

Zaštita pocinčanih čeličnih konstrukcija vodorazrijedivim premazima

Tumara, Goran

Master's thesis / Diplomski rad

2011

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:338984>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Goran Tumara

Zagreb, 2011.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Doc.dr.sc. Vesna Alar

Goran Tumara

Zagreb, 2011.

SAŽETAK

Diplomski rad sastoji se od teorijskog i ekperimentalnog dijela.

U teorijskom dijelu rada se detaljno obrađuje zaštita od korozije metalnim i nemetalnim prevlakama. Prikazana su svojstva i primjena vodorazrijedivih premaza na pocinčanim površinama, te prednosti, nedostaci, primjena i razvoj vodorazrijedivih premaza od 50-ih godina prošlog stoljeća pa sve do danas.

U eksperimentalnom dijelu rada ispitana su svojstva i ponašanje premaza na čeličnim i pocinčanim čeličnim uzorcima kroz niz ubrzanih ispitivanja (slana komora, vlažna komora, elektrokemijska ispitivanja, ispitivanja prionjivosti te ispitivanja adhezije i kohezije zaštitnih premaza). Nanošenje premaza se odvijalo u tvrtci Dalekovod d.d. iz Zagreba, dok su sva laboratorijska ispitivanja provedena u Laboratoriju za zaštitu metala, FSB-a.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. KLASIFIKACIJA KOROZIJSKIH PROCESA.....	2
2.1. Korozija prema mhanizmu djelovanja	2
2.1.1. Kemijska korozija.....	3
2.1.2. Elektrokemijska korozija	3
2.2. Vrste korozije prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja	4
2.2.1. Opća korozija	4
2.2.2. Lokalna korozija	5
2.2.3. Selektivna korozija	8
2.2.4. Interkristalna korozija.....	8
3. ZAŠTITA OD KOROZIJE.....	9
3.1. Elektrokemijska metoda zaštite	9
3.2. Zaštita inhibitorima korozije.....	9
3.3. Primjena korozijski postojanih materijala	10
3.4. Konstrukcijsko tehnološke mjere	10
3.5. Zaštita prevlačenjem.....	11
4. PRIPREMA POVRŠINE METALA	12
4.1. Mehanička obrada	12
4.2. Kemijska obrada	13
4.3. Elektrokemijska obrada	13
4.3.1. Elektrokemijsko nagrivanje.....	13
4.3.2. Elektrokemijsko poliranje.....	14
4.4. Odmašćivanje.....	15
4.4.1. Odmašćivanje u lužnatim otopinama	15
4.4.2. Odmašćivanje u organskim otapalima.....	15
4.4.3. Elektrokemijsko odmašćivanje	15
4.4.4. Odmašćivanje ultrazvukom.....	16
5. NELEGIRANI CRNI METALI	17
6. ZAŠTITNE PREVLAKE	18
6.1. Metalne prevlake	18

6.1.1. Cink	23
6.1.2. Primjena pocinčanih prevlaka	26
6.1.3. Zaštita pocinčanim prevlakama	27
6.1.4. Postupci nanošenja cinka	29
6.2. Nemetalne prevlake	37
6.2.1. Nanošenje nemetalnih anorganskih prevlaka	37
6.2.2. Organske prevlake	39
6.3. Prionjivost prevlaka	46
6.3.1. Degradacija organskih premaza	48
6.3.2. Slaba vlažna prionjivost	49
6.3.3. Filiformna korozija	50
6.3.4. Degradacija uronjenih organskih premaza	50
7. VODORAZRJEDIVI PREMAZI	52
7.1. Razvoj vodorazrijedivih premaza	52
7.2. Osnovna svojstva vodorazrijedivih premaza	53
7.3. Vrste vodorazrijedivih premaza	55
7.3.1. Vodene otopine	55
7.3.2. Vodene disperzije	56
7.3.3. Vodene emulzije	57
7.4. Prednosti i nedostaci vodorazrijedivih premaza	57
7.5. Vodorazrijedivi premazi s aspekta zdravlja	58
7.6. Skladištenje i sušenje vodorazrijedivih premaza	59
8. ZAŠTITA POCINČANIH POVRŠINA SA ORGANSKIM PREMAZIMA	60
8.1. Prednosti DUPLEX sustava	60
8.1.1. Produžena trajanost antikorozivne zaštite	61
8.1.2. Veća kemijska otpornost cinkove prevlake	61
8.1.3. Dekorativni izgled zaštićenog objekta	61
8.2. Priprema pocinčane površine	62
8.3. Izbor premaznog sistema	62
8.3.1. Nova pocinčana površina	62
8.3.2. Stara pocinčana površina	64
8.4. Usporedba prevučenog i neprevučenog cinka	65
9. EKSPERIMENTALNI DIO	66

9.1. Priprema uzoraka za ispitivanja u laboratoriju	66
9.2. Mjerenje debljine premaza	70
9.3. Ispitivanje prionjivosti.....	73
9.4. Ispitivanje svojstava adhezije i kohezije zaštitnih premaza	78
9.5. Ispitivanje u vlažnoj komori	83
9.6. Ispitivanje u slanoj komori	87
9.7. Elektrokemijska ispitivanja	90
9.8. Analiza eksperimentalnog dijela rada	94
10. ZAKLJUČAK.....	96
11. LITERATURA	97

POPIS SLIKA

Slika 1. Klasifikacija korozijskih procesa [3]	2
Slika 2. Primjer djelovanja ravnomjerne i neravnomjerne opće korozije [4]	5
Slika 3. Razaranja materijala pjegastom korozijom [4]	5
Slika 4. Oblik rupica kod rupičaste korozije [4]	6
Slika 5. Bubrenje i listanje materijala kod potpovršinske korozije [4]	6
Slika 6. Galvanska korozija [4]	7
Slika 7. Korozija u procjepu [4]	7
Slika 8. Decinkacija mjedi i grafitizacija sivog lijeva [4]	8
Slika 9. Runjanje zrna u medijima te raspad uz zavar [4]	8
Slika 10. Uređaj za elektrokemijsko nagrizanje [5]	14
Slika 11. Krivulja anodne polarizacije pri elektropoliranju metala [5]	14
Slika 12. Utjecaj pH-vrijednosti na brzinu korozije cinka [5]	23
Slika 13. Utjecaj temperature na brzinu korozije cinka u vodi [5]	24
Slika 14. Konstrukcije zaštićene cinkom	27
Slika 15. Presjek cinkove prevlake izvedene postupkom vrućeg pocinčavanja [12]	30
Slika 16. Tvrdoća cinkove prevlake po slojevima [12]	30
Slika 17. Mikrografski prikaz kontinuiranih trakastih linija [11]	32
Slika 18. Metalizacija - jedan od postupaka primjene cinčanih prevlaka [11]	34
Slika 19. Prevlaka cinka dobivena metalizacijom [12]	34
Slika 20. Prosječan vijek održavanja [11]	35
Slika 21. Podjela veziva [13]	40
Slika 22. Podjela pigmenata [6]	44
Slika 23. Vodikove veze [14]	46
Slika 24. Fenoksi i hidroksilni kisikovi atomi [14]	47
Slika 25. Dva tipična slučaja propasti premaza [14]	49
Slika 26. Prikaz delaminacije i bubrenja [14]	51
Slika 27. Nanošenje vodorazrjedivih premaza u automobilskoj industriji [16, 17]	53
Slika 28. Reološka svojstva premaza na bazi otapala i vodorazrjedivih premaza [15]	54
Slika 29. Mehanizmi stvaranja filma	55
Slika 30. Mehanizam stvaranja filma vodenih disperzija [13]	56
Slika 31. Trajekt zaštićen DUPLEX zaštitom [19]	60

