznih tvari [3].

Sušiva ulja pripadaju najstarijim vezivima. Po kemijskom sastavu su esteri glicerola i masnih (karboksilnih) kiselina. Dobivaju se iz sjemenki lana (laneno ulje) i nekih vrsta tropskog drveća (drveno, npr. tungovo ulje), a suše se, odnosno otvrdnjavaju, oksidativnom polimerizacijom djelovanjem kisika iz zraka. Zbog bržeg sušenja dodaju se manje količine katalizatora, tzv. sikativa, tj. soli Co, Mn, Pb itd. Uljni su premazi primjenjivi za metale i drvo. Žilavi su i postojani u atmosferskim uvjetima, čak i uz nagle promjene temperature i vlažnosti, ali su meki, neotporni na visoke temperature i nepostojani u mnogim kapljevinama (osobito u lužnatim otopinama i organskim otapalima) pri trajnom uranjanju. [1, 3, 12]

Nezasićene poliesterske smole nastaju sintezom nezasićenih dikarbonskih kiselina (maleinska i fumarna) s dvovalentnim alkoholima (etilglikol i propilenglikol). Kao sredstvo za umrežavanje koristi se stiren. Suše se uz dodatak parafinskog voska na zraku, UV sušenjem ili s aminskim ubrzivačima. Postojani su u atmosferi, u vodi, u slabo kiselim i slabo lužnatim otopinama te mnogim otapalima. Imaju dobru otpornost na mehaničko trošenje i ne mijenjaju boju prilikom izloženosti Sunčevoj svjetlosti [1, 3].

Epoksidne smole su polieteri viševalentnih alkohola i fenola koji sadržavaju etilenoksidne prstene i slobodne OH-skupine. Epoksidni premazi uobičajeno su dvokomponentni. Prva komponenta je epoksidna smola koja sadržava pigmente, a druga otvrdnjivači. Epoksidni premazi vrlo dobro prijanjaju na sve podloge, čvrsti su i glatki. Na suncu su epoksidni slojevi skloni kredanju zbog djelovanja ultraljubičastih zraka koji rastvaraju vezivo. Postojani su i u atmosferi i u vodi, kiselim i lužnatim vodenim otopinama, u tlu i u organskim otapalima, do temperature od 120 °C [1, 3].

Silikonske smole baziraju se na vrlo stabilnoj anorganskoj vezi (Si-O-Si), poznatoj kao siloksan ili polisiloksan. Glavna svojstva silikonskih veziva su vodoodbojnost, trajnost i paropropusnost. Ne mijenjaju izgled na zraku ni pod utjecajem svjetlosti te imaju dobru prionjivost.

Izvršna toplinska stabilnost svrstava silikone u nezamjenjiva veziva u termootpornim premazima, npr. za zaštitu dimnjaka, koji podnose temperaturu primjene do 600 °C [1, 3, 12]. Akrilna veziva mogu biti termoplastična i duromerna, a osnivaju se na polimerizatima akrilne kiseline, $H_2C=CHCOOH$, i njezinih derivata kao što su metakrilna kiselina, $H_2C=C(CH_3)COOH$, esteri navedenih kiselina i akrilnitril, $H_2C=CHCN$. Premazna sredstva na osnovi termoplastičnih akrilata otvrdnjuju isparavanjem otapala u slojeve dobrih mehaničkih svojstava i otpornosti na UV- svjetlo. Nisu otporni na temperature više od oko 70 °C. Postojana su u vodi i u razrijeđenim kiselinama i lužinama. Duromerni su slojevi tvrđi od termoplastičnih, ali su nešto manje postojani u kiselim i lužnatim otopinama. Akrilati čvrsto prijanjaju na metale, uključujući Zn i Al [1, 3].

Treba još spomenuti i bitumene i katranske smole. Potječu iz nafte (bitumeni), odnosno iz ugljenoga katrana (katranske smole). Suše se isparavanjem otapala. Postojani su u vodi i tlu te u slabo kiselim i slabo lužnatim otopinama. Nedostatak im je što su primjenjivi samo u uskom temperaturnom području, od -10 °C do 40 °C. Pri niskim temperaturama su krhki, a pri visokima su meki i ljepljivi. Crne su ili tamnosmeđe boje pa njihova primjena nije moguća za premaze svjetlijih nijansa. Zbog niskih cijena, primjenjuju se za zaštitu podova, krovova, silosa itd. [1, 3].

U tablici 2 prikazana su važnija kemijska i fizikalna svojstva nekih vrsta veziva.

Tablica 2: Kemijska i fizikalna svojstva važnijih veziva u premazu [1]

Vezivno sredstvo premaza	Svojstva							
	Postojanost nijanse i sjaja u atmosferijama	Mehanička postojanost	Toplinska postojanost	Otpornost na vodu	Otpornost na sol za otapanje leda (poledice)	Kemijska postojanost		
						- na kiseline	- na lužine	-na pare otapala
Alkid	±	±	-	±	-	±	-	±
Epoksidester	±	±	±	±	±	-	-	±
Uretanalkid	±	±	±	±	-	±	±	±
Poliakrilat	+	±	-	±	-	-	-	-
Polivinil	±	±	-	+	-	+	+	-
Klorkaučuk	±	±	-	+	+	+	+	-
Silikon	+	±	+	+	-	-	-	-
Silikat	±	+	+	+	+	-	-	+
2K-epoksid	-	+	±	+	+	±	+	+
2K-Poliurean	+	+	+	+	+	+	±	+
1K-Poliuretana FH	±	+	+	+	+	+	±	+
2K-Katran/Epoksid	-	+	±	+	+	+	+	-
1K-Katran/Poliuretana FH	-	+	±	+	+	+	+	-

+ visoka, ± srednja, - mala
 2K – dvokomponenta veziva, 1K – jednokomponenta veziva,
 FH – veziva koja otvrdnjavaju pomoću vlage iz zraka

5.1.2 Otapalo

Otapala su hlapivi organski spojevi u kojima se vezivo otapa, ali pri tome ne dolazi do kemijskih promjena. Upotrebljavaju se za postizanje određene viskoznosti zaštitnih sredstava tako da se ona mogu lako nanijeti na površinu materijala. Redovito je riječ o niskoviskoznim i lako hlapivim smjesama na osnovi alifatskih, aromatskih i kloriranih ugljikovodika, alkohola, ketona i estera. Iste organske kapljevine često služe i kao razrjeđivači, tvari koji se dodaju po potrebi radi snižavanja viskoznosti premaza, neposredno prije nanošenja. Kad je riječ o otapalima, važno je napomenuti da se pri hlapljenju otapala u zrak otpuštaju pare koje su štetne za zdravlje ljudi i vrlo zapaljive pa postoji opasnost od eksplozije. Zbog toga je danas tendencija, ali i EU direktiva, zamjena takvih premaza najprije premazima s većim sadržajem suhe tvari (manje otapala), a u konačnici zamjena klasičnih boja sa standardnim otapalima bojama s vodom kao otapalom. Neka od najbitnijih otapala su alifatski ugljikovodici koji dobro otapaju mineralna i masna ulja, voskove i parafin, zatim aromatski ugljikovodici koji imaju još veću sposobnost otapanja, a koriste se i kao razrjeđivači. Alkoholi (butanol, propanol, benzilni alkohol, cikloheksanol, butil glikol) kao otapala imaju odličnu sposobnost otapanja većine prirodnih i sintetskih smola, masti i ulja. Zanimljiv predstavnik alkoholnih otapala je butil glikol koji je neutralna, bezbojna tekućina vrlo blagog mirisa. Miješa se s vodom i organskim otapalima pa mu je primjena vrlo široka. Najvažniji esteri u proizvodnji boji i lakova su acetati. Imaju dovoljno visoku hlapljivost da brzo ispare iz boje, ali dovoljno nisku da spriječe kraterne, magljenje i nedostatke u razlijevanju [1, 14].

5.1.3 Pigmenti

Pigmenti su organske ili anorganske, obojene ili neobojene, netopljive čestice u obliku praha, paste ili vlakana koje su obično već u proizvodnji raspršene u premaznom sredstvu. Pigmenti se ne otapaju u vezivu. Njima se postiže neprozirnost i obojenje naliča (boje, premaza), a redovito se poboljšava i njihovo zaštitno djelovanje, otpornost na svjetlo i grijanje te mehanička svojstva. Mogu biti dekorativni, antikorozijski te pigmenti koji imaju obje funkcije. Neke vrste anorganskih pigmenata su bijeli pigmenti (titanov oksid, olovni karbonat, cinkov oksid, cinkov sulfid), pigmenti željezovog oksida, olovni i kromatni pigmenti, metalni cink, aluminijski listići, listići nehrđajućeg čelika i čađa.

Organski pigmenti su azo pigmenti (najzastupljeniji od svih organskih pigmenata zbog širokog niza boja), ftalocijanin pigmenti (odlična svjetlostalnost, intenzitet, kemijska otpornost, toplinska stabilnost i izuzetno visoka moć bojenja) te kinakridon pigmenti (postojanost na otapala završnih premaza, toplinska i kemijska otpornost te svjetlostalnost) [1, 3, 12].

5.1.4 Punila

Punila su bijele ili slabo obojene anorganske tvari netopljive u primijenjenu mediju. Jeftini pigmenti nazivaju se punilima. Dodani u premaz, poboljšavaju mehanička svojstva i mazivost. Poboljšavaju otpornost filma prema difuziji vode i agresivnih plinova. Dobivaju se ili iz prirodnih minerala ili sintetskim taloženjem iz vodenih otopina. Prema kemijskom sastavu mogu se razvrstati u sulfate, karbonate, okside i silikate [1, 3].

5.1.5 Aditivi

Aditivi su tvari koje uključene u formulaciju premaza unatoč malom udjelu imaju značajan utjecaj na svojstva. Dodaju se kako bi se spriječili nedostaci u premazima (npr. pjena, loše razlijevanje, sedimentacija), ili da daju specifična svojstva (npr. klizavost, vatrousparenje, svjetlostabilnost) koja se inače dosta teško postižu. Pri dodavanju aditiva mora se paziti na njihovu koncentraciju jer, ako je ona veća, imaju više nuspojava koje su vrlo nepoželjne. Prema nedostatku na koji djeluju dijele se na disperzante i okvašivače, reološke aditive, aditive protiv pjenjenja, aditive za poboljšanje izgleda površine, katalizatore i sušila, konzervanse, svjetlosne stabilizatore i korozijske inhibitore [1, 12].

5.2 Priprema površine

Prije samog postupka prevlačenja organskim, ali i ostalim vrstama prevlaka, površinu materijala koji se štiti potrebno je odgovarajuće pripremiti i obraditi. Priprema površine provodi se u cilju čišćenja i kondicioniranja površine konstrukcijskog materijala kako bi se postigla što čvršća prionjivost prevlake. Čišćenjem se s podloge moraju ukloniti sva labava i rahla onečišćenja, kao što su masne tvari, većina korozivskih produkata, oštećene prevlake, čađa, koks i pepeo, dok se kondicioniranjem osigurava poželjna kakvoća površine podloge, tj. tražena hrapavost, odnosno glatkoća. Vrlo je važno temeljito i dobro pripremiti površinu jer je sama priprema ključna za optimalni vijek trajanja premaza.

Najčešće se priprema površine sastoji od sljedećih operacija [3]:

- operacije odmašćivanja
- mehaničke operacije
- kemijske operacije.

5.2.1 Operacije odmašćivanja

Odmašćivanje služi uklanjanju bioloških i mineralnih masnih tvari s površine metala i neophodno je u pripremi površine za nanošenje prevlaka kako bi prevlaka dobro prijanjala na metalnu površinu. Površina se najčešće odmašćuje [1,3]:

- hlapivim organskim otapalima (npr. petrolej i benzin, trikloretilen, trifluortrikloretnan)
- razrjeđivačima organskih premaznih sredstava (npr. esteri, ketoni, alkoholi)
- lužnatim otopinama (pripremljene iz npr. hidroksida, karbonata, silikata)
- parno odmašćivanje
- ultrazvučno odmašćivanje
- odmašćivanje spaljivanjem.

5.2.2 Mehaničke operacije

Mehaničkom obradom se uklanjaju produkti korozije, stari slojevi premaza, kamenac, troska i slična onečišćenja. Spomenuti ciljevi najčešće se ostvaruju odvajanjem čestica s obrađivanih ploha trenjem s manje-više oštrobriđnim zrcima tvrdih materijala (abraziva). Najčešći su sljedeći postupci [1, 3]:

- ručno mehaničko čišćenje koje se provodi ručnim alatom, što podrazumijeva strugala, žičane četke, dljetja, čekiće, abrazive na raznim podlogama (veličina abraziva označuje se brojevima koji rastu s finoćom zrnaca, od 8 do 3000),
- strojno mehaničko čišćenje provodi se korištenjem električnih ili pneumatskih uređaja na koje se montiraju mehanički alati (četke i abrazivi na raznim podlogama),
- čišćenje vodenim mlazom temelji se na energiji udara vode o površinu obratka bez primjene abraziva, što čini tu tehniku pripreme površine jednom od ekološki prihvatljivijih rješenja. Vodeni tlak može se regulirati, pa se ova tehnika još može podijeliti na niskotlačno čišćenje, visokotlačno čišćenje, čišćenje mlazom vode pod visokim tlakom i čišćenje mlazom vode pod vrlo visokim tlakom,
- čišćenje mlazom abraziva moguće je provesti suhim ili mokrim mlazom čestica čija se kinetička energija u trenutku udara pretvara u mehanički učinak. Čestice mehanički uklanjaju rahla onečišćenja s površine i utiskuju materijal uz otvrdnjavanje. Kao abrazivi koriste se prirodne ili umjetne anorganske tvari kao što su čestice kremenog pijeska, zrnca elektrokorunda i silicija, borova te volframova karbida, sačma ugljičnog ili nehrđajućeg čelika, bijelog ili kovkastog lijeva, aluminijska, bakra, staklene kuglice, lomljeno staklo, usitnjene orahove ljuske, voćne koštice, koštice maslina, rižine ljuske, komadići poliplasta i drva. Najčešći načini čišćenja mlazom abraziva nazivaju se pjeskarenje i sačmarenje.

5.2.3 Kemijske operacije

Kemijsko čišćenje provodi se u otopinama kiselina ili lužina (dekapiranje), i služi za odstranjivanje korozivskih produkata [1].