Slika 32. Dio razvrstanih uzoraka prije ispitivanja [20]	67
Slika 33. Ispitni uzorci i njihovi sustavi zaštite [20].....	68
Slika 34. Mjerenje debljine prevlake [20]	71
Slika 35. Debljine premaznih slojeva	72
Slika 36. Postupak ispitivanja prionjivosti [20]	73
Slika 37. Ispitivanje prionjivosti uzoraka prije i nakon slane komore [20]	75
Slika 38. Ispitivanje prionjivosti uzoraka prije i nakon vlažne komore [20]	77
Slika 39. Postupak ispitivanja svojstava premaza [20]	79
Slika 40. Rezultati Pull off testa na uzorcima koji se ispituju u slanoj komori [20]	80
Slika 41. Rezultati Pull off testa na uzorcima koji se ispituju u vlažnoj komori [20]	82
Slika 42. Vlažna komora [20].....	83
Slika 43. Uzorci nakon ispitivanja u vlažnoj komori [20]	85
Slika 44. Ispitivanje u slanoj komori [20].....	87
Slika 45. Uzorci nakon ispitivanja u slanoj komori [20]	88
Slika 46. Ispitna ćelija i Potentiostat [20]	90
Slika 47. Uzorci od ugljičnog čelika sa premazima [20]	91
Slika 48. Polarizacijska ispitivanja uzoraka ugljičnog čelika u 3,5 %-tnoj otopini NaCl [20].....	92
Slika 49. Pocinčani uzorci sa premazima [20].....	93
Slika 50. Polarizacijska ispitivanja pocinčanih uzoraka u 3,5 %-tnoj otopini NaCl [20].....	93

POPIS TABLICA

Tablica 1. Redoslijed nekih konstrukcijskih materijala prema vrijednostima stacionarnih potencijala u morskoj vodi pri sobnoj temperaturi [2].....	25
Tablica 2. Vijek trajanja pocinčanih proizvoda u atmosferi [11].....	28
Tablica 3. Metode nanošenja cinka [11].....	29
Tablica 4. Uobičajene temperature za vruće uranjanje [7].....	31
Tablica 5. Postupci pocinčavanja i značajke Zn-prevlaka [7].....	36
Tablica 6. Kategorizacija premaza.....	54
Tablica 7. Trajnost zaštite Zn-prevlakom [8].....	65
Tablica 8. Plan ispitivanja uzoraka u slanoj i vlažnoj komori.....	67
Tablica 9. Debljine prevlaka na uzorcima.....	71
Tablica 10. Ocjene prionjivosti prema ISO 2409.....	74
Tablica 11. Parametri ispitivanja u slanoj komori.....	87
Tablica 12. Rezultati elektrokemijskog ispitivanja na ugljičnom čeliku.....	92
Tablica 13. Rezultati elektrokemijskog ispitivanja na pocinčanim uzorcima.....	93

POPIS OZNAKA I KRATICA

2K PUR – dvokomponentni poliuretan

DAL – oznaka uzorka

E – potencijal, V

E_{kor} – korozijski potencijal, V

i – struja, A

i_{kor} – gustoća korozijske struje, A/cm²

OT – premaz na bazi otapala

PTFE – politetrafluoretilen

PUR – poliuretan

v_{kor} – brzina korozije, mm/god

VOC – (engl. Volatile Organic Coumpounds) – hlapljivi organski spojevi

VRP - vodorazrijedivi premaz

ZKE – zasićena kalomel elektroda

IZJAVA

Izjavljujem da sam diplomski rad na temu **“Zaštita pocinčanih čeličnih konstrukcija vodorazrijedivim premazima“** izradio samostalno uz potrebne konzultacije, savjete, uporabu navedene literature i uređaja za ispitivanje.

Goran Tumara

ZAHVALA

Zahvaljujem se svojoj obitelji, prijateljima i djevojci na pruženoj podršci i razumijevanju tijekom mog studiranja na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

Posebno se zahvaljujem svojim roditeljima što su mi omogućili studiranje i na bezrezervnoj podršci kako za vrijeme studiranja, tako i u privatnom životu.

Zahvaljujem se svojoj mentorici doc. dr. sc. Vesni Alar, dr.sc. Ivanu Stojanoviću i svim djelatnicima u Laboratoriju za zaštitu materijala na stručnim savjetima i velikoj pomoći tijekom izrade ovog diplomskog rada.

1. UVOD

Korozija je proces nenamjernog trošenja konstrukcijskog materijala pod kemijskim, fizikalnim i biološkim djelovanjem okoliša. Izraz korozija dolazi od latinske riječi *corrodere* što znači nagrizati. Pitanjima korozije prvi se znanstveno bavio Mihail Vasiljevič Lomonosov [1].

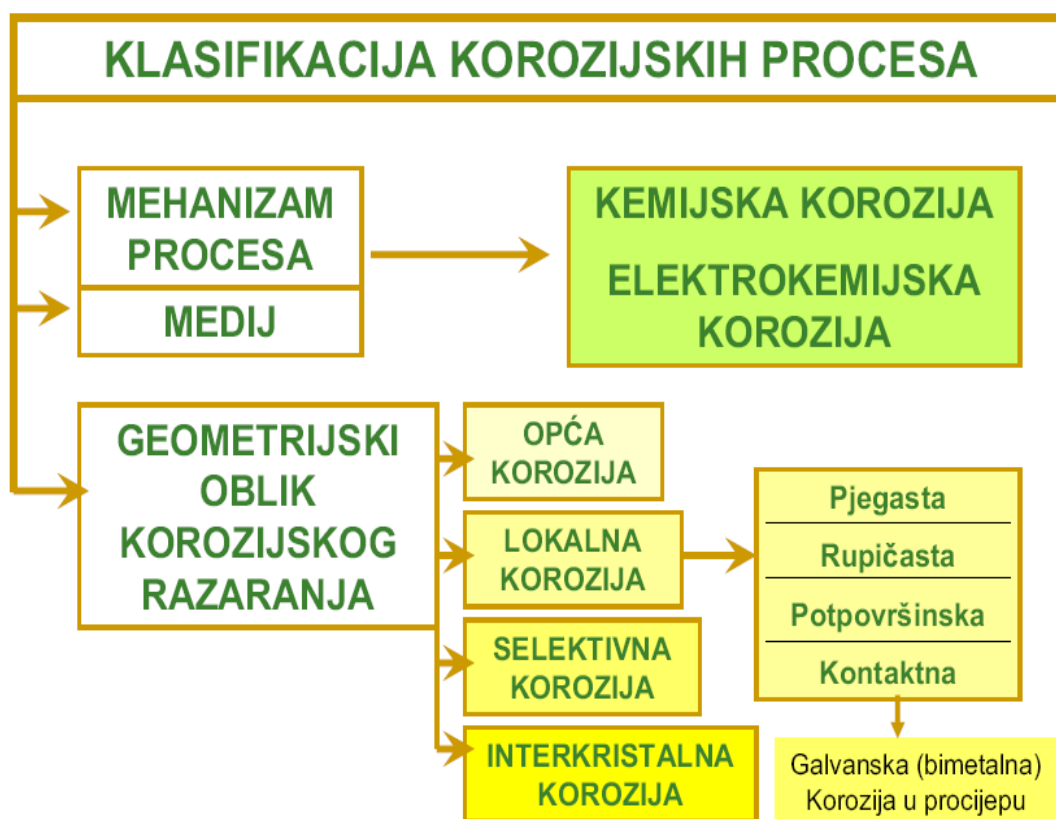
Korozija smanjuje masu i upotrebnu vrijednost materijala u obliku sirovine, poluproizvoda i proizvoda. Ona skraćuje vijek trajanja industrijske i druge opreme te različitih proizvoda, poskupljuje održavanje, uzrokuje zastoje u radu, havarije i nesreće, smanjuje proizvodne kapacitete korodirane i s njom povezane opreme, pogoršava kvalitetu proizvoda itd. Zbog svega toga u pojedinom poduzeću, privrednoj grani ili u privredi kao cjelini nastaju golemi gubici. Brzina i tok korozije ovise o afinitetu i o otporima koji se suprotstavljaju tom procesu.