5.3 Nanošenje premaza

Prije nanošenja boje, nakon što je na materijalu prethodno odgovarajuće pripremljena površina na koju se nanosi premaz, potrebno je i pripremiti samu boju. Boje su najčešće zapakirane u tvornici te do prve primjene redovito prođe i do nekoliko mjeseci. Pri skladištenju boja je izložena štetnim utjecajima okoline te često dolazi do sedimentacije pigmenta. Zato je važno boju dobro promiješati, a u većini slučajeva i razrijediti odgovarajućim razrjeđivačima kako bi se snizila viskoznost i olakšalo nanošenje. Razrjeđivači, odnosno otapala, imaju štetan utjecaj na okoliš pa se njihova primjena nastoji smanjiti, ili u nekim slučajevima (vodorazrjeđivi premazi) i potpuno izbaciti iz primjene. Preporuka je premaz nanositi odmah ili što prije nakon pripreme površine. Na površinu se premazi nanose četkama, lopaticama (špatulama) i valjcima, te prskanjem (zračnim i bezračnim, elektrostatičkim), uranjanjem, prelijevanjem i elektroforezom. Slika 10 u nastavku prikazuje nanošenje premaza metodom bezračnog prskanja.



Slika 10: Nanošenje premaza bezračnim prskanjem [13]

Bojanje četkama (kistovima) je zahtjevan, dugotrajan i skup proces, a primjenjuju se kod bojanja malih površina, rubova, zavara, provrta i drugih teško pristupačnih pozicija za prskanje boje kao i u prostorima gdje je otežana ventilacija te postoji opasnost od požara i eksplozije.

Površine koje se bojaju valjcima najčešće su široke i ravne, a nedostatak im je što ostavljaju tanak, porozan sloj. Bojanje valjcima mnogo je produktivnije od bojanja četkama. Prskanje ili štrcanje boja i lakova visoko je produktivan postupak. Dijeli se na prskanje komprimiranim zrakom, bezračno prskanje ili prskanje elektrostatičkim postupkom. Kod ovih postupaka važno je pravilno nanošenje koje u slučajevima neautomatiziranog nanošenja uvelike ovisi o vještini radnika. Bojanje uranjanjem i prelijevanjem karakteriziraju minimalni gubici boje. Elektroforeza je postupak kojim se bojaju metali u vodenim disperzijama ili otopinama boja i lakova u kojima postoje pozitivno ili negativno nabijene čestice polimernog veziva s pigmentima, pri čemu je voda suprotno nabijena. Pod djelovanjem istosmjernog električnog polja čestice premaza putuju prema suprotno nabijenom obratku, a voda u suprotnom smjeru. Postupak traje 1-5 minuta, a prevlake koje nastaju su prilično jednolične debljine i gotovo suhog naliča. Postupak je prikladan samo za temeljne premaze, debljine 20-35 μm [1, 3].

5.4 Sušenje premaza

Nakon što je premaz nanesen, slijedi proces sušenja. Razlikuje se fizikalno sušenje i kemijsko sušenje. Kod fizikalno sušenih boja filmovi se formiraju hlapljenjem otapala. Slijedi da je izbor otapala vrlo važan. Ovim načinom mogu se sušiti boje na bazi otapala i boje na bazi vode. Najčešće se primjenjuje za sušenje visokomolekulski termoplastičnih polimera kao što su nitroceluloza, klorkaučuk, termoplastične akrilne smole, vinilne smole i bitumeni. Kemijsko sušenje može se podijeliti na [1, 3]:

- oksidacijsko sušenje - film nastaje reakcijom kisika i veziva koja stvara konačan film. Ovoj vrsti sušenja podvrgnuta su ulja odnosno nezasićene masne kiseline kao njihov sastavni dio
- dvokomponentno sušenje - boje koje se suše na ovakav način sastoje se od osnove (baze) i sredstva za otvrdnjavanje (komponente). Dodano sredstvo za otvrdnjavanje u kemijskoj reakciji s vezivom tvori film. Osnova i sredstvo za otvrdnjavanje zamiješaju se neposredno prije upotrebe. Vrijeme u kojem je premaz ovog tipa upotrebljiv za upotrebu nakon miješanja nazivamo radno vrijeme (eng. pot life). Ovim postupkom otvrdnjuju epoksidi, PUR epoksi smole, PUR akrilne smole, PUR polieteri, eposki-akrili, epoksi-vinili
- druge polimerizirajuće reakcije - film nastaje reakcijom veziva s vlagom u zraku (jednokomponentni poliuretan i etil cinksilikat), reakcijom s ugljičnim dioksidom u zraku (alkalni cinksilikat) ili polimerizacijom pri povišenim temperaturama u trajanju od nekoliko sati pri 200 °C.

Treba napomenuti da se u praksi sušenje boja i lakova (osim kod fizikalnog sušenja) ne događa samo jednom metodom. I kod otapalnih i kod vodenih sustava, koji suše pri povišenoj temperaturi, fizikalno sušenje (isparavanje otapala) uvijek prethodi kemijskom [1, 3].

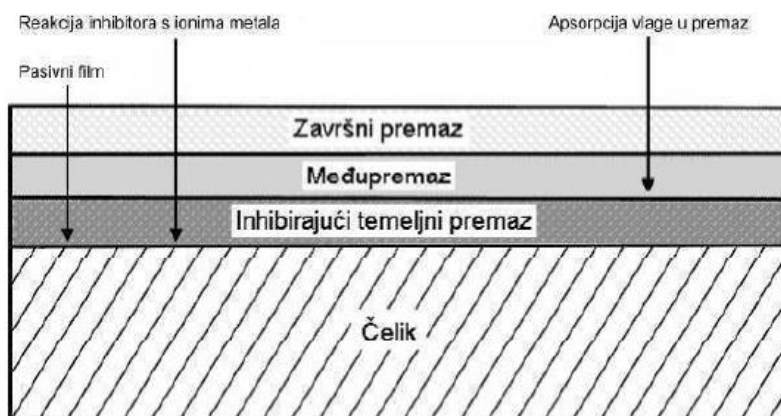
6 Inhibitori u premazima

Inhibitori korozije dodaju se u temeljne zaštitne premaze kako bi spriječili iniciranje korozijskih procesa sprječavajući ionizaciju metala. Primjena inhibitora danas se posebno ističe u vodorazrjedivim premazima. Primjena vode kao otapala u boji može prouzročiti koroziju metalne površine. Inhibitori korozije štite površinu sve dok voda pri sušenju ne ispari iz premaza [1].

Kod zaštite od korozije prevlačenjem, korozija se sprječava formiranjem barijere – prevlake između konstrukcije koja se štiti i agresivnog medija. Zaštitno djelovanje ovisi o vrsti prevlake, debljini prevlake, stupnju homogenosti prevlake te čvrstoći prianjanja. Antikorozijsko djelovanje boje se ostvaruje na nekoliko načina [11]:

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

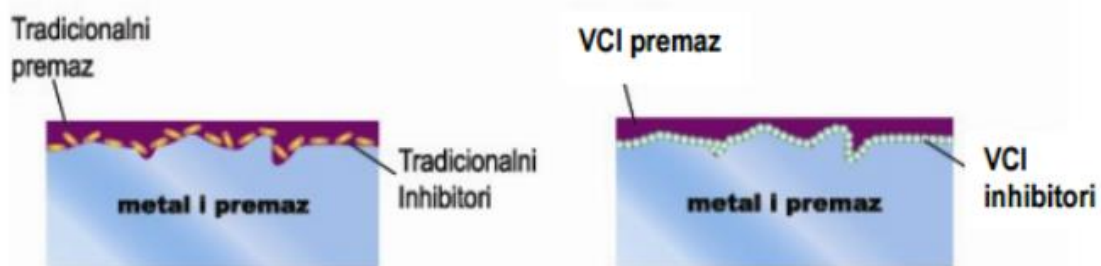
Učinak inhibitora postiže se primjenom temeljnih premaza s inhibitorским pigmentima koji koče ionizaciju metala pasiviranjem površine, tvorbom netopljivih slojeva korozijskih produkata te neutralizacijom kiselih tvari iz okoline. Kao inhibitori korozije metala u temeljnim premazima djeluju ili sami pigmenti ili produkti njihovih reakcija sa sastojcima veziva [1, 11]. Na slici 11 prikazan je učinak inhibitora u premazu.



Slika 11: Učinak inhibitora [1]

Standardni premazi koji se primjenjuju direktno na površinu metala koriste uobičajene inhibitorske pigmente kao što su cink (Zn), aluminij (Al), cink-oksidi (ZnO), modificirani ZnO te ostali metalni oksidi i hidroksidi. Korištenje inhibitorskih pigmenta ima nekoliko nedostataka. Neki pigmenti sadrže metale koji su otrovni. Neki od tih metala, uključujući i Zn imaju visoku gustoću. Istraživanja pokazuju da se upotrebom VCI inhibitora takvi nedostaci eliminiraju. Kod ovakvih premaza, vrlo je izražena korozivna zaštita. Molekule VCI-a migriraju po premazu do nezaštićenih dijelova, tako da oštećena područja vrlo malo korodiraju. Iako imaju dobra svojstva, ovakvi premazi još uvijek nisu u širokoj upotrebi. Neki od razloga su što nemaju izraženu tvrdoću, mekani su, masni, lako se oštećuju i skidaju [14].

Primjena hlapivih inhibitora u premazu osigurava dugoročno djelovanje premaza. Posebno je važna primjena takvih premaza kod površina koje je teško odgovarajuće pripremiti jer monomolekularni film ne prekriva jednoliko sve površinske hrapavosti. Primjenom hlapivih inhibitora korozije u premazu uklanjaju se praznine koje se pojavljuju kod tradicionalnih premaza i postiže cjeloviti inhibirajući film koji štiti metale od korozije. Prikaz zaštitnog djelovanja inhibirajućeg učinka tradicionalnih premaza i premaza s hlapivim inhibitorima korozije vidljiv je na slici 12.



Slika 12: Inhibirajući učinak tradicionalnih premaza i premaza s hlapivim inhibitorom korozije [11]

Neka istraživanja pokazuju da kombiniranje hlapivih inhibitora korozije (VCI inhibitora) s neotrovnim metalnim inhibitorima značajno poboljšavaju dugotrajnu korozivnu zaštitu akrilnih vodorazredljivih premaza koji se nanose direktno na metal. Kombinacija ovih inhibitora osigurava sinergijsku višeslojnu korozivnu zaštitu putem pasivacije, deionizacije i stvaranja filma. Sinergizam je pojava povećanja stupnja inhibicije (usporenja brzine korozije) miješanjem inhibitora [3, 15].

7 Vodorazrjedivi premazi

Uobičajeni premazi sastoje se od veziva, pigmenata i aditiva dispergiranih u odgovarajućem otapalu. Formiranje filma i isparavanje otapala kreće neposredno nakon nanošenja premaza. Potpuno isparavanje otapala je uvjet za potpuno sušenje premaza. Kako bilo, isparavanje otapala uzrokuje zdravstvene probleme ne samo kod osoba koje nanose premaze, nego i kod ostalih ljudi u okruženju. Najčešće korištena otapala su tuleni, ksileni, metiletilketoni i slični. Neke od zdravstvenih tegoba uzrokovane isparavanjem otapala su aritmija, umor, pospanost, glavobolje i bolovi i iritacija nosa, grla i očiju. Zbog utjecaja na ljudsko zdravlje, ali i strožih zakona na globalnoj razini, dolazi do razvoja premaza u kojima se ili opasna otapala zamjenju ne opasnima, ekološki prihvatljivim otapalima, na primjer vodom (vodorazrjedivi premazi), ili se u potpunosti izbacuju iz formule premaza, na primjer praškasti premazi, premazi s visokim udjelom suhe tvari i u potpunosti bezotapalni sustavi premaza. Još od početka razvoja ekološki prihvatljivih premaza, vodorazrjedivi premazi su zauzimali vodeće mjesto, a i danas su njihov razvoj i primjena daleko ispred razvoja i primjene ostalih premaza iz te skupine. Vodorazrjedivi premazi nisu zapaljivi i ne podržavaju gorenje, kako u nanešenom, suhom stanju, tako niti u tekućem stanju. Upotrebom vode kao otapala, ne samo da se sadržaj HOS (Hlapljivi organski spoj, na engleskom VOC- Volatile organic compound) smanjuje, nego se također pridodaje značaj biološkoj važnosti vode, koja je vrlo vidljiva u “Zemlji- vodenom planetu“ i važnosti vode za sve žive organizme. Iako je kod vodorazrjedivih premaza HOS značajno smanjen, on svakako nije u potpunosti uklonjen te je i dalje nužno korištenje nekih organskih otapala radi (najčešće) otapanja polimernih čestica, doduše, u vrlo malim količinama. Ti dodatci organskih otapala nazivaju se koalescentima, a iz premaza isparuju nakon vode kako bi stigli otopiti dispergirane polimerne čestice, prije nego i oni ispare i stvori se tvrdi film. Sadržaj HOS-a u vodorazrjedivim premazima određuje se isključivanjem vode iz kalkulacije, prema sljedećoj jednadžbi [16]:

$$HOS = \frac{W_s - W_w}{V_m - V_w} \quad (7.1)$$

- HOS - grami HOS-a po litri premaza (g/L)
- W_s - težina HOS-a u gramima
- W_w - težina vode u gramima
- V_m - volumen materijala u litrama
- V_w - volumen vode u litrama.

Za isparavanje vodenog otapala, odnosno vode, potrebna je veća energija nego kod standardnih organskih otapala. Isto tako, bitnu ulogu ima relativna vlažnost okoline. Ako je previsoka relativna vlažnost okoline (gornja granica je 85 %), sušenje premaza je presporo. U slučaju da nema pomicanja i cirkulacije zraka, relativna vlažnost može doseći i razinu od 100%, pa u tom slučaju voda ne isparava iz premaza te ne može doći do sušenja, odnosno stvrdnjivanja. Štoviše, pri niskim temperaturama, sposobnost preuzimanja vlage vanjskog zraka je izrazito smanjena.

Pri niskim temperaturama, ispod 10 °C, isparavanje vode je vrlo usporeno pa mnogi premazi na bazi vode nisu u stanju stvoriti tvrdi film [17].

U većini slučajeva, vodorazrjeđivi premazi sadržavaju 80 % vode uz male količine organskih otapala, uglavnom glikol-etera. Današnji vodorazrjeđivi premazi imaju istu ili čak bolju tvrdoću te kemijska i mehanička svojstva nego premazi s organskim otapalima [18].