Ekonomsko značenje korozije raste s industrijalizacijom i mehanizacijom privrede. Naime, količina ugrađenog 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 [2].

Ustanovljeno je da godišnji troškovi zbog korozije metala, uključujući i mjere za zaštitu od korozije, iznose u visokoindustrijaliziranim zemljama do 1000 dolara po stanovniku. Posljednja opsežna istraživanja provedena u SAD u vremenu od 1999. do 2001. godine pokazala su da godišnji troškovi zbog korozije iznose oko 275 milijardi dolara što je oko 3% njihovog nacionalnog dohotka. Ovi podaci nisu potpuni jer ne obuhvaćaju sekundarne štete nastale zbog korozije, npr. nesreće, ugroženost zdravlja ljudi, gubici u proizvodnji, teške ekološke katastrofe, propadanje spomeničke baštine i dr., što znači da su ukupni troškovi i puno veći. Iz navedenog proizlazi veliki značaj pravovremene i kvalitetne zaštite od korozije.

2. KLASIFIKACIJA KOROZIJSKIH PROCESA

Korozijske procese možemo klasificirati u 3 grupe: prema mehanizmu djelovanja, prema ovisnosti o agresivnom mediju i prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja. Na slici 1. shematski je dana podjela korozijskih procesa.



Slika 1. Klasifikacija korozijskih procesa [3]

2.1. Korozija prema mhanizmu djelovanja

Prema mehanizmu djelovanja korozija se djeli na:

- kemijsku (u neelektrolitima) i
- elektrokemijsku (u elektrolitima).

Najrašireniji štetni proces ove vrste je korozija koja kemijskim međudjelovanjem materijala i medija razara materijal.

2.1.1. Kemijska korozija

Kemijska korozija nastaje djelovanjem agresivnog kemijskog elementa na površinu materijala, a zbiva se u neelektrolitima, tj. u medijima koji ne provode električnu struju. Kemijska korozija prepoznaje se po vanjskoj promjeni izgleda i pojavi opne na površini metala. U kemijsku koroziju spada tzv. plinska korozija uzrokovana plinovima izgaranja na visokim temperaturama. Najčešće se pojavljuje kod ventila i u ispušnim cijevima motora broda, te kod toplinske obrade čelika (zavarivanju, toplinskoj obradi itd.) i pri radu uređaja na visokim temperaturama, gdje se korozijski oksidni produkt pojavljuje u obliku okujine. Drugi oblik kemijske korozije nastaje u tekućim neelektrolitima kao što su organske tekućine i otopine raznih supstanci u njima (npr. razaranje metala u nafti pod utjecajem S ili njegovih spojeva) [4].

2.1.2. Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija javlja se na metalima i legurama u dodiru s elektrolitima kao što su voda i vodene otopine kiselina, lužina i soli, pri čemu se odvijaju reakcije oksidacije i redukcije. Oksidacija je reakcija kojom neka tvar ili skupina tvari (reducens) oslobađa elektrone, pri čemu nastaje druga tvar ili skupina tvari. Redukcija je reakcija kojom neka tvar ili skupina tvari (oksidans) veže elektrone, pri čemu nastaje druga tvar ili skupina tvari [4].

Procesi koji prate elektrokemijsku koroziju su:

- anodni proces i
- katodni proces.

Područje gubitka elektrona (oksidacije) naziva se anoda, a područje primanja elektrona (redukcije) naziva se katoda.

Anodni proces (oksidacija ili ionizacija metala) je proces pri kojem element otpušta elektrone i postaje pozitivno nabijeni ion - kation. Kod anodnog procesa jednostavno se stvaraju metalni kationi, dok katodnih procesa ima više.

Katodni proces (redukcija) je proces pri kojem element prima otpuštene elektrone iz anodne reakcije i postaje negativno nabijen ion - anion ili neutralan element (vodikova ili kisikova depolarizacija).

2.2. Vrste korozije prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja

Vrste korozije prema korozije geometrijskom obliku korozijskog razaranja mogu biti:

1. Opća korozija
2. Lokalna korozija
 - a. pjegasta korozija,
 - b. rupčasta korozija (pitting),
 - c. površinska korozija,
 - d. kontaktna korozija: galvansku koroziju i koroziju u procjepu.
3. Selektivna korozija
4. Interkristalna korozija

U praksi se više oblika korozije može pojaviti istodobno. Tako se npr. uz pitting pod određenim okolnostima pojavljuju opća i/ili pjegasta korozija. Osobite pojave korozije zapažaju se ispod zaštitnih prevlaka ili na mjestima njihova oštećenja.

2.2.1. Opća korozija

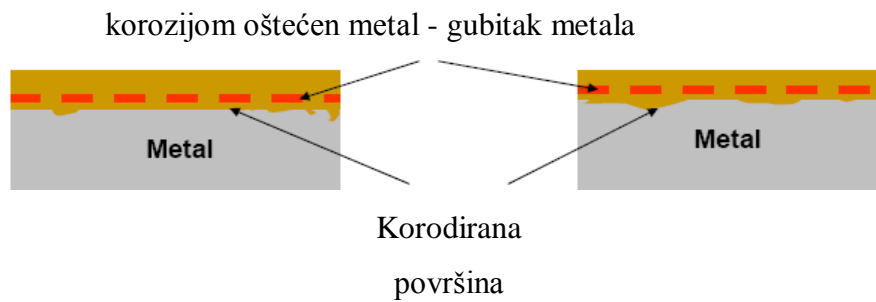
Opća korozija karakterizira se kao korozija s ravnomjernim smanjenjem debljine metala. Ona zahvaća čitavu izloženu površinu materijala, a može biti:

- ravnomjerna
- neravnomjerna.

Ravnomjerna opća korozija je najmanje opasna jer se proces može lako pratiti i predvidjeti kada određeni dio treba popraviti ili ga zamijeniti novim.

Neravnomjerna opća korozija opasnija je od ravnomjerne opće korozije.

Do opće korozije dolazi kada je čitava površina materijala izložena agresivnoj sredini pod približno jednakim uvjetima s obzirom na unutrašnje i vanjske faktore korozije. Ova vrsta korozije najčešća je na velikim plohama (limovima). Na slici 2. prikazano je razaranje stijenske materijala ravnomjernom i neravnomjernom općom korozijom.



Slika 2. Primjer djelovanja ravnomjerne i neravnomjerne opće korozije[4]

Ovaj oblik korozije je znatno manje opasan od lokalnih oblika korozije jer omogućava lako predviđanje vijeka trajanja konstrukcije.

2.2.2. Lokalna korozija

Lokalna korozija nastaje na mikroskopskoj razini i djeluje ubrzano na samo malom lokalnom području. Zbog nedostatka kisika u području korozije, korozija prodire dublje u metal stvarajući tako rupice u materijalu.

Lokalna korozija može se podijeliti na:

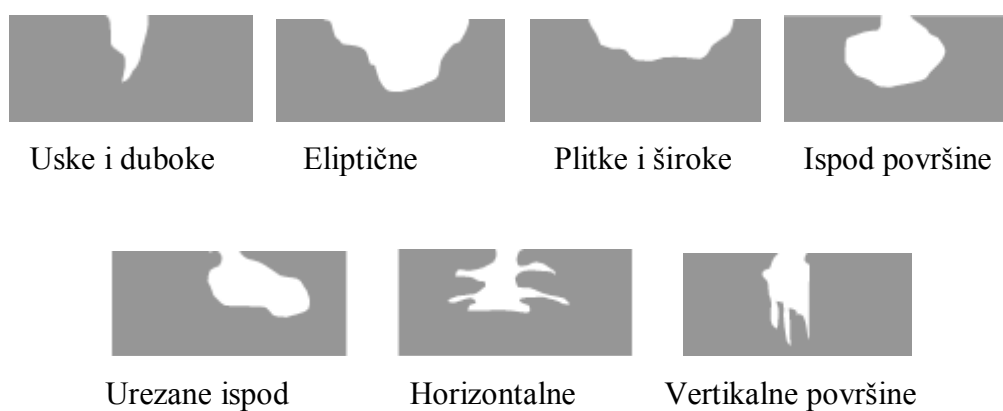
- pjegastu koroziju
- rupičastu ili pitting koroziju
- potpovršinsku koroziju
- kontaktnu koroziju.

Pjegasta korozija je najraširenija pojava lokalne korozije i napada samo neke dijelove izložene površine materijela, (slika 3.).



Slika 3. Razaranja materijala pjegastom korozijom [4]

Rupičasta ili pitting korozija je korozija kod koje nastaju rupičasta oštećenja tj. šupljine koje se protežu od površine u metal. Rupičasta korozija uzrokovana je kada postoji velika katodna i mala anodna površina, zbog čega je jačina napada anode velika. Razlike u potencijalu mogu biti uzrokovane mehaničkim oštećenjem površine, tankom prevlakom oksida, kiselim đepovima vode, korozijom zbog soli, rupica ili pukotina, ulja, plinova i djelomične uronjenosti metala. To je vrlo opasan oblik korozije, čija se brzina općenito povećava sa rastom temperature. Ocjena stanja površine se provodi proučavanjem gustoće rupica, veličine rupica i dubine rupica. Na slici 4. su prikazani oblici rupica kod rupičaste korozije prema normi ASTM G-46.



Slika 4. Oblik rupica kod rupičaste korozije [4]

Potpovršinska korozija je korozija gdje se žarište pittinga širi u dubinu materijala raslojavajući ga (listanje). Potpovršinska korozija je najraširenija na valjanim metalima u dodiru s morskom vodom i s kiselinama. Na površini materijala pritom često nastaju mjehuri jer se u njegovoj unutrašnjosti gomilaju čvrsti korozijski produkti kojima je volumen veći od volumena uništenog metala. Pojavu potpovršinske korozije treba razlikovati od pukotina koje u materijalu nastaju uslijed napetosne korozije, korozijskog zamora ili vodikove bolesti što se pojavljuje zbog prodiranja vodika u metal. Na slici 5. dan je primjer potpovršinske korozije (bubrenje i listanje ispod premaza).

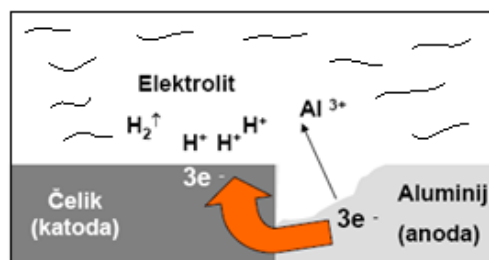


Slika 5. Bubrenje i listanje materijala kod potpovršinske korozije [4]

Kontaktna korozija dijeli se na:

- galvansku koroziju i
- koroziju u procjepu.

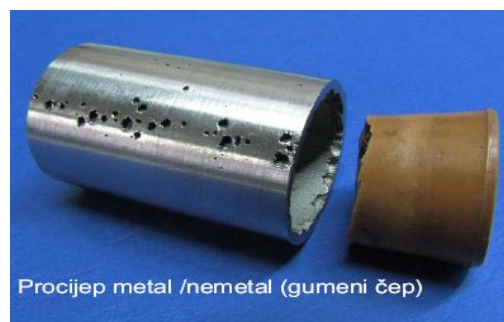
Galvanska korozija nastaje kada se dva različita metala dovedu u električni kontakt, uz prisutnost elektrolita, pri čemu nastaje galvanski članak. Kada nastane galvanski članak, jedan od metala postaje pretežno (ili u cijelosti) anoda i korodira brzinom većom od one kojom bi korodirao da nije spojen u galvanski članak, a drugi postaje pretežno (ili u cijelosti) katoda i korodira manjom brzinom nego da nije spojen u galvanski članak. Plemenitiji metal galvanskog članka postat će katoda i biti će katodno polariziran u odnosu na vlastiti korozijski potencijal u istom korozijskom okolišu. Na slici 6. je prikazana galvanska korozija aluminija u kontaktu sa ugljičnim čelikom u elektrolitu.



Slika 6. Galvanska korozija [4]

Smanjenje sklonosti galvanskoj koroziji postiže se odabirom kombinacije metala koji imaju relativno bliske korozijske potencijale, izolacijom kontakta različitih metala i izolacijom anodnog metala od korozivnog okoliša.

Korozija u procjepu je srodna rupičastoj koroziji, samo što umjesto oštećenja u obliku rupica ima procjepe. Nastaje u procjepu između dva konstrukcijska elementa (slika 7.) zbog razlike u koncentraciji elektrolita (najčešće kisika u elektrolitu).