Mnoge vrste veziva prisutne su i u izvedbi vodorazrjeđivih premaza, kao vinili, dvokomponentni akrili, epoksidi, poliesteri i ostali. Veziva za organske premaze većinom su hidrofobna i ne mogu biti direktno otopljena u vodi. Iz tog razloga, u slučaju kad se organska otapala zamjenju vodom potrebno je povećati hidrofilnost polimernog sustava ugradnjom vodotopivih grupa ili uvođenjem površinskih aktivatora, čime se dobivaju vodotopljiva (vodotopljive smole) i vodorazrjeđiva (vodene disperzije i vodene emulzije) veziva. Tablica 3 prikazuje svojstva premaza na bazi vode.

Tablica 3: Svojstva premaza na bazi vode [1]

	Vodotopivo vezivo	Vodorazrjeđivo vezivo
Molekularna masa	Relativno niska	Dosta visoka
Zamjena organskih otapala vodom (reformulacija smola)	Neutralizacijom	Ugradnjom hidrofilnih grupa na polimernu matricu Miješa se sa vodom radi hidrofilnog dijela molekule.
Reološka svojstva	Reološka anomalija prilikom razrjeđivanja „vodeni brijeg“ – ograničena tiksotropnost premaza.	Gotovo Njutnovsko ponašanje.
Koalescenti (pomoćna organska otapala)	Potrebna relativno velika količina koalescenata.	Potrebna mali dodatak koalescenata.
Sušenje	Slabo fizikalno sušenje, potrebno je umrežavanje s kisikom ili pomoću visokih temperaturama.	Zbog molekularne mase iznimno brzo fizikalno sušenje, može umrežiti sa drugim vezivima.
Pigmentiranje	Ne posjeduje visoko polarne molekule, lako dispergira pigmente, stabilna struktura.	Pigmenti se često teško dispergiraju u vezivu, može doći do uništenja veziva pri ribanju.
Sjaj	Omogućava visokosjajne premaze s lijepim izgledom filma.	Ograničenog sjaja zbog brzog umrežavanja veziva i mliječnosti disperzije.

Podjela vodorazrjeđivih premaza može se temeljiti na načinu prevođenja veziva u tekuće stanje te na osnovu veličine polimernih čestica koje sadrže.

Po načinu prevođenja veziva u tekuće stanje imamo [1, 19, 20]:

- Vodotopljive smole - vodotopljivi sustavi kod kojih su individualne molekule veziva potpuno topljive u vodi. Ove vrste vodorazrjeđivih premaza proizvedene su u organskom otapalu, koalescentu (pomoćnom organskom otapalu), najčešće u alkoholu, glikol- eteru i drugim otapalima koji su topljivi u vodi, postupcima polimerizacije ili polikondenzacije. Reducirane su vodom kako bi se dobila disperzija veziva u vodi. Radi povećanja hidrofilnosti dodaju se najčešće funkcionalne grupe na bazi amina, koje imaju svojstvo da se dobro otapaju u vodi. Hlapivost amina vrlo je važna za premaze. Postoji li manjak amina, može doći do separacije faza u premazu.

Dodatkom većeg udjela amina poskupljuje premaz i povećava se HOS. Najčešća veziva korištena kod ovog tipa vodorazrjeđivog premaza su alkidi, poliesteri, poliakrilati, epoksidi i epoksi-esteri. Ove boje karakteriziraju visok sjaj, dobra korozijska postojanost, dobre pigmentacija i stabilnost.

- Vodene disperzije - vodorazrjeđivi sustavi sastavljeni od disperzija krutih, netopljivih polimernih čestica u vodi. Da bi se izbjeglo nakupljanje polimernih čestica u veće nakupine preporuča se mehaničko miješanje boje. Polimerne čestice proizvedene su emulzijskom polimerizacijom najčešće poliakrilatnog veziva. Dodatak koalescenata (obično manje od 5 % mase) olakšava stapanje polimernih čestica. Isparavanjem vode, koncentracija koalescenta je sve veća te postaje dovoljna da otapa čestice veziva. Voda u procesu sušenja isparava prije koalescenata. Površinski aktivatori omogućuju disperziju polimera u vodi. Najzastupljenije vodene disperzije su akrilne boje koje se široko upotrebljavaju za vanjsku i unutrašnju zaštitu. Akrilne boje su brzosušive, otporne su na lužine, imaju izvrsnu prionjivost, otporne su na UV svjetlo te posjeduju dugotrajnu i izvrsnu elastičnost i čvrstoću. Vodene disperzije koriste se za zaštitu premazima poroznih materijala.
- Vodene emulzije - vodorazrjeđivi sustavi sastavljeni od fino raspršenih polimernih čestica u vodi. Po sastavu su slične vodenim disperzijama. Glavna razlika je u veličini dispergiranih čestica - u vodenim emulzijama one su veće. Emulzijski premazi sastavljeni su od disperzija tekućih polimera proizvedenih emulzijskom polimerizacijom. Kao i kod disperzija, polimerne čestice ne tope se u vodi. Njihovim netopljenjem u vodi omogućeno je povećanje njihove molekulske mase i na taj način povećanje njihove postojanosti, bez utjecaja na viskoznost premaza. Upravo zbog tog svojstva, emulzijski premazi pokazuju najbolja mehanička svojstva, osobito čvrstoću, kemijska svojstva te najveću otpornost od svih triju grupa vodorazrjeđivih premaza. Uz to, emulzijski premazi imaju i najveću trajnost. Kao i prethodne dvije skupine, i vodenim emulzijama se dodaju koalescenti koji pospješuju topljivost odnosno spajanje veziva. Najčešće se koriste emulzije na bazi epoksidnog veziva. Od sva tri tipa premaza na bazi vode, vodene emulzije se upotrebljavaju najviše.

Podjela na osnovi veličine polimernih čestica je identična prije navedenoj podjeli, pa su tako kod potpunog topljenja veziva (vodotopljive smole) čestice manje od 0,01 μm , kod vodenih disperzija veličina čestica je u rasponu 0,01-0,1 μm , a kod vodenih emulzija veličina čestica je u rasponu 0,1-1,0 μm [21].

Ako se ove vrste premaza skladište na temperaturama ispod temperature leđišta vode (0 °C), dolazi do zaleđenja vode, odnosno premaza. Bitno je napomenuti da u svim tipovima premaza na bazi vode, a naročito kod vodenih disperzija i emulzija, ekspanzija ili širenje zaleđene vode uzrokuje koagulaciju dispergiranih čestica polimera, što nikako nije pogodno jer može uzrokovati taloženje tih koaguliranih čestica na dno posude u kojoj se nalazi premaz. Preporuča se skladištenje u zatvorenim prostorima, na temperaturama ne nižim od 10 °C.

Nanošenje vodorazrjedivih premaza ima veliku sličnost s nanošenjem boja na bazi otapala. Kako je glavni sastojak vodorazrjedivih premaza voda, pribor za nanošenje premaza (npr. pištolj za prskanje) treba biti izrađen od nehrđajućeg čelika kako bi se izbjegla korozija konstrukcijskog čelika uzrokovana vodom. Krajnja faza nanošenja svih premaza, pa tako i vodorazrjedivih, svakako je sušenje odnosno stvrdnjavanje nanesenog premaza. Isto kao i kod konvencionalnih premaza na bazi organskih otapala, proces može teći ili fizikalno, ili kemijski. Bitnu ulogu imaju koalescenti. Procesi fizikalnog i kemijskog sušenja detaljno su opisani prethodno [1, 17-21].

Prednosti i nedostaci vodorazrjedivih premaza [1]:

➤ Prednosti:

- smanjena emisija hlapivih organskih spojeva (HOS)
- mogu se rabiti konvencionalni primjenski postupci
- mogućnost primjene na različitim materijalima
- kraći međupremazni interval
- manja otrovnost i miris
- manja zapaljivost
- povećana sigurnost radnika
- lako čišćenje alata vodom
- manji troškovi zbrinjavanja opasnog otpada.

➤ Nedostaci:

- osjetljivi su na temperaturu nanošenja (minimalna temperatura aplikacije je 5 °C)
- osjetljivi na visoku vlagu (nepodobni za uronjene djelove konstrukcija)
- sklonost pjenjenju (tijekom proizvodnje i prilikom nanošenja)
- osjetljivost na slabiju pripremu površine
- ograničeno dobivanje visokosjajnih djelova površine
- smanjena korozijska otpornost prema agresivnim medijima
- manja temperaturna otpornost
- linije za proizvodnju i posude za skladištenje trebaju biti od plastike ili nehrđajućeg čelika
- viša cijena.

Danas se vodorazrjedivi premazi primjenjuju za bojenje različitih čeličnih konstrukcija, mostova, spremnika, transportnih kontejnera, automobilskih dijelova, poljoprivrednih strojeva, metalnog namještaja, raznih spremnika, željeznih vagona itd. U praksi su se istaknuli ovi primjeri vodorazrjedivih sustava premaza [1]:

- akrilni temeljni sloj + akrilni završni sloj
- cink silikatni jednoslojni sustav
- epoksi temeljni sloj + akrilni završni sloj
- cink epoksi temeljni sloj + epoksi međusloj + akrilni završni sloj.

Bitno je napomenuti i hibridne sustave. Kombinacijom temeljnih premaza na bazi otapala i pokrivnih vodorazrjedivih premaza postižu se izvanredna svojstva otpornosti na koroziju te se dobivaju bolji, postojaniji i široko primjenjivi premazni sustavi. Na slici 13 prikazan je primjer primjene vodorazrjedivih premaza.



Slika 13: Primjer primjene vodorazrjedivih premaza [22]

➤ Silanom modificirani epoksi otvrdnjivač

Velika pažnja posvećuje se epoksi otvrdnjivačima u vodorazrjedivim premazima i njihovoj disperziji. Otvrdnjivači imaju bitnu svrhu u performansama stvrdnutog epoksi filma. Silan se najčešće dodaje u premaze kao modifikator radi poboljšanja fleksibilnosti, kemijske otpornosti i temperaturne stabilnosti zaštitnog filma. Istraživanje je pokazalo da epoksi otvrdnjivač modificiran silanom uvelike povećava tvrdoću, adheziju i otpornost na vodu [26].

➤ Vodorazrjedivi fluoroelastomerni premaz

U istraživačkim uvjetima ispitan je novi vodorazrjedivi fluoroelastomerni premaz koji je u potpunosti lišen HOS-a. Fluoroelastomerni materijali imaju odlična toplinska, mehanička i antikorozivna svojstva te izvrsnu adhezivnost pa zapravo ne zahtjevaju temeljni sloj premaza. Ovakvi premazi imaju izuzetno dugo radno vrijeme te odlična adhezivna svojstva. Također, proizveden je i ispitan još jedan fluoroelastomerni premaz za stvrdnjavanje na sobnoj temperaturi. Mora biti dvokomponentan, radno vrijeme mu je nekoliko dana, te njegovo sušenje odnosno stvrdnjavanje traje od 7 do 10 dana. Vrijeme stvrdnjavanja može se ubrzati povećanjem temperature [27].

8 Eksperimentalni dio

U eksperimentalnom dijelu rada provedeno je ispitivanje debljine premaza, ispitivanje tvrdoće, ispitivanje u slanoj komori, ispitivanje u vlažnoj komori, ispitivanje prionjivosti premaza te ispitivanje otpornosti na udar. Cilj ispitivanja bio je utvrditi razlike u fizikalnim i kemijskim svojstvima vodorazrjedivih premaza sa i bez hlapljivog inhibitora korozije (VCI inhibitor). Korištene su po dvije vrste vodorazrjedivih premaza. Svaki premaz imao je varijantu sa i bez VCI inhibitora. Vodorazrjedivi premazi koji su bili korišteni su VpCI-386 (akrilni premaz) te VpCI-395 (epoksidni premaz), te njihove varijante bez VCI inhibitora, američkog proizvođača CORTEC. Sva ispitivanja provedena su u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

8.1 Priprema uzoraka

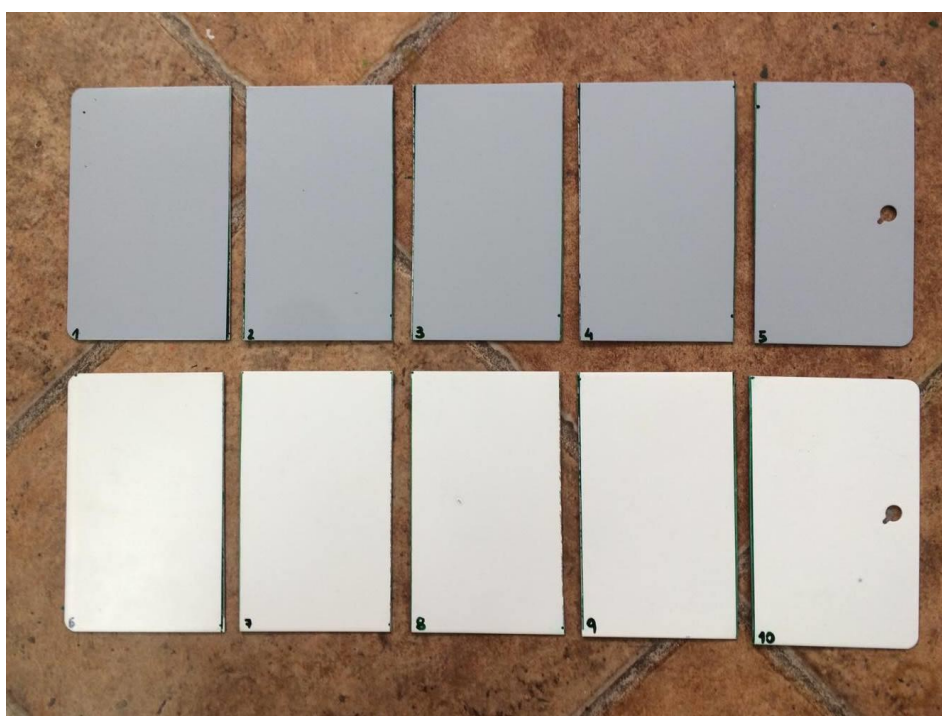
Metalna podloga od ugljičnog, nelegiranog konstrukcijskog čelika, prije nanošenja premaza bila je odmašćena te obojana metodom zračnog prskanja.