Slika 7. Korozija u procjepu [4]

2.2.3. Selektivna korozija

Selektivna korozija predstavlja oblik korozije pri čemu dolazi do selektivnog rastvaranja manje plemenite komponente legure. Najvažniji primjeri selektivnog otapanja su: decinkacija mjedi i grafitizacija sivog lijeva, prikazani na slici 8.

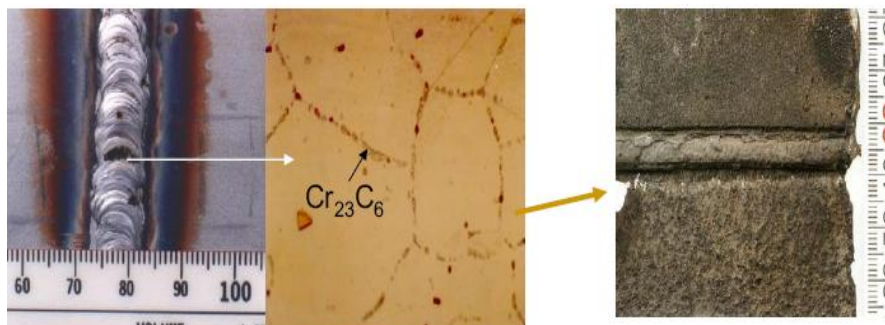
Slično se događa s aluminijskom broncom – dealuminifikacija. Da bi se to izbjeglo bronci se dodaje 4 do 5% nikla, no problem se može ponovo pojaviti kod zavarivanja.



Slika 8. Decinkacija mjedi i grafitizacija sivog lijeva [4]

2.2.4. Interkristalna korozija

Interkristalna korozija je oblik lokalne korozije koja razara materijal na granicama zrna šireći se na taj način u dubinu. Taj vid korozije dovodi do velikog pogoršanja mehaničkih karakteristika metala. Interkristalna korozija se najčešće javlja kod nerđajućih čelika i na legurama. Ova vrsta korozije je najopasniji oblik korozije jer može dugo ostati neprimijećena, a naglo smanjuje čvrstoću i žilavost materijala. Konačna posljedica interkristalne korozije je lom ili čak raspad materijala u zrna. Interkristalne pukotine mogu nastati i kao posljedica napetosne korozije, a pritom pukotine ponekad napreduju i trankristalno. Na slici 9. dan je primjer izlučivanja precipitata Cr_{23}C_6 u zoni utjecaja topline prilikom zavarivanja, te posljedica raspada uz zavar (weld decay).



Slika 9. Runjanje zrna u medijima te raspad uz zavar [4]

3. ZAŠTITA OD KOROZIJE

Metode koje se koriste za zaštitu od korozije [1]:

- 1) Elektrokemijske metode zaštite
 - Katodna zaštita
 - Anodna zaštita
- 2) Zaštita metala obradom korozivne sredine
 - Uklanjanjem aktivatora korozije
 - Inhibitorima korozije
- 3) Primjena korozivno postojanih materijala
- 4) Konstrukcijsko tehnološke mjere
- 5) Zaštita prevlačenjem

3.1. Elektrokemijska metoda zaštite

Temelje elektrokemijske zaštite postavio je Sir Humphry Davy 1824. godine. On je upotrijebio cink za zaštitu bakrenih oklopa na drvenim trupovima ratnih brodova u morskoj vodi. Danas se elektrokemijska zaštita koristi za zaštitu uronjenih i ukopanih metalnih konstrukcija koje nisu lako pristupačne za održavanje premazima, kao što su npr. cjevovodi, lučka postrojenja, brodovi, spremnici, izmjenjivači topline i armatura u građevinarstvu. Ovisno o načinu polarizacije, elektrokemijska zaštita može biti anodna ili katodna.

3.2. Zaštita inhibitorima korozije

Korozivno djelovanje agresivnih komponenata u elektrolitu u praksi se često smanjuje primjenom inhibitora korozije. Inhibitori korozije se definiraju kao tvari anorganskog ili organskog porijekla koje u vrlo malim koncentracijama smanjuju brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih vrijednosti. Nekoliko je mehanizama djelovanja inhibitora, a u pravilu se radi o stvaranju barijere (tanki film ili sloj korozivnog produkta) između okoline i metala, ili pak o promjeni okoline (smanjenje korozivnosti) materijala koji se štiti.

Inhibitori najčešće koče koroziju u tekućinama, ali se koriste i u zaštiti od atmosferske korozije. Prema načinu djelovanja, inhibitori se dijele na anodne, katodne i mješane (anodno-katodne), te prema tome koče li ionizaciju metala (anodnu reakciju), redukciju oksidansa (katodnu reakciju) ili oba ta procesa.

3.3. Primjena korozijski postojanih materijala

Jedan od najvažnijih, ali i najsloženijih zadataka konstruktora je izbor optimalnog konstrukcijskog materijala, pri čemu valja uzeti u obzir mnoge ekonomske i tehničke kriterije čime se utječe na ukupnu konkretnost proizvoda. Korozijsko je ponašanje svakako jedan od važnijih kriterija za izbor materijala, jer se pravilnim odabirom materijala direktno utječe na trajnost i sigurnost konstrukcije u različim uvjetima eksploatacije. Danas se takvi materijali sve više primjenjuju. Korozijski je postojaniji onaj materijal kod kojeg, u jednakim vanjskim uvjetima, dolazi do manje intenzivnog razaranja na površini ili do neželjenih promjena u mikrostrukturi.

3.4. Konstrukcijsko tehnološke mjere

Mnoge konstrukcijske i tehnološke mjere mogu znatno usporiti korozijski proces te samim time produžiti vijek trajanja opreme.

U tom smislu osnovna pravila su:

- za toplinske uređaje predvidjeti djelotvoran sustav za hlađenje konstrukcijskog materijala,
- konstrukciju oblikovati što jednostavnije kako bi se mogla lako čistiti i kvalitetno zaštititi prevlakama,
- onemogućiti nagomilavanje vode ili agresivnih tekućina u uređaju,
- izbjegavati visoke temperature, tlakove, naprezanja i brzine gibanja medija ako to nije nužno,
- provoditi plansko i preventivno održavanje,
- racionalno kombinirati konstrukcijske materijale i metode zaštite.

3.5. Zaštita prevlačenjem

Korozija metala može se zakočiti ili spriječiti nanošenjem prevlaka koje u prvom redu služe kao barijera prema agresivnom mediju. Prevlake mogu biti metalne i nemetalne, a nemetalne mogu biti organske i anorganske.

Metalne se prevlake, pored zaštite od korozije, nanose na površinu drugog metala i u svrhu promjene određenih fizikalno-mehaničkih svojstava površine kao što je tvrdoća, otpornost na trošenje, električna vodljivost, estetika itd.

Nemetalne anorganske prevlake nanose se kemijskim ili fizikalnim postupcima. Fizikalno se takve prevlake nanose izvana, tj. bez sudjelovanja podloge (prevlake emajla, betona). Kemijski se prevlake najčešće oblikuju procesom u kojem sudjeluje površina podloge (konverzijske podloge).