Od 4 čelične ploče dimenzija 300 mm x 100 mm, rezanjem mehaničkim škarama, dobiveno je 20 uzoraka dimenzija 60 mm x 100 mm, po 5 za svaku varijantu premaza, kako slijedi:

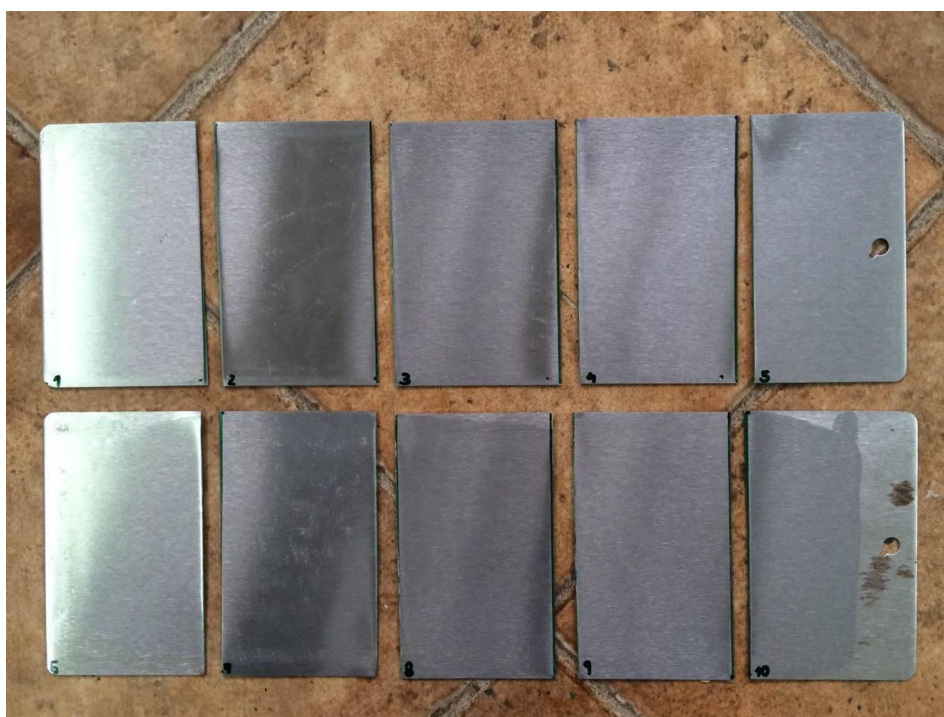
- 5 uzoraka premazanih epoksi zaštitnim premazom 395 sa VCI inhibitorom
- 5 uzoraka premazanih epoksi zaštitnim premazom 395 bez VCI inhibitora
- 5 uzoraka premazanih akrilnim zaštitnim premazom 386 sa VCI inhibitorom
- 5 uzoraka premazanih akrilnim zaštitnim premazom 386 bez VCI inhibitora.

Uzorci su označeni redom, brojevima od 1 do 10, vidljivo na slikama 14 i 15.

- uzorci premazani epoksi zaštitnim premazom 395 sa VCI inhibitorom brojevima od 1 do 5
- uzorci premazani epoksi zaštitnim premazom 395 bez VCI inhibitora brojevima od 6 do 10
- uzorci premazani akrilnim zaštitnim premazom 386 sa VCI inhibitorom brojevima od 1 do 5
- uzorci premazani akrilnim zaštitnim premazom 386 bez VCI inhibitora brojevima od 6 do 10.



Slika 14: Uzorci zaštićeni premazom 395 sa (1-5) i bez VCI inhibitora (6-10)



Slika 15: Uzorci zaštićeni premazom 386 sa (1-5) i bez VCI inhibitora (6-10)

8.2 Mjerenje debljine suhog filma premaza

Mjerenje debljine suhog filma premaza provedeno je u Laboratoriju za zaštitu materijala uređajem QuaNix 1500, sukladno normi EN ISO 2808.



Slika 16: Uređaj QuaNix 1500

Prije početka mjerenja debljine suhog sloja premaza, uređaj je bilo potrebno umjeriti korištenjem etalona. Ovaj uređaj (slika 16) mjeri debljinu premaza magnetskom metodom. Ta metoda radi na principu privlačnih sila između permanentnog magneta i magnetične metalne podloge, koje su obrnuto proporcionalne s udaljenošću među njima. Ova vrsta mjerenja spada u nerazorne metode mjerenja [1]. Za svaki uređaj provedeno je po 5 mjerenja te je naknadno za svaki uzorak izračunata vrijednost aritmetičke sredine.

Vrijednosti aritmetičkih sredina debljine suhog filma premaza za svaki uzorak dane su u tablici 5.

Nakon izračunavanja aritmetičkih vrijednosti debljina, pregledavanjem i analizom izmjerenih debljina, napravljena je podjela na uzorke s manjom i većom debljinom. Analizom izmjerenih debljina suhog filma premaza utvrđeno je da su posljedni uzorci iz svake grupe uzoraka manje debljine filma od prethodna 4 ispitna uzorka iz iste grupe, odnosno, izmjerene vrijednosti debljine površine opadaju prema rubu ploče. Mogući uzrok tome je njihov nepovoljan smještaj na rubovima pojedine ploče na koju se nanosio premaz. Na jednom takvom, rubnom uzorku, vidljiv je nedostatak premaza u potpunosti. Također, postoje određene razlike između najmanjih i najvećih debljina premaza pojedinačnih uzoraka, te se razlog isto tako može tražiti u samom procesu nanošenja premaza.

Nakon što su pronađeni uzorci s najvećim vrijednostima debljine suhog filma, odlučeno je da prva dva uzorka iz svake grupe budu ispitani u slanoj komori (najdeblji), druga dva uzorka iz svake grupe budu ispitani u vlažnoj komori, dok će na posljednjem, 5. uzorku iz svake grupe biti provedeno ispitivanje tvrdoće premaza. Ispitivanja prionjivosti premaza provesti će se na svim uzorcima.

Tablica 5: Vrijednosti debljine premaza

UZORAK	Maksimalna debljina, μm	Minimalna debljina, μm	Aritmetička sredina, μm
VODORAZRJEDIVI PREMAZ 395 SA VCI INHIBITOROM			
1	49,5	41,5	45,42
2	35,9	44,8	39,26
3	45,6	51,9	48,20
4	38,3	43,1	40,52
5	36,9	44,8	39,90
VODORAZRJEDIVI PREMAZ 395 BEZ VCI INHIBITORA			
6	53,1	66,2	59,18
7	57,7	66,9	60,84
8	54,1	60,6	55,62
9	53,8	57,6	55,18
10	49,7	60,9	53,54
VODORAZRJEDIVI PREMAZ 386 SA VCI INHIBITOROM			
1	34,0	52,6	41,84
2	40,2	43,7	41,74
3	34,5	38,5	37,36
4	34,6	43,5	40,28
5	31,1	41,1	37,38
VODORAZRJEDIVI PREMAZ 386 BEZ VCI INHIBITORA			
6	31,1	37	34,22
7	32	34,2	33,04
8	32,6	35,3	34,08
9	29,8	35,9	33,06
10	20	40,5	31,62

8.3 Ispitivanje otpornosti na udar

Otpornost na udar provodi se promatranjem oštećenja na premazu nakon udara kuglice (utega). Ispitivanje se vrši sukladno normi HRN EN ISO 6272, na uređaju Elcometer 1615. Kuglica se slobodnim padom pušta s različitih visina na ispitnu površinu. Kuglica je teška 1000 g. Kuglica se najprije diže i pušta s visine pri kojoj se ne očekuje oštećenje premaza. Ukoliko nakon prvog puštanja utega (kuglice) nije došlo do oštećenja premaza, uteg se podiže nekoliko cm više, a ukoliko se premaz oštetio, uteg se spušta nekoliko cm niže. Postupak se ponavlja. Najveća visina pri kojoj ne dolazi do oštećenja premaza označuje vrijednost otpornosti premaza na udar. Ispitivanje je provedeno u Laboratoriju za zaštitu materijala. Na slici 17 je prikazano ispitivanje otpornosti na udar na jednom od uzoraka.



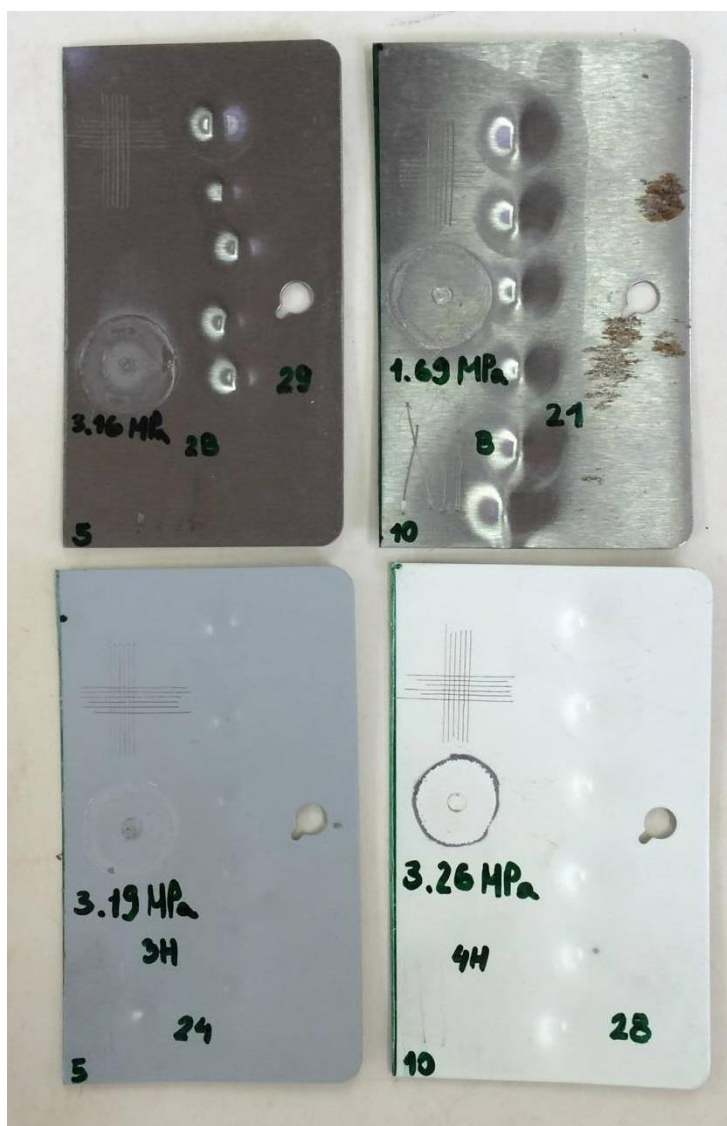
Slika 17: Ispitivanje otpornosti premaza na udar

Ispitivanje otpornosti na udar provedeno je na uzorcima koji nisu ispitani niti u slanoj, niti u vlažnoj komori. To su uzorci 5 (premaz 386 sa VCI inhibitorom), 10 (uzorak 386 bez VCI inhibitora), 5 (uzorci 395 s VCI inhibitorom) i 10 (uzorak 395 bez VCI inhibitora). Rezultati ispitivanja otpornosti premaza na udar dani su u tablici 6.

Tablica 6: Rezultati ispitivanja otpornosti premaza na udar

UZORAK:	OTPORNOST PREMAZA NA UDAR SUKLADNO NORMI HRN EN ISO 6272
5 (zaštitni premaz 386 sa VCI inhibitorom)	29 cm
10 (zaštitni premaz 386 bez VCI inhibitora)	21 cm
5 (zaštitni premaz 395 sa VCI inhibitorom)	24 cm
10 (zaštitni premaz 395 bez VCI inhibitora)	28 cm

Na sljedećoj slici 17 prikazani su uzorci na kojima je provedeno ispitivanje otpornosti premaza na udar.



Slika 18: Uzorci na kojima je provedeno ispitivanje otpornosti premaza na udar

Svi premazi, bez obzira bili oni zaštićeni premazom sa ili bez hlapljivog inhibitora korozije, pokazali su se relativno dobro otpornima na udar. Značajnije razlike u rezultatima ispitivanja između tih dvaju tipova premaza nisu vidljive.

8.4 Ispitivanje tvrdoće premaza

Ispitivanje tvrdoće vodorazrjedivog premaza provedeno je u Laboratoriju za zaštitu materijala, sukladno normi HRN EN ISO 15184:2013. Oprema za mjerenje sastoji se od olovaka različitih tvrdoća mina u rasponu od 6H (najtvrđe) do 6B (najmekše) zajedno s držačem koji omogućuje da se olovka drži pod kutom od 45 ° u odnosu na površinu, te njeno konstantno opterećenje. Set za mjerenje tvrdoće premaza prikazan je na slici 19.



Slika 19: Set za mjerenje tvrdoće premaza

Ispitivanje se provodi na način da se počinje uporabom olovke najveće tvrdoće (6H) i nastavlja se prema mekšima. Prva olovka koja ne ostavi trag na površini premazanog dijela koji ispituje označava tvrdoću prevlake. Ispitivanje tvrdoće prevlake provedeno je na uzorcima 5 (395 sa VCI inhibitorom), 10 (395 bez VCI inhibitora), 5 (386 sa VCI inhibitorom) i 10 (386 bez VCI inhibitora). Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 7.

Tablica 7: Tvrdoće premaza po HRN EN ISO 15184:2013

UZORAK:	OCJENA TVRDOĆE PREMAZA SUKLADNO HRN EN ISO 15184:2013
5 (395 sa VCI inhibitorom)	3H
10 (395 bez VCI inhibitora)	4H
5 (386 sa VCI inhibitorom)	2B
10 (386 bez VCI inhibitora)	B

Po normi, prevlake kod kojih olovke u intervalu 6H-3H ne ostavljaju trag su tvrde prevlake, 2H-2B su srednje tvrde prevlake, a 3B-6B su meke prevlake. Iz toga je vidljivo da premaz 395 spada u tvrde premaze, dok premaz 386 spada u srednje tvrde premaze.

8.5 Ispitivanje u slanoj komori

Ispitivanjem u slanoj komori simulira se izlaganje morskoj atmosferi pri čemu se razrijeđena otopina NaCl raspršuje u vidu magle na ispitne uzorke. Ispitivanje je provedeno u Laboratoriju za zaštitu materijala, sukladno normi HRN EN ISO 9227:2012.

Ispitivanje je provedeno u trajanju od 5 dana (120 sati). Temperatura u vlažnoj komori je 35 ± 2 °C, tlak komprimiranog zraka je 0,7-0,14 bara, a koncentracija NaCl otopine je 5 %. Ispitivanje je provedeno u slanoj komori Ascott S450. Uzorci su prije stavljanja u slanu komoru zarezani skalpelom radi mogućnosti promatranja širenja korozije ispod nezaštićenog, odnosno oštećenog dijela premaza. Slana komora Ascott S450 prikazana je na slici 20.



Slika 20: Slana komora Ascott S450

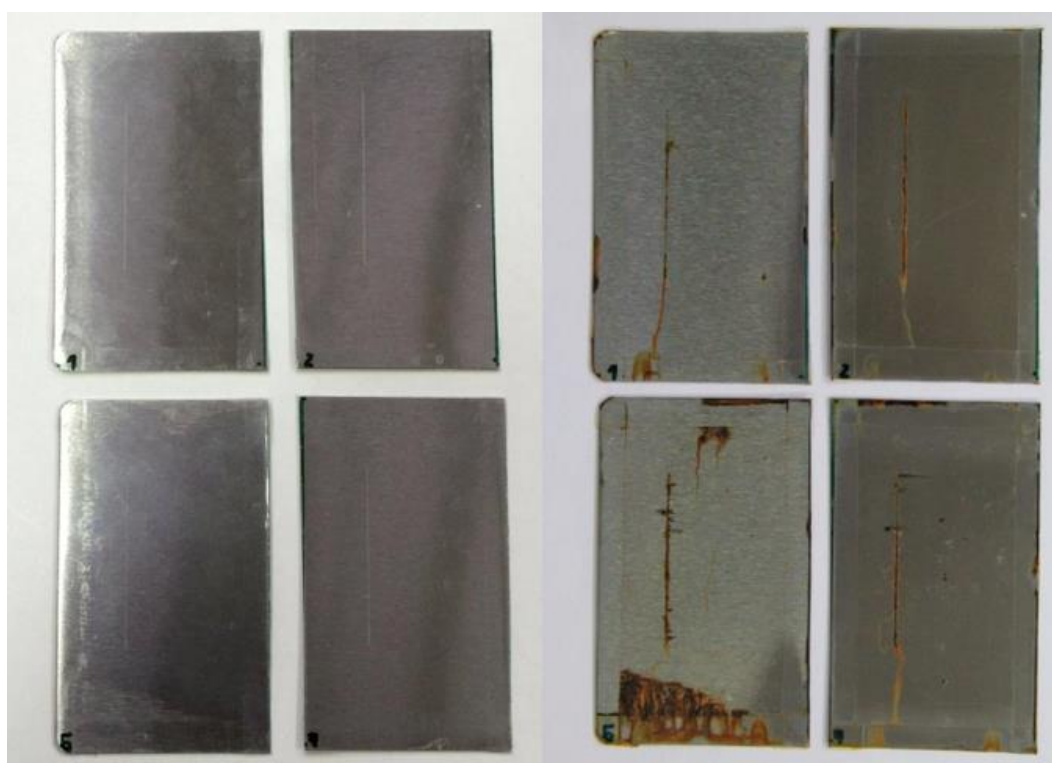
Uzorci na kojima je provedeno ispitivanje u slanoj komori su :

- uzorak 1 (premaz 395 sa VCI inhibitorom)
- uzorak 2 (premaz 395 sa VCI inhibitorom)
- uzorak 6 (premaz 395 bez VCI inhibitora)
- uzorak 7 (premaz 395 bez VCI inhibitora)
- uzorak 1 (premaz 386 sa VCI inhibitorom)
- uzorak 2 (premaz 386 sa VCI inhibitorom)
- uzorak 6 (premaz 386 bez VCI inhibitora)
- uzorak 7 (premaz 386 bez VCI inhibitora).

Slike 21 i 22 u nastavku prikazuju iste uzorke prije i poslije ispitivanja u slanoj komori.



Slika 21: Uzorci 1 i 2 zaštićeni premazom 395 sa VCI inhibitorom te uzorci 6 i 7 zaštićeni premazom 395 bez VCI inhibitora prije (lijevo) i poslije (desno) ispitivanja u slanoj komori



Slika 22: Uzorci 1 i 2 zaštićeni premazom 386 sa VCI inhibitorom te uzorci 6 i 7 zaštićeni premazom 386 bez VCI inhibitora prije (lijevo) i poslije (desno) ispitivanja u slanoj komori

Nakon ispitivanja u slanoj komori, na epoksi premazima 395 sa VCI inhibitorom (uzorci 1 i 2) primijećeno je mjehuranje, te je sukladno normi ISO 4628-2 ocijenjeno. Vrlo je važno mjehuranje ispitivati neposredno nakon vađenja uzoraka iz komore, jer se mjehuri povlače nakon nekog vremena. Mjehuranje se ispituje usporedbom sa fotografijama koje se nalaze u normi. Norma ilustrira mjehuranje u veličinama 2, 3, 4 i 5 te gustoću mjehura koja se navodi u zgradama, također označeno brojevima 2, 3, 4 i 5. Uzorci 1 i 2 (epoksi 395 s VCI inhibitorom) ocijenjeni su ocjenom 4(S3). Mjehuranje koje je vidljivo, te se svakako može osjetiti na dodir, uzrokovano je nastankom korozijskih produkata ispod premaza. Ocjena 4, u poredku od 2 do 5 je relativno visoka, te se može zaključiti da epoksi premaz 395 sa VCI inhibitorom korozije nije postojan na mjehuranje prilikom 120-satnog ispitivanja u slanoj komori. Mjehuranje će se odraziti na prionljivost premaza. Kod uzoraka 1 i 2 (akrilni 386 s VCI inhibitorom) također je primijećeno mjehuranje, ali bitno je napomenuti da mjehuranje nije bilo rasprostranjeno po cijelom uzorku, već samo uz urez. Sukladno normi, ocijenjeno je ocjenom 2(S2).

Sukladno normi ISO 4628-5 ocjenjuje se stupanj ljuštenja premaza. Kod uzoraka 6 i 7 premazani epoksi premazom 395 bez VCI inhibitora, vidljiva je jedna točka ljuštenja (uzorak 6), odnosno 3 točke ljuštenja (uzorak 7). Kod uzoraka 1 i 2 premazanih akrilnim premazom 386 sa VCI inhibitorom vidljive su 2 točke ljuštenja, dok su kod uzoraka 6 i 7 premazanih akrilnim premazom 386 bez VCI inhibitora vidljive 3 (uzorak 6), odnosno 5 (uzorak 7) točki ljuštenja premaza. Može se zaključiti da su svi uzorci relativno otporni na ljuštenje nakon 120-satnog ispitivanja u slanoj komori.

Sukladno normi ISO 4628-8 ocijenjen je stupanj korozije uz urez. Stupanj korozije računa se po jednadžbi:

$$M = \frac{c - w}{2} \quad (8.1)$$

- M – ocjena stupnja korozije,
- c – širina zone korozije, mm,
- w – širina ureza, mm.

Širina ureza dobivena je mjerenjem debljine oštrice skalpela, a iznosi 0,2 mm. Širina zone korozije mjerena je električnim milimetarskim mjerilom. Provedeno je 6 mjerenja, te je izračunom aritmetičke sredine dobivena širina zone korozije, za svaki uzorak.

Na slici 23 prikazan je način mjerenja širine zone korozije oko ureza.



Slika 23: Mjerenje širine zone korozije oko ureza uz pomoć povećala sa mjernom skalom

U tablici 8 u nastavku vidljivi su rezultati ispitivanja u slanoj komori.

Tablica 8: Rezultati ispitivanja korozije oko ureza prema normi ISO 4628-8

Mjerenje:	Uzorci premazani 395 sa inhibitorom		Uzorci premazani 395 bez inhibitora		Uzorci premazani 386 sa inhibitorom		Uzorci premazani 386 bez inhibitora	
	1	2	6	7	1	2	6	7
1	1	1	0,5	0,5	0,5	1,5	0,5	0,7
2	0,5	0,5	1,5	1	0,5	0,5	0,5	0,5
3	1	0,5	1,5	1,5	1	1,5	0,5	2
4	1	1	0,5	1	1	1	1	1,5
5	1	1	0,5	1	0,5	1	1	2
6	1	1	1	0,5	0,5	2	0,5	0,5
<i>c</i> , aritm. sredina	0,920	0,833	0,75	0,920	0,66	1,250	1	1,20
<i>M</i>	0,36	0,317	0,275	0,36	0,233	0,525	0,4	0,5

Sve vrijednosti *c* izražene su u mm.

Ocjena stupnja korozije oko ureza, *M*, po normi, mora biti manja od 1 mm. Vrijednosti ocjena stupnja korozije oko ureza vidljive su na tablici iznad. Niti jedan uzorak ocjenom ne premašuje vrijednost 1, što pokazuje da stupanj korozije oko ureza zadovoljava. Najmanju postojanost prema ovom ispitivanju po normi ISO 4628-8 pokazuju uzorci 2 i 7 zaštićeni premazom 386.

Po dobivenim ocjenama stupnja korozije oko ureza, teško je zaključiti dali su premazi koji sadrže inhibitor (uzorci 1 i 2 zaštićeni epoksi 395 premazom i uzorci 1 i 2 zaštićeni akrilnim 386 premazom) otporniji na širenje korozije ispod oštećenog dijela premaza nakon 120 sati ispitivanja u slanoj komori. Po nekim istraživanjima, premazi koji sadrže VCI inhibitor korozije trebali bi biti otporni na širenje korozije po urezu, odnosno, trebali bi prekriti i zaštititi oštećeni dio premazane površine [12].

8.6 Ispitivanje u vlažnoj komori

Ispitivanjem u vlažnoj komori simulira se ponašanje materijala u vlažnoj i toploj atmosferi uz kondenziranje vode. Ispitivanje je provedeno u Laboratoriju za zaštitu materijala, sukladno normi HRN EN ISO 6270-2:2007. Temperatura ispitivanja je 40 ± 3 °C, a relativna vlažnost zraka je oko 100 % s orošavanjem uzoraka. Ispitivanje je provedeno u vlažnoj komori proizvođača C&W, Humidity Cabinet Model AB6. Uzorci su prije stavljanja u vlažnu komoru zarezani skalpelom radi mogućnosti promatranja širenja korozije iz nezaštićenog, odnosno oštećenog dijela premaza. Ispitivanje je trajalo 5 dana (120 h).

Vlažna komora vidljiva je na slici 24.



Slika 24: Vlažna komora C&W, Model AB6

Prikaz zarezivanja ureza vidljiv je na slici 25 u nastavku.

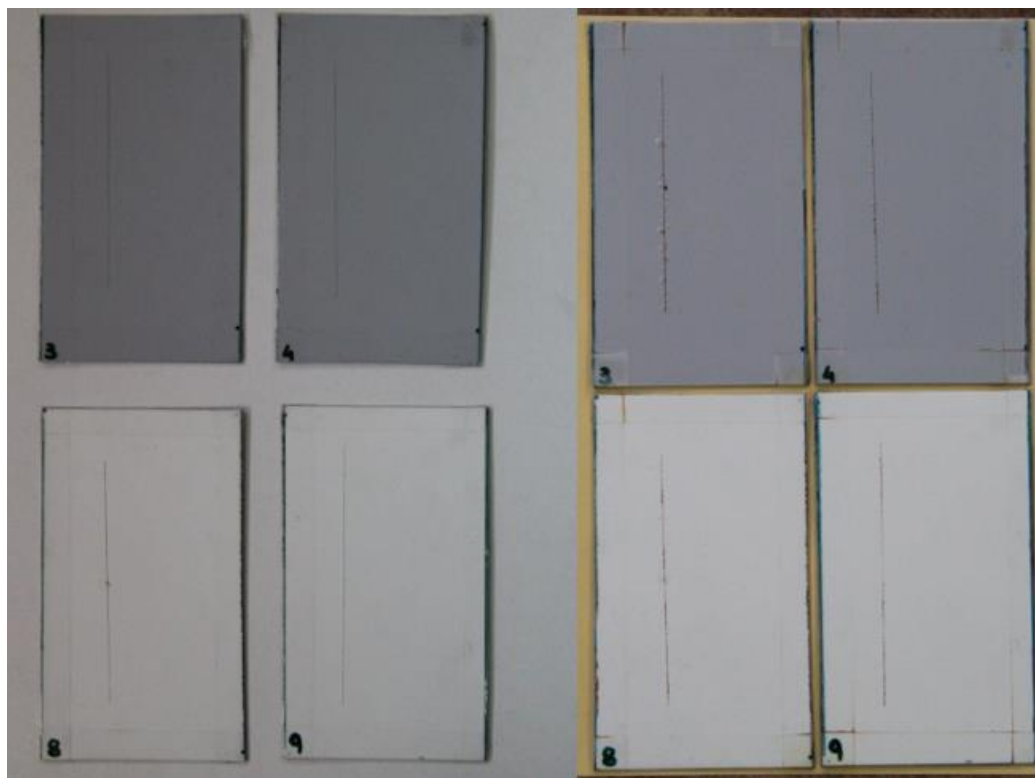


Slika 25: Zarezivanja ureza na uzorcima prije stavljanja u vlažnu komoru

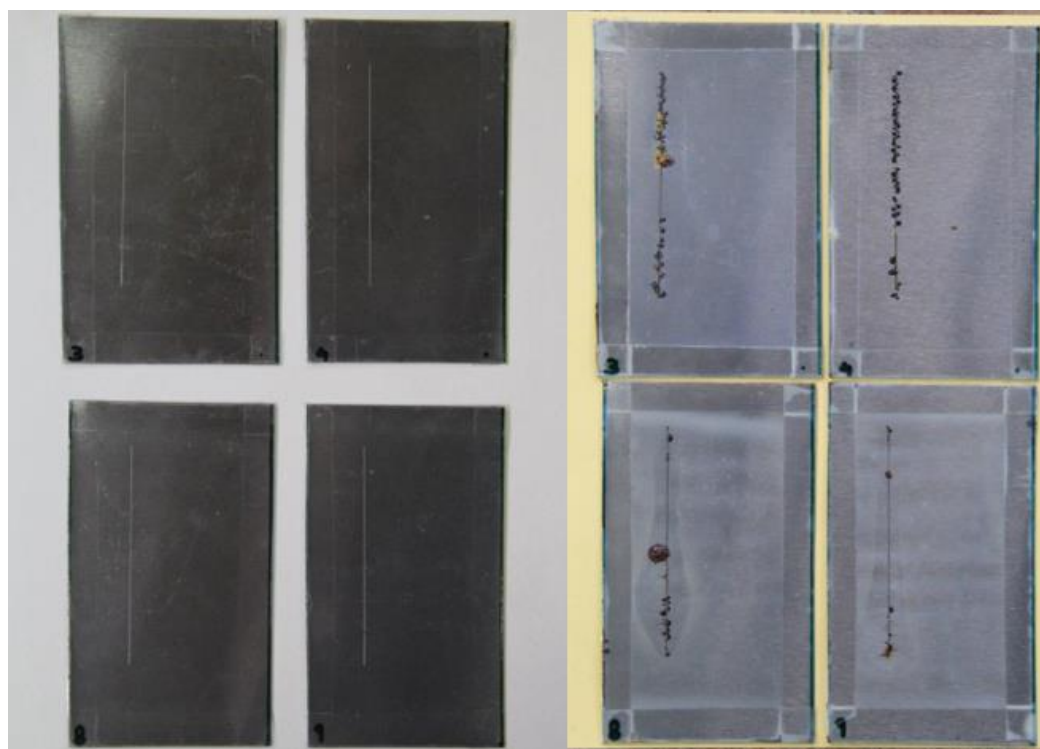
Uzorci na kojima je provedeno ispitivanje u vlažnoj komori su :

- uzorak 3 (epoksi premaz 395 sa VCI inhibitorom)
- uzorak 4 (epoksi premaz 395 sa VCI inhibitorom)
- uzorak 8 (epoksi premaz 395 bez VCI inhibitora)
- uzorak 9 (epoksi premaz 395 bez VCI inhibitora)
- uzorak 3 (akrilni premaz 386 sa VCI inhibitorom)
- uzorak 4 (akrilni premaz 386 sa VCI inhibitorom)
- uzorak 8 (akrilni premaz 386 bez VCI inhibitora)
- uzorak 9 (akrilni premaz 386 bez VCI inhibitora).