Prevlake se često koriste i za zaštitu od mehaničkog trošenja, estetskih razloga, ili pak regeneraciju istrošenih dijelova. Zaštitno djelovanje prevlaka ovisi o vrsti prevlake, njenoj debljini, o stupnju kompaktnosti i čvrstoći prijanjanja, te postupku samog nanošenja koji uključuje predobradu metalne površine za prevlačenje, nanošenjem u užem smislu i završnu obradu prevlake.

4. PRIPREMA POVRŠINE METALA

Preduvjet za kvalitetno prevlačenje metalnog predmeta je dobra priprema njegove površine. Prije svake zaštite potrebno je s površine ukloniti nečistoće kao što su produkti korozije, okujinu, masnoće i dr. [5].

Nečistoće se uklanjaju postupcima čiji karakter i redoslijed ovise o stupnju onečišćenja, vrsti prevlake i željenom izgledu proizvoda.

Postupci za pripremu površine su:

- mehanički,
- kemijski,
- elektrokemijski,
- odmašćivanje.

4.1. Mehanička obrada

Ovom vrstom obrade se skidaju korozijski produkti, a primjenjuje se nekoliko tipova postupaka [5]:

- Brušenje – može biti grubo i fino, a provodi se čvrstim ili elastičnim kolutovima s abrazivom ili neprekidnom trakom s abrazivom,
- Poliranje – izvodi se pastom ili prahom za poliranje i koristi se za uklanjanje zaostalih neravnina nakon brušenja,
- Obrada u bubnjevima – provodi se za sitne predmete koji nisu osjetljivi na udarce uz rotiranje s abrazivom (kvarcni pijesak, korund),
- Četkanje – vrši se skidanje rahlih korozijskih produkata s površine metala četkama od metalne žice ili perlona. Pri strojnoj obradi se koriste rotirajuće četke,
- Pjeskarenje – služi za uklanjanje korozijskih produkata, te stare metalne ili nemetalne prevlake, i to u struji kvarcnog pijeska ili korunda s komprimiranim zrakom. Korund je puno bolje rješenje jer ne stvara za zdravlje opasnu silikatnu prašinu koja izaziva teške bolesti dišnih organa (silikoza),
- Mlaz vode sa dodacima pijeska – služi za mehaničko uklanjanje nečistoća i smanjuje prašinu u zraku,

- Sačmarenje – provodi se mlazom čelične sačme pomoću specijalnih mlaznica, postupak je vrlo sličan pjeskarenju.

4.2. Kemijska obrada

Kemijska obrada u otopinama kiselina ili lužina (dekapiranje) služi za uklanjanje korozivskih produkata i anorganskih onečišćenja s površine metala [5]. Pri korištenju ovog tipa obrade uvijek postoje određeni zahtjevi kao što su brzo otapanje korozivskih produkata, niska cijena, neotrovnost, mogućnost regeneriranja, neisparljivost i što manje otapanja metala koje se sprječava dodatkom inhibitora. Kiselinsko dekapiranje se najčešće izvodi u otopinama klorovodične ili sumporne kiseline za čelike, dok dušične kiseline koristimo za bakar. Lužnato dekapiranje najčešće se izvodi u otopinama natrijevog hidroksida.

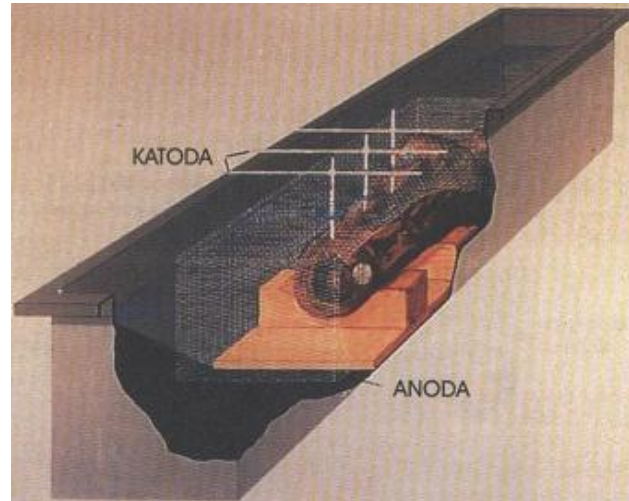
4.3. Elektrokemijska obrada

Elektrokemijska obrada sadrži dva tipa obrade, a to su elektrokemijsko nagrivanje i elektrokemijsko poliranje.

4.3.1. Elektrokemijsko nagrivanje

Pomoću ovog tipa obrade se uklanjaju oksidi i drugi produkti korozije s površine metala, uronjenog u elektrolit, istosmjernom strujom. Može biti anodno ili katodno. Kod anodnog nagrivanja metal je spojen kao anoda i postižu se vrlo dobri rezultati kod predmeta koji nemaju veće izbočine ili udubljenja zbog ravnomjernije podjele gustoće struje. Kod katodnog nagrivanja metal je spojen kao katoda i nalazi se u otopini kiseline, te se na njemu razvija vodik koji mehanički odstranjuje okside s površine metala. Kod ovog tipa nagrivanja nema bojazni od otapanja metala, ali postoji opasnost od vodikove krhkosti koja se može spriječiti kombiniranjem anodnog i katodnog nagrivanja.

Elektrokemijsko nagrivanje se vrlo često primjenjuje u arheologiji kod uklanjanja korozivskih produkata sa potonulih brodova. Vrlo je učinkovita i pri restauraciji i konzervaciji vrijednih predmeta. Na slici 10. dan je prikaz uređaja za elektrokemijsko nagrivanje.

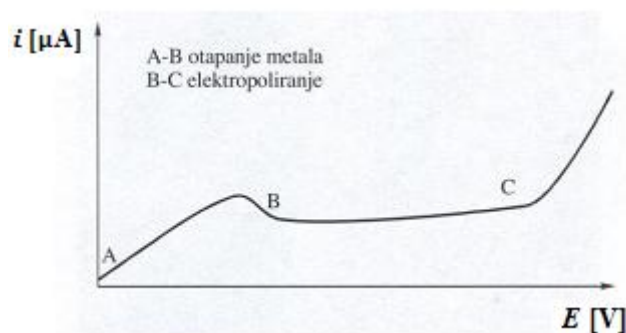


Slika 10. Uređaj za elektrokemijsko nagrivanje [5]

4.3.2. Elektrokemijsko poliranje

To je postupak u kojem ne dolazi do promjene metalne strukture zbog topline oslobođene trenjem (za razliku od mehaničkog poliranja).

Dijelovi koji moraju biti podvrgnuti elektropoliranju su spojeni kao anode u elektrolitu određenog sastava i koncentracije. Na slici 11. prikazana je krivulja anodne polarizacije kod elektrokemijskog poliranja. U području AB na krivulji (1. faza) metal se otapa na makroskopski izdignutim dijelovima površine, a zatim nestaju izbočine i započinje poliranje (BC područje).