Slike 26 i 27 u nastavku prikazuju iste uzorke prije i poslije ispitivanja u vlažnoj komori.



Slika 26: Uzorci 3 i 4 zaštićeni premazom 395 sa VCI inhibitorom te uzorci 8 i 9 zaštićeni premazom 395 bez VCI inhibitora prije (lijevo) i poslije (desno) ispitivanja u vlažnoj komori



Slika 27: Uzorci 3 i 4 zaštićeni premazom 395 sa VCI inhibitorom te uzorci 8 i 9 zaštićeni premazom 395 bez VCI inhibitora prije (lijevo) i poslije (desno) ispitivanja u vlažnoj komori

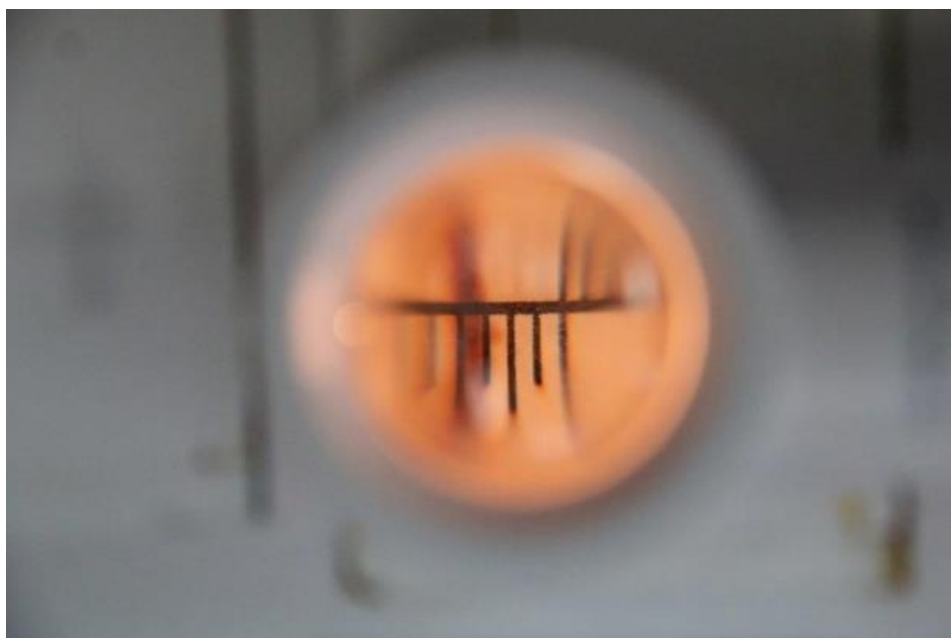
Nakon ispitivanja u vlažnoj komori, na većini uzoraka primjećeno je mjehuranje, te je sukladno normi ISO 4628-2 ocijenjeno. Uzorci 3 i 4 (epoksi premaz 395 s VCI inhibitorom) ocijenjeni su ocjenom 2(S2). Mjehuranje koje se pojavilo uz urez kod istih ovih uzoraka ocijenjeno je ocjenama 4(S4), odnosno 5(S3). Uzorci 8 i 9 (epoksi premaz 395 bez VCI inhibitora) također su ocijenjeni ocjenom 2(S2). Mjehuranje uz urez kod istih ovih uzoraka ocijenjeno je ocjenom 4(S2). Na uzorcima 3 i 4 (akrilni premaz 386 sa VCI inhibitorom) mjehuranje je primjećeno samo uz urez, i ocijenjeno je ocjenama 3(S4), odnosno 3(S3). Na uzorcima 8 i 9 (akrilni premaz 386 bez VCI inhibitora) također nema mjehuranja po cijeloj površini uzorka, već je mjehuranje vidljivo samo uz urez. Sukladno normi, ocijene su 3(S3) i 2(S3).

Analizom ocjena, može se reći da uzorci nakon 120-satnog ispitivanja u vlažnoj komori pokazuju relativnu dobru otpornost na mjehuranje po cijeloj površini ispitanih uzoraka, dok se uz urez otpornost na mjehuranje smanjuje, te je mjehuranje ocijenjeno višim ocijenama (4 i 5) što svakako pokazuje relativno nisku otpornost na mjehuranje uz urez.

Sukladno normi ISO 4628-8 ocijenjen je stupanj korozije uz urez. Stupanj korozije računa se po jednadžbi (8.1).

Širina ureza dobivena je mjerenjem debljine oštrice skalpela, a iznosi 0,2 mm. Širina zone korozije mjerena je električnim milimetarskim mjerilom. Provedeno je 6 mjerenja, te je izračunom aritmetičke sredine dobivena širina zone korozije, za svaki uzorak.

Na slici 28 prikazan je način mjerenja širine zone korozije oko ureza.



Slika 28: Mjerenje širine zone korozije oko ureza uz pomoć povećala sa mjernom skalom

U tablici 9 u nastavku vidljivi su rezultati ispitivanja u vlažnoj komori.

Tablica 9: Rezultati ispitivanja korozije oko ureza prema normi ISO 4628-8

Mjerenje:	Uzorci premazani 395 sa inhibitorom		Uzorci premazani 395 bez inhibitora		Uzorci premazani 386 sa inhibitorom		Uzorci premazani 386 bez inhibitora	
	3	4	8	9	3	4	8	9
1	1	0,5	0,5	0,5	2	2	2	1
2	1	0,5	1	0,5	2	2	1	0,5
3	2,5	0,5	0,5	0,5	2	2	0,5	1,5
4	1	0,5	1	0,5	0,5	2	2	0,5
5	2	0,5	0,5	0,5	3	2	1	1
6	2	1	1	0,5	2,5	1	1,5	1
<i>c</i> , aritm. sredina	1,583	0,5833	0,75	0,5	2	1,833	1,33	0,916
<i>M</i>	0,691	0,192	0,275	0,15	0,9	0,815	0,565	0,358

Sve vrijednosti *c* izražene su u mm.

Po normi ISO 4628-8, ocjena stupnja korozije oko ureza, *M*, mora biti manja od 1 mm. Po rezultatima vidljivima u gornjoj tablici, ocijena stupnja korozije kod niti jednog uzorka, a time kod niti jedne vrste premaza, ne prelazi graničnu vrijednost što znači da su uzorci otporni na koroziju oko ureza. Najbliže graničnoj vrijednosti (1) su uzorci 3 i 4 premazani akrilnim premazom 386 sa VCI inhibitorom ($M_3 = 0,9$ i $M_4 = 0,815$). Kao i kod uzoraka ispitivanih u slanoj komori, niti kod ovih uzoraka koji su 5 dana ispitivani u vlažnoj komori, a s obzirom na ocjenu stupnja korozije oko ureza, teško je procijeniti dali su premazi koji sadrže VCI inhibitor otporniji na koroziju oko ureza. Čak štoviše, po rezultatima ovih ispitivanja, može se zaključiti da su uzorci premazani premazom koji ne sadrži VCI inhibitor otporniji na koroziju oko ureza.

8.7 Ispitivanje prionjivosti premaza

Jedna od osnovnih karakteristika svakog premaza je prionjivost na podlogu ili prethodni premaz u sustavu. Prionjivost utječe na kvalitetu zaštitnog djelovanja premaza. Ispitivanje se vršilo pomoću dvije metode za ispitivanje prionjivosti:

- Cross-cut test ispitivanja prionjivosti premaza metodom urezivanja mrežice sukladno normi HRN EN ISO 2409.
- Pull-off test ispitivanja prionjivosti premaza metodom vlačnog ispitivanja sukladno normi ISO 4624.

Obje metode ispitivanja su destruktivne. Ispitivanja su provedena u Laboratoriju za zaštitu materijala.

Ispitivanja Cross-cut i Pull-off metodom provedena su na svim uzorcima, i to redom:

- uzorci 5 i 10 (premazi 386 i 395), koji nisu ispitivani u slanoj niti u vlažnoj komori
- uzorci 1, 2, 6 i 7 (premazi 386 i 395) nakon ispitivanja u slanoj komore
- uzorci 3, 4, 8 i 9 (premazi 386 i 395) nakon ispitivanja u vlažnoj komore.

8.7.1 Ispitivanje prionjivosti urezivanjem mrežice (Cross-cut test)



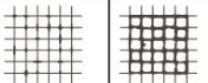
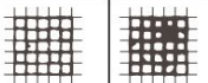


Za ispitivanje prionjivosti Cross-cut metodom, po etalonu se skalpelom urezuje mreža od 2x6 ureza, i to pod pravim kutem. Premaz se urezuje do podloge. Nakon toga se na urezanu mrežu zalijepi ljepljiva vrpca, koja se potom naglo odlijepi pod kutem od 60°. Prikaz seta za Cross-cut test vidljiv je na slici 29.



Slika 29: Set za Cross-cut test

Ocjenjivanje se vrši usporedbom izgleda urezane mreže sa standardnom skalom navedenoj u normi HRN EN ISO 2409.

Standardna skala po normi HRN EN ISO 2409 vidljiva je na slici 30.

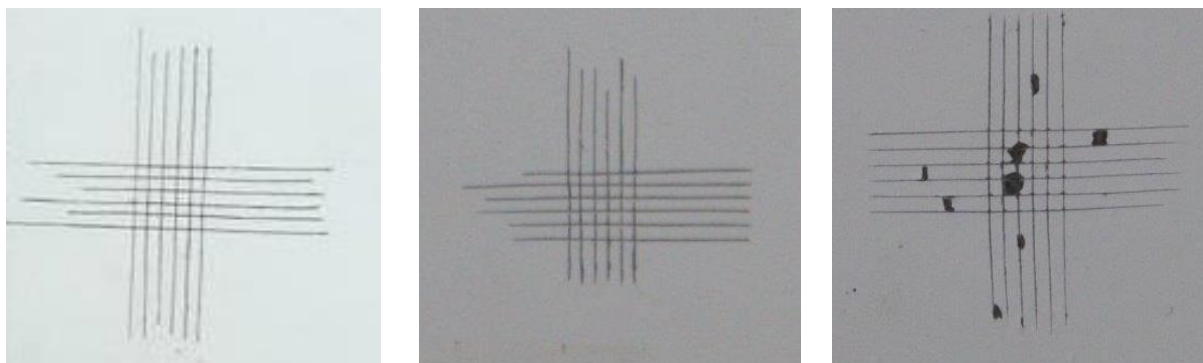
	<i>Rubovi su potpuno glatki, niti jedan kvadratić mrežice nije oštećen ni oljušten</i>	0
	<i>Vrlo malo premaza je oštećeno i oljušteno na području sjecišta ureza. Manje od 5 % površine je oštećeno.</i>	1
	<i>Dio premaza oštećen je i oljušten na rubovima i sjecištima ureza u mrežici. 5 do 15 % površine je oštećeno.</i>	2
	<i>Premaz je oljušten na rubovima i po sjecištima ureza. 15 do 35 % površine je oljušteno.</i>	3
	<i>Premaz je oljušten duž rubovija cijelih ureza, neki kvadratići su potpuno oljušteni. Sveukupno je oljušteno 35 do 65 % površine.</i>	4
	<i>Više od 65 % površine je oljušteno</i>	5

Slika 30: Skala za ocjenjivanje prionjivosti po normi HRN EN ISO 2409

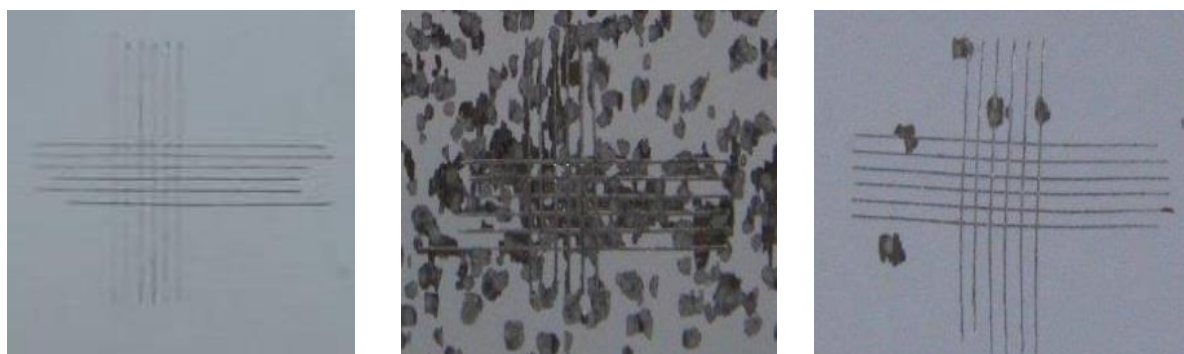
Ocjene 0 i 1 označuju izvrsnu i vrlo dobro prionjivost, dok sve sljedeće ocjene, 3,4 i 5 ne zadovoljavaju.

Na slikama u nastavku (slike 31, 32, 33 i 34) prikazani su uzorci na kojima je provedeno ispitivanje prionjivosti premaza metodom urezivanja mrežice (Cross-cut).

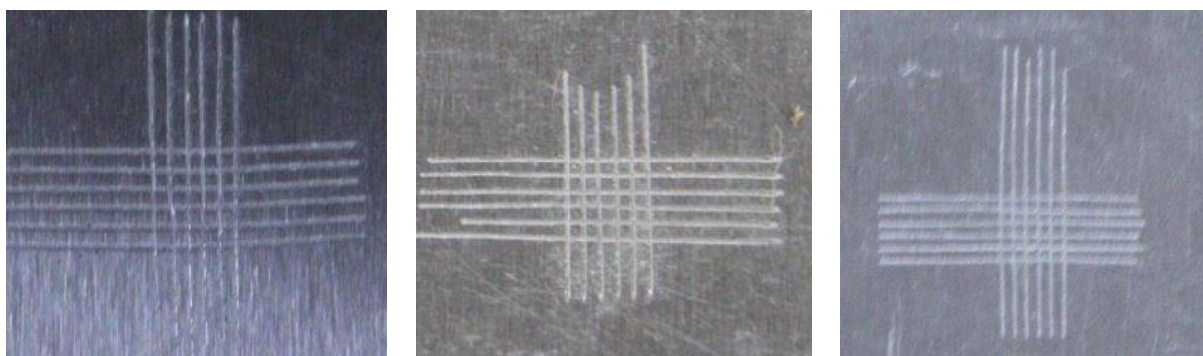
Na slikama lijevo prikazani su uzorci koji nisu bili niti u slanoj, niti u vlažnoj komori, na slikama u sredini prikazani su uzorci koji su ispitivani 5 dana u slanoj komori, a na slikama desno prikazani su uzorci koji su ispitivani 5 dana u vlažnoj komori.



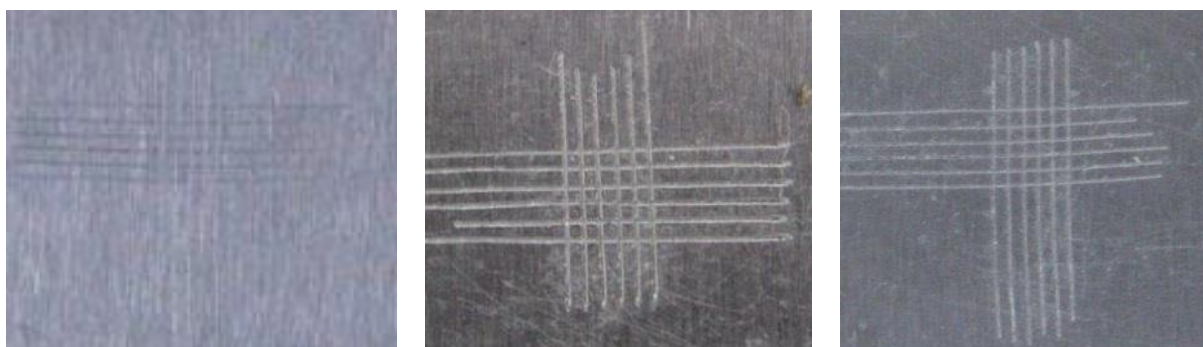
Slika 31: Uzorci premazani istim premazom, 395 bez VCI inhibitora, ispitani na prionjivost Cross-cut metodom



Slika 32: Uzorci premazani istim premazom, 395 sa VCI inhibitorom, ispitani na prionjivost Cross-cut metodom



Slika 33: Uzorci premazani istim premazom, 386 sa VCI inhibitorom, ispitani na prionjivost Cross-cut metodom



Slika 34: Uzorci premazani istim premazom, 386 bez inhibitora, ispitani na prionjivost Cross-cut metodom

U tablici 10 u nastavku prikazani su rezultati ispitivanja prionjivosti metodom urezivanja mrežice (Cross-cut test).

Tablica 10: Rezultati ispitivanja prionjivosti premaza metodom urezivanja mrežice (Cross-cut)

NAČIN ISPITIVANJA	UZORAK	OCJENA PRIONJIVOSTI SUKLADNO NORMI HRN EN ISO 2409
UZORCI NISU ISPITANI	5 (zaštitni premaz 386 sa VCI inhibitorom)	0
	10 (zaštitni premaz 386 bez VCI inhibitora)	0
	5 (zaštitni premaz 395 sa VCI inhibitorom)	0
	10 (zaštitni premaz 395 bez VCI inhibitora)	0
UZORCI ISPITANI U SLANOJ KOMORI (120 h)	1 (zaštitni premaz 386 sa VCI inhibitorom)	0
	2 (zaštitni premaz 386 sa VCI inhibitorom)	0
	6 (zaštitni premaz 386 bez VCI inhibitora)	0
	7 (zaštitni premaz 386 bez VCI inhibitora)	0
	1 (zaštitni premaz 395 sa VCI inhibitorom)	5
	2 (zaštitni premaz 395 sa VCI inhibitorom)	5
	6 (zaštitni premaz 395 bez VCI inhibitora)	1
	7 (zaštitni premaz 395 bez VCI inhibitora)	0
UZORCI ISPITANI U VLAŽNOJ KOMORI (120 h)	3 (zaštitni premaz 386 sa VCI inhibitorom)	0
	4 (zaštitni premaz 386 sa VCI inhibitor)	0
	8 (zaštitni premaz 386 bez VCI inhibitora)	0
	9 (zaštitni premaz 386 bez VCI inhibitora)	0
	3 (zaštitni premaz 395 sa VCI inhibitorom)	1
	4 (zaštitni premaz 395 sa VCI inhibitorom)	2
	8 (zaštitni premaz 395 bez VCI inhibitora)	1
	9 (zaštitni premaz 395 bez VCI inhibitora)	2

Rezultati vrlo jasno pokazuju da epoksi premazi 395 sa VCI inhibitorom imaju vrlo lošu sposobnost prionjivosti na osnovni materijal ispitivanu metodom urezivanja mrežice (Cross-cut test) nakon 120-satnog ispitivanja u slanoj komori. Posebnu pažnju također treba posvetiti i objema varijantama akrilnih premaza 386, sa i bez VCI inhibitora, na odličnoj prionjivosti na osnovni materijal nakon 120-satnog ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori. Ostali premazi pokazuju dobru, vrlo dobru i odličnu sposobnost prionjivosti na osnovni materijal u uvjetima 120-satnog ispitivanja i u slanoj, i u vlažnoj komori. Rezultati pokazuju da, u slučaju epoksi vodorazrjedivog premaza (premaz 395), kod uzoraka koji su ispitivani u slanoj komori, hlapljivi inhibitor korozije pogoršava sposobnost prionjivosti na osnovni materijal po metodi urezivanja mrežice.

8.7.2 Ispitivanje prionjivosti vlačnom metodom (Pull-off test)

Ispitivanje prionjivosti vlačnom metodom provodi se sukladno normi ISO 4624, lijepljenjem čunjića na premazanu podlogu. Nakon što su nalijepljeni, treba proteći neko vrijeme dok se ljepilo ne osuši i ne stvrdne (oko 20 minuta). Kroz sredinu čunjića, posebnim alatom se ljepilo koje se još nije stvrdnulo razmaže kako se vrh mjernog uređaja ne bi zaljepio za površinu uzorka. Nakon što se ljepilo osušilo u potpunosti, mjerni uređaj se pričvršćuje na nalijepljene čunjiće, odnosno na uzorke. Postupnim povećanjem sile, čunjići se odvajaju od površine uzorka.

Slike 35 i 36 u nastavku prikazuju postupak čišćenja ostatka lijepila, te proces relativno konstantnog povećavanja tlaka koje dovodi do odvajanja čunjića od ispitnog uzorka.

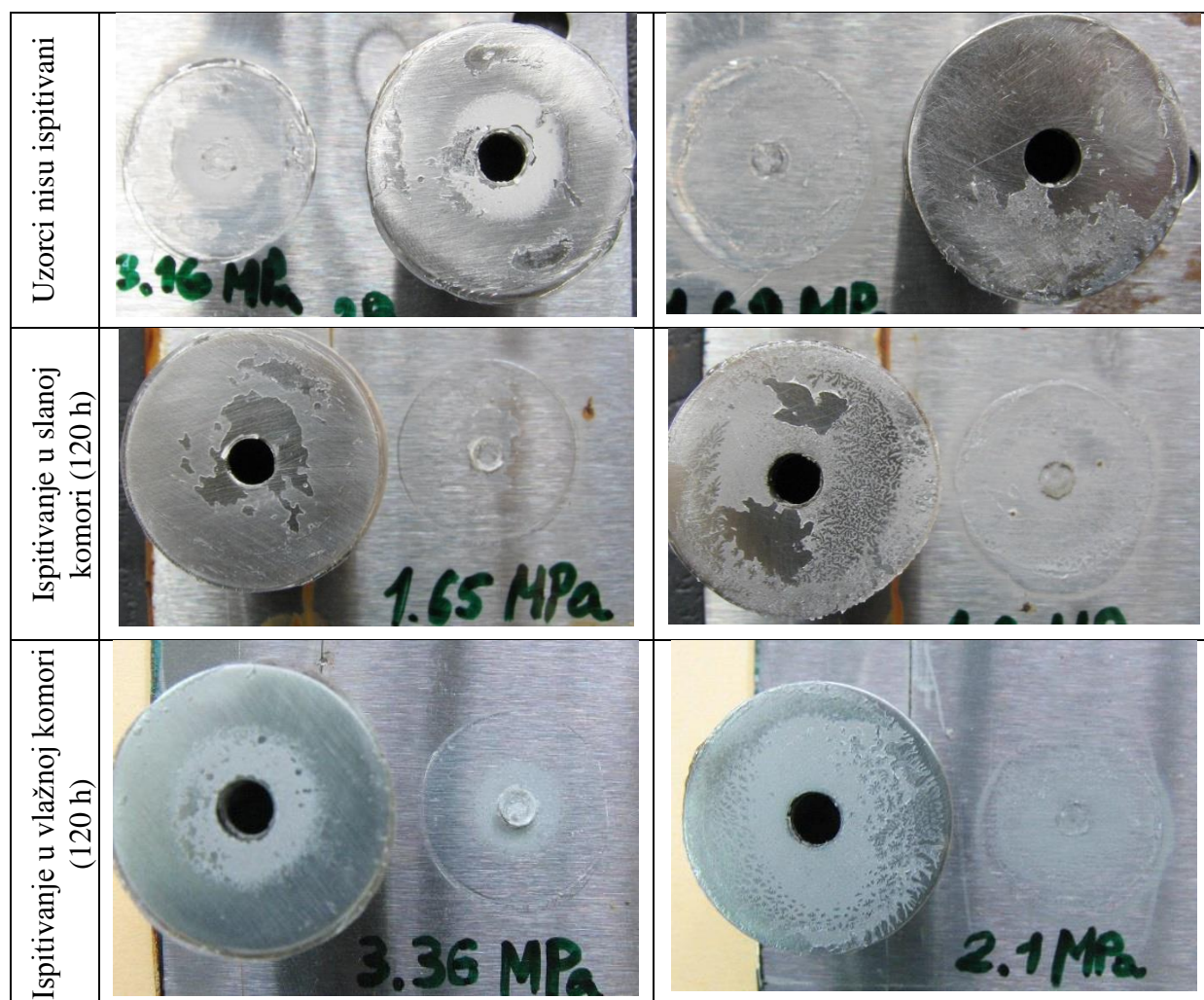


Slika 35: Čišćenje ostatka lijepila

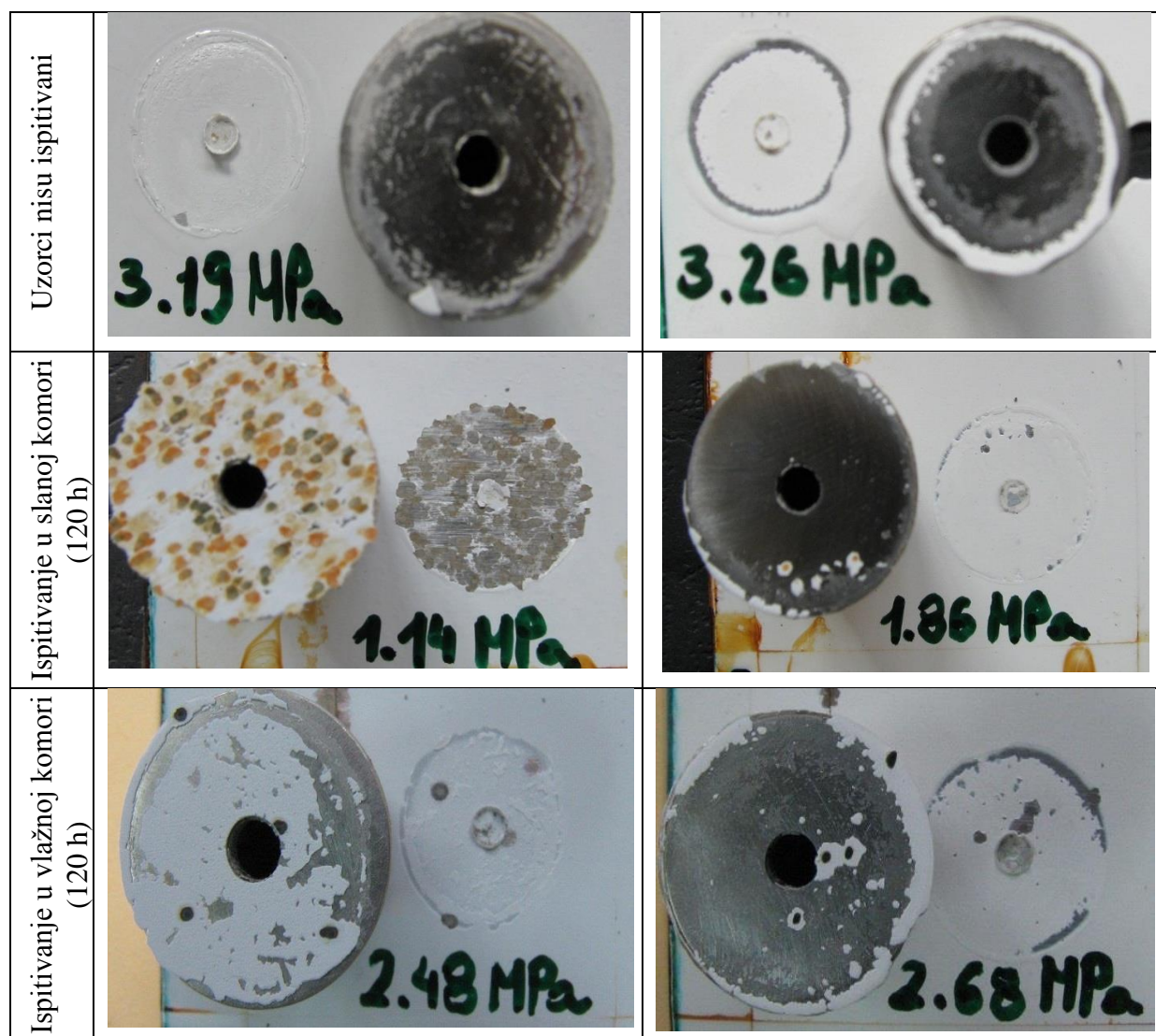


Slika 36: Ispitivanje prionjivosti premaza vlačnom metodom (Pull-off) test

Na slikama 37 i 38 u nastavku prikazani su uzorci na kojima je provedeno ispitivanje prionjivosti premaza na osnovni materijal vlačnom metodom (Pull-off). Ispitivanje prionjivosti premaza na osnovni materijal provedeno je na uzorcima koji nisu bili ispitivani niti u slanoj, niti u vlažnoj komori, te na uzorcima na kojima je provedeno 120-satno ispitivanje u slanoj, odnosno vlažnoj komori.