Slika 11. Krivulja anodne polarizacije pri elektropoliranju metala [5]

4.4. Odmašćivanje

Odmašćivanje je postupak koji služi za odstranjivanje mineralnih i bioloških masnih tvari, tj. teških ugljikovodika iz nafte, odnosno triglicerida masnih kiselina iz biljki, životinja ili ljudi s površine metala i neophodno je kod pripreme površine za nanošenje prevlaka kako bi prevlaka što bolje prijanjala na metalnu površinu. Postoje četiri vrste postupka: pomoću lužnatih otopina, pomoću organskih otapala, elektrokemijsko odmašćivanje i odmašćivanje ultrazvukom [5].

4.4.1. Odmašćivanje u lužnatim otopinama

Odmašćivanje lužnatim otopinama provodi se u uređajima za odmašćivanje, prskanjem vrućom lužnatom otopinom kao i upotrebom industrijskih deterdženata. Cink i njegove legure se nesmiju odmašćivati u lužnatim otopinama jer se otapaju [5].

4.4.2. Odmašćivanje u organskim otapalima

Ovakav tip odmašćivanja se provodi prskanjem otapala po samom predmetu, uranjanjem ili izlaganjem pari otapala. Postoje zapaljiva i nezapaljiva otapala. U zapaljiva svrstavamo derivate nafte, benzin i petrolej, dok u nezapaljive trikloretilen i tetraklorugljik [5].

4.4.3. Elektrokemijsko odmašćivanje

Elektrokemijsko odmašćivanje može biti katodno, anodno ili kombinirano. Za elektrokemijsko odmašćivanje upotrebljavaju se čelične posude koje se spajaju kao poluelektrode. Katodno odmašćivanje se provodi u kadi s lužnatom otopinom elektrolita u kojoj se nalaze predmeti, koje treba odmastiti, spojeni kao katode. Procesom elektrolize na katodi se izlučuje vodik koji mehanički odvaja masnoću s površine metala. Mjehurići vodika odnose sa sobom čestice ulja koje se kasnije u lužnatoj otopini emulgiraju.

Anodno odmaščivanje je dosta slabije od katodnog pa se zato i rjeđe koristi. Naime, kisik koji se tim postupkom izdvaja na anodi, dosta slabije od vodika odvaja masnoću od površine [5].

4.4.4. Odmaščivanje ultrazvukom

To je završni postupak nakon grubog odmaščivanja. Izvor ultrazvuka je visokofrekventni generator koji daje visoku frekvenciju za pogon pogon titrajućeg tijela. Ultrazvuk se širi iz izvora kroz otopinu i na uronjenom predmetu izaziva velike tlačne i vlačne sile koje odvajaju masnoće od predmeta. Najčešće ovu metodu koristimo za odmaščivanje sitnih predmeta. Glavni nedostatak postupka je cijena, ali je zato vrlo učinkovit [5].

5. NELEGIRANI CRNI METALI

Tehnički crni metali sadrže željezo kao osnovnu komponentu. Nelegirani crni metali dijele se na obične čelike (ugljični čelici) s $< 1,7$ % ugljika i na lijevano željezo s $> 1,7$ % ugljika.

Ugljični čelik je metalna legura, kombinacija dva elementa, željeza (Fe) i ugljika (C), gdje su ostali elementi prisutni u tolikim omjerima da ne utječu na osobine legure. Prema sadržaju ugljika dijele se na niskougljične (od 0,05 do 0,3 % C), srednjeugljične (od 0,3 do 0,6 % C) i visoko ugljične (više od 0,6 % C) čelike. U ugljičnim čelicima kao elementi pratioci osim ugljika nalaze mangan i silicij, a u vrlo malim količinama i sumpor i fosfor.

Posebno treba istaći vrlo brzu, tzv. katastrofalnu oksidaciju čelika u vrućim plinovima izgaranja uz prisutnost pepela. Istodobno s oksidacijom čelika u vrućim plinovima teče i nepoželjni proces razugljičavanja, tj. ukljanjanje ugljika iz metala reakcijama cementita ili grafita s kisikom, odnosno s drugim oksidativnim sastojcima plina. Nelegirani crni metali razugljičavanjem postaju mekši, smanjuje se njihova otpornost na habanje, a čvrstoća i granica zamora opadaju. Izlaganje čelika plinovima koji sadrže vodik pri temperaturama > 250 °C uzrokuje tzv. vodikovu bolest. Meki čelici zahvaćeni vodikovom bolešću često se u unutrašnjosti raslojavaju, a na površini im se pojavljuju mjehurići, dok u tvrdom čeliku nastaju pukotine koje imaju zarezno djelovanje koje vrlo nepovoljno utječe na čvrstoću. U mazivima i tekućim gorivima nelegirani crni metali prilično su otporni na kemijsku koroziju. U atmosferi, u vodi i u vodenim otopinama soli koje nisu inhibitori te u tlu nelegirani crni metali hrđaju, te ta nastala hrđa ubrzava koroziju u atmosferi zadržavajući vlagu na površini metala. Čelik se otapa u kiselim elektrolitima uz vodikovu depolarizaciju i pojavu vodikove bolesti. U lužnatim elektrolitima nelegirani crni metali vrlo polagano korodiraju zbog zaštitnog djelovanja hidroksida i oksida željeza tako da u otopinama s pH-vrijednošću $> 11,5$ praktički nema korozije. Korozija čelika u elektrolitima ubrzava se kontaktom s plemenitijim metalima, kao što su Cu, Ag, Au, Pt, njihove legure itd., pogotovo ako je katodna djelotvornost tih metala velika. Opasan je također kontakt s legiranim crnim metalima koji su gotovo uvijek plemenitiji od nelegiranih crnih metala [2].

6. ZAŠTITNE PREVLAKE

Zaštitne prevlake mogu biti metalne i nemetalne, a nemetalne prevlake mogu biti anorganske i organske.

6.1. Metalne prevlake

Metalne se prevlake nanose fizikalnim ili kemijskim postupcima metalizacije ili platiniranja. Među važnije metode fizikalne metalizacije ubraja se vruće uranjanje, tj. postupak pri kojem se metalna roba uranja u rastaljen metal niskog tališta. Prevlaka nastaje nakon vađenja iz taline skrućivanjem filma zaostalog na obratku zbog kvašenja. Za primjenu vrućeg uranjanja glavni je uvjet da talište podloge bude mnogo više od tališta prevlake. Drugi je uvjet kvalitetnog prevlačenja ovim postupkom mogućnost međusobnog legiranja metala podloge i prevlake. Naime, da bi prevlaka čvrsto prionula na podlogu, mora se između njih oblikovati sloj legure, što se zbiva tijekom uranjanja nastajanjem kristala mješanaca.

Budući da je potpuno kvašenje obratka talinom nužno za dobivanje kvalitetne prevlake, pripremom podloge valja osigurati savršenu čistoću njezine površine, što se postiže završnim čišćenjem tzv. fluksiranjem ili pretfluksiranjem. Time se uklanjaju oksidni i drugi filmovi, nastali na podlozi korozijom nakon uobičajene predobrade. Najčešće se koriste kloridni i fluoridni fluksovi. Postupak s fluksiranjem naziva se i mokrim jer se predmeti nakon ispiranja vodom na završetku predobrade izravno uranjaju kroz fluks u talinu. Fluks, dakle, mora ne samo otopiti film korozijskih produkata nego i osušiti obratke, kako nebi došlo do opasnog prskanja metalne taline. Također, fluks štiti talinu od oksidacije na ulazu obratka u nju, što onemogućuje uključivanje troske u prevlaku.