Slika 37: Uzorci zaštićeni akrilnim premazom 386 sa VCI inhibitorom (lijevo) i bez VCI inhibitora (desno)



Slika 38: Uzorci zaštićeni epoksi premazom 395 sa VCI inhibitorom (lijevo) i bez VCI inhibitora (desno)

U tablici 11 u nastavku prikazani su rezultati ispitivanja prionjivosti vlačnom metodom (Pull-off test).

Tablica 11: Rezultati ispitivanja prionjivosti premaza vlačnom metodom (Pull-off)

NAČIN ISPITIVANJA	UZORAK	REZULTATI PRIONJIVOSTI SUKLADNO NORMI ISO 4624
UZORCI NISU ISPITANI	5 (zaštitni premaz 386 sa VCI inhibitorom)	3,16 MPa
	10 (zaštitni premaz 386 bez VCI inhibitora)	1,69 MPa
	5 (zaštitni premaz 395 sa VCI inhibitorom)	3,19 MPa
	10 (zaštitni premaz 395 bez VCI inhibitora)	3,26 MPa
UZORCI ISPITANI U SLANOJ KOMORI (120 h)	1 (zaštitni premaz 386 sa VCI inhibitorom)	1,65 MPa
	2 (zaštitni premaz 386 sa VCI inhibitorom)	1,67 MPa
	6 (zaštitni premaz 386 bez VCI inhibitora)	1,55 MPa
	7 (zaštitni premaz 386 bez VCI inhibitora)	1,60 MPa
	1 (zaštitni premaz 395 sa VCI inhibitorom)	1,14 MPa
	2 (zaštitni premaz 395 sa VCI inhibitorom)	1,14 MPa
	6 (zaštitni premaz 395 bez VCI inhibitora)	2,44 MPa
	7 (zaštitni premaz 395 bez VCI inhibitora)	1,86 MPa
UZORCI ISPITANI U VLAŽNOJ KOMORI (120 h)	3 (zaštitni premaz 386 sa VCI inhibitorom)	3,36 MPa
	4 (zaštitni premaz 386 sa VCI inhibitor)	2,82 MPa
	8 (zaštitni premaz 386 bez VCI inhibitora)	1,79 MPa
	9 (zaštitni premaz 386 bez VCI inhibitora)	2,10 MPa
	3 (zaštitni premaz 395 sa VCI inhibitorom)	2,48 MPa
	4 (zaštitni premaz 395 sa VCI inhibitorom)	2,66 MPa
	8 (zaštitni premaz 395 bez VCI inhibitora)	2,41 MPa
	9 (zaštitni premaz 395 bez VCI inhibitora)	2,68 MPa

Rezultati ispitivanja prionjivosti vlačnom metodom (Pull-off test) pokazuju smanjene sposobnosti prionjivosti na osnovni materijal kod svih tipova premaza koji su ispitivani u slanoj komori. Ispitivanje u vlažnoj komori nije pridonijelo smanjenju prionjivosti na osnovni materijal kod niti jedne skupine premaza. Vrijednost mora biti ispod 5 MPa da bi se sposobnost prionjivosti ocijenila prihvatljivom. Svi rezultati ispitivanja imaju vrijednosti manje od 5 MPa. Rezultati ispitivanja pokazuju da najbolju sposobnost prionjivosti na osnovni materijal posjeduje akrilni premaz 386 sa hlapljivim inhibitorom korozije (VCI inhibitor), i to na uzorcima koji su ispitivani u vlažnoj komori. Ispitivanje u slanoj komori znatno pogoršava sposobnost prionjivosti na osnovni materijal kod ove skupine premaza. Akrilni premaz 386 sa hlapljivim inhibitorom korozije pokazuje relativno lošu sposobnost prionjivosti na osnovni materijal kod uzoraka koji su ispitivani u slanoj komori. Daleko najlošije rezultate ispitivanja prionjivosti na osnovni materijal pokazuje epoksi premaz 395 sa VCI inhibitorom korozije, koji je ispitivan u slanoj komori u trajanju od 120 sati. Usporedbom rezultata ispitivanja prionjivosti na osnovni materijal premaza koji sadrže i ne sadrže hlapljivi inhibitor korozije, zaključuje se da premazi koji sadrže VCI u nekim slučajevima pokazuju bolju sposobnost prionjivosti od premaza koji ne sadrže VCI (na primjer akrilni premaz 386 nakon ispitivanja u vlažnoj komori), dok s druge strane premazi koji ne sadrže VCI inhibitor pokazuju bolju sposobnost prionjivosti na osnovni materijal od premaza koji sadrže VCI inhibitor (na primjer epoksi premaz 395 nakon ispitivanja u slanoj komori). Za jasnije rezultate utvrđivanja utjecaja hlapljivih inhibitora korozije u premazima na prionjivost materijala na osnovni materijal potrebno je provesti veći broj ispitivanja.

9 Zaključak

Zaštita organskim premazima jedan je od najzastupljenijih načina zaštite od korozije. Razvojem društva razvijala se i njegova ekološka osviještenost. Danas su vodorazrjeđivi premazi, zahvaljujući višegodišnjem unaprjeđenju njihovih svojstava u laboratorijskim uvjetima, dostigli jednaka, a u nekim slučajevima i bolja mehanička i korozijska svojstva od organskih premaza sa standardnim (otrovnim) otapalima. U eksperimentalnom djelu završnog rada provedena su usporedna ispitivanja fizikalnih i korozijskih svojstava epoksi (premaz 395) i akrilnih (premaz 386) vodorazrjeđivih premaza, sa i bez hlapljivih inhibitora korozije (VCI inhibitori korozije). Epoksi premaz 395 bez VCI inhibitora ima najveću debljinu suhog filma premaza. Ispitivanjem otpornosti premaza na udar zaključeno je da su svi tipovi premaza relativno dobro otporni na udar. Mjerenje tvrdoće i analiza rezultata pokazali su da epoksi premazi 395 spadaju u tvrde premaze, a akrilni premazi 386 u srednje tvrde premaze. Nakon ispitivanja u slanoj komori, može se zaključiti da epoksi premaz 395 sa VCI inhibitorom korozije nije postojan na mjehuranje prilikom 120-satnog ispitivanja u slanoj komori. Mjehuranje se negativno odrazilo na prionjivost premaza. Kod uzoraka zaštićenih akrilnim premazom 386 s VCI inhibitorom, nakon ispitivanja u slanoj komori, mjehuranje je vidljivo samo uz urez. Također, nakon ocjenjivanja ljuštenja sukladno normi, može se zaključiti da su svi uzorci relativno otporni na ljuštenje nakon 120-satnog ispitivanja u slanoj komori. Po dobivenim ocjenama stupnja korozije oko ureza, sukladno normi, te analizom rezultata, zaključuje se da premazi koji sadrže hlapljivi inhibitor korozije nisu otporniji na širenje korozije ispod oštećenog dijela premaza nakon 120 sati ispitivanja u slanoj komori. Nakon ispitivanja u vlažnoj komori, analizom ocjena ispitivanja na mjehuranje, po normi, može se reći da svi uzorci nakon 120-satnog držanja u vlažnoj komori pokazuju relativnu dobru otpornost na mjehuranje po cijeloj površini ispitanih uzoraka, dok se uz urez otpornost na mjehuranje smanjuje, što svakako pokazuje relativno nisku otpornost na mjehuranje uz urez. Analizom rezultata ispitivanja otpornosti na širenje korozije iz ureza, kod uzoraka ispitanih u vlažnoj komori, može se doći do zaključka da su premazi koji ne sadrže VCI inhibitor korozije otporniji na širenje korozije iz oštećenog dijela površine od premaza koji sadrže VCI inhibitor korozije. Rezultati ispitivanja metodom urezivanja mrežice vrlo jasno pokazuju da epoksi premazi 395 sa VCI inhibitorom imaju vrlo lošu sposobnost prionjivosti na osnovni materijal ispitivanu metodom urezivanja mrežice nakon 120-satnog ispitivanja u slanoj komori. Posebnu pažnju također treba posvetiti i objema varijantama akrilnog premaza 386, sa i bez VCI inhibitora, na odličnoj prionjivosti na osnovni materijal nakon 120-satnog ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori. Ostali premazi pokazuju dobru, vrlo dobru i odličnu sposobnost prionjivosti na osnovni materijal (Cross-cut test) u uvjetima 120-satnog ispitivanja i u slanoj, i u vlažnoj komori. Rezultati ispitivanja prionjivosti vlačnom metodom (Pull-off test) pokazuju smanjene sposobnosti prionjivosti na osnovni materijal kod svih tipova premaza koji su ispitivani u slanoj komori. Ispitivanje u vlažnoj komori nije pridonijelo smanjenju prionjivosti na osnovni materijal kod niti jedne skupine premaza.

Na kraju, zaključno, otpornost koroziji poboljšava veća debljina premaza. Ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori pokazala su da bi korozijska postojanost upotrijebljenih premaza svakako bila bolja da su premazi bili naneseni u većoj debljini. Dodatak hlapljivih inhibitora korozije (VCI inhibitora) u vodorazrjeđivim premazima nije, po ovim ispitivanjima, primjetno poboljšao svojstva premaza. Za detaljniju analizu i bolju usporedbu fizikalnih i kemijskih svojstava premaza sa i bez hlapljivih inhibitora korozije, potrebno je ponoviti ispitivanje sa većim brojem uzoraka.

Literatura:

- [1] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović „Korozija i zaštita premazima“, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2014.
- [2] E.D.D „During Corrosion Atlas, Third Edition: A Collection of Illustrated Case Histories“, Elsevier Science , 1997.
- [3] I. Esih: „Osnove površinske zaštite“, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.
- [4] I. Esih, Z. Dugi: „TEHNOLOGIJA ZAŠTITE OD KOROZIJE“, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
- [5] M. Aliofkhaezrai: Developments in corrosion protection, InTech, 2014.
- [6] Norma EN ISO 12944-3, Corrosion protection of steel structures by protective paint systems, Part 3: Design considerations
- [7] T. Filetin, F. Kovačićek, J. Indof: „Svojstva i primjena materijala“, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2006.
- [8] V. Alar: Predavanja Površinska zaštita (nastavni materijali), FSB, 2014.
- [9] Einar Mattsson: Basic corrosion technology for scientists and engineers, Maney Materials Science, 1999.
- [10] E. Stupnišek-Lisac: Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [11] I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović: Primjena inhibitora u zaštiti od korozije u brodogradnji, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb
- [12] Nada Rački-Weihnacht: BOJE I LAKOVI jučer danas sutra, Chromos boje i lakovi d.d., Zagreb, 2004.
- [13] http://www.steelconstruction.info/Paint_coatings, pristupio linku 21.2.2017.
- [14] M. Prenosil: Volatile Corrosion Inhibitor Coatings Michael Prenosil, Supplement to Materials Performance, siječanj 2001.
- [15] B. A. Mikšić, M. Kharshan, R. Camp: Water-Based Coatings Powered by Nanoparticle Vapor Corrosion Inhibitors, Materials Performance, lipanj 2015.
- [16] ASM Handbook: Surface Engineering, ASM International, Ohio, SAD, 2003.
- [17] ASM Handbook: Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection, ASM International, Ohio, SAD, 2003.
- [18] B. McElroy: Waterborne coatings rise to the occasion: New technologies meet today's market needs, Chemical Coatings Div, The Sherwin-Williams Co., 2002.
- [19] <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=8561>, pristupio linku 15.2.2017.
- [20] [http://www.wmrc.uiuc.edu/info/library_docs/manuals/coatings/alternat.htm#Types of Waterborne Coatings](http://www.wmrc.uiuc.edu/info/library_docs/manuals/coatings/alternat.htm#Types%20of%20Waterborne%20Coatings), pristupio linku 15.2.2017.
- [21] S.S. Pathak, A.S. Khanna: Waterborne coatings for corrosion protection, Department of Metallurgical Engineering & Materials Science, India
- [22] <http://www.cameleon.com.au/Projects/watersafe-range-of-industrial-water-based-coatings/>, pristupio linku 21.2.2017

- [23] K. Rissa, T. Lepisto, K. Yrjola: Effect of kaolin content on structure and functional properties of water-based coatings, Tampere University of Technology, Institute of Materials Science, Tampere; Finland Stora Enso New Business Innovations, Imatra, Finland
- [24] C.A. Hawkins, A.C. Sheppard, T.G. Wood: Recent advances in aqueous two-component systems for heavy-duty metal protection, SAD, 1997.
- [25] A. Wegmann: Chemical resistance of waterborne epoxy/amine coating, Ciba Specialty Chemicals, Inc., Polymers Division, Business Unit Resins, Basel, Switzerland
- [26] L. Guangqi, S. Jianzhong, Z. Qiyun: Synthesis and Characterization of Waterborne Epoxy Curing Agent Modified by Silane, State Key Laboratory of Chemical Engineering, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Zhejiang University, 2007.
- [27] P. Kirochko, J. G. Kreiner: A new waterborne fluoroelastomer coating, Ohio, SAD