Pretfluksiranje je posebna operacija predobrade poslije koje se vrši sušenje grijanjem, pa se takav postupak naziv suhim. Pretfluksira se uranjanjem na nekoliko minuta u hladnu ili toplu kloridnu ili fluoridno-kloridnu otopinu. Zatim se, bez međuispiranja, roba suši nekoliko minuta pri 120 do 150 °C u tunelskim ili komornim sušarama. Na pretfluksiranoj površini nema oksidnog filma, a osušeni "pretfluks" pri uranjanju u talinu otapa okside i zaostaje na njezinoj površini.

Mokri postupak zahtjeva vrlo male brzine uranjanja (do 3 m/min), kako bi fluks stigao djelovati, ali je jednostavniji i traži manje opreme i prostora. Suhi postupak omogućuje velike brzine uranjanja i praktički je neizbježan za šuplje predmete i rešetkaste profile.

Kade za talinu se najčešće izrađuju od niskougličnog čelika ili od keramike. Taline Zn, Sn, i Al polako otapaju čelične kade i alat za rukovanje tvoreći tzv. tvrde legure sa željezom. Cinkovoj se talini redovito dodaje 0,0005 do 0,3% Al. Neznatan dio Al povisuje sjaj prevlake, a nešto veći udio smanjuje viskoznost taline i koči stvaranje krhkog međusloja legure, pa se dobivaju tanje i žilavije prevlake. Vrućim uranjanjem spontano nastaju debele prevlake (do 100 μm), a postoji opasnost i od neravnomjerne debljine te krhkosti. Deblje se prevlake dobiju na nižoj temperaturi zbog veće viskoznosti i površinske napetosti taline. Ako je usto i vrijeme prekratko, zaostaje na robu skrtnuta talina, a ne stvara se međusloj legure, pa su prevlake predebele, neravnomjerne i slabo prijanjaju. Naprotiv, duža obrada poboljšava prijanjanje, ali uzrokuje krhkost zbog predebelog međusloja.

Prevlake se mogu stanjivati pomoću brisača, valjaka, sapnica te centrifugiranjem vrućih sitnih predmeta u perforiranim bubnjevima. Tim postupcima se mogu dobiti prevlake tanje od 5 do 10 μm . Naknadna obrada predmeta prevučениh vrućim uranjanjem ne služi samo za stanjivanje prevlaka nego i za postizanje stanovitog izgleda, za dodatnu zaštitu itd.

Fizikalna se metalizacija može provesti vrućim prskanjem, tj. štrcanjem kapljica rastaljenog metala na podlogu. Postupak se još zove i šopiranje. Mlaz kapljica, stvoren brзом strujom zraka ili drugog plina, udara od podlogu, pri čemu se kapljice spljošte, naglo hlade i skrućuju u kružne pločice promjera do 0,1 mm, debele do 0,05 mm. To je popraćeno stezanjem tako da pločice stisnu mikroizbočine podloge prijanjajući na nju tzv. sidrenjem. Na poluskrotnute pločice udaraju nove kapljice tvoreći prevlaku djelomično zavarivanjem, djelomično sidrenjem. Za kvalitetno šopiranje nužna je ravnomjerna mikrohrapavost podloge, što valja osigurati predobradom. Vrućim prskanjem se mogu nanjeti svi metali i oni nemetali koji se taljenjem ne raspadaju, te isto tako se prevlake mogu nanositi i na metale i na nemetale.

Primjena podloga za metalizaciju prskanjem često obuhvaća fino hrapavljenje, što omogućuje prijanjanje. Metali se obično pripremaju za šopiranje suhom obradom mlazom ili grubim odvajanjem čestica kao što je tokarenje, blanjanje, glodanje, brušenje itd. Za hrapavljenje može poslužiti i kemijsko jetkanje.

Za metalizaciju vrućim prskanjem služe raspršivači kapljica u obliku ručnih ili stacionarnih pištolja. Metal se obično tali grijanjem na ušću pištolja, i to najčešće plamenom gorivog plina, odnosno otvorenim ili zatvorenim električnim lukom.

Šopiranjem nanesene prevlake dosta se često naknadno obrađuju, kako bi se smanjila hrapavost i poroznost, povećala čvrstoća prijanjanja ili postignula dodatna zaštita od korozije. Hrapavost se smanjuje brušenjem i poliranjem, valjanjem, čekićanjem, četkanjem, te finim tokarenjem i blanjanjem. Pri poliranju, valjanju i čekićanju, smanjuje se i poroznost zbog površinske deformacije. Smanjivanje hrapavosti prevlake snizuje faktor trenja, povećava otpornost prema habanju i poljepšava izgled, a osobito je povoljno za klizne plohe koje se podmazuju jer pore prevlake djeluju kao "mikrospremnici" maziva. Naprotiv, hrapavost se nesmiije smanjivati, ako se kasnije nanose premazi, jer ona uvjetuje adheziju.

Tanke prevlake (ispod 20 μm) nije moguće nanijeti šopiranjem, ali su lako ostvarive velike debljine (iznad 1 mm). Moguća je i gruba regulacija debljine prevlaka, pa je postupak primjenjiv za povećanje dimenzija istrošenih ili loše izrađenih dijelova. Postupak nije prikladan za prevlačenje dubokih šupljina i unutrašnjosti uskih cijevi.

Ako se za metalizaciju metala primjenjuje plastična deformacija, postupak se naziva platiranjem. Ono se provodi visokim tlakom koji uzrokuje tečenje metala prevlake, a eventualno i podloge. Obično se tom metodom nanose postojaniji metali na jeftinije i/ili čvršće podloge. Često se platirani materijali nazivaju bimetalima ili obučenim metalima. Platiranje se najčešće provodi hladnim ili vrućim valjanjem, odnosno provlačenjem te vrućim prešanjem. Meki se metali mogu utisnuti u podloge i čekićanjem, ali ono je skupo pa se uglavnom primjenjuje za izradu umjetničkih proizvoda. Prevlake su debele između 0,05 i 10 mm, a omjer između njihove debljine i debljine podloge također znatno varira [6]. Pri platiranju potreban je ne samo visok tlak nego i potpuna čistoća dodirnih ploha kako bi se između prevlake i podloge oblikovao međusloj legure koji osigurava čvrsto prijanjanje. Ovim postupkom se mogu postići posebna električna i toplinska svojstva pa se bimetalni proizvodi često primjenjuju u elektrotehnici i termotehnici.

Platiranje plastičnom deformacijom moguće je provesti i primjenom eksploziva. Takvo eksplozijsko platiranje služi najčešće za dobivanje bimetalnih limova. Na lim obloge, položen uz lim podloge, nanese se praškasti ili plastični eksploziv. Podloga je čvrsto oslonjena na temelj radne komore koja se zatvori, pa se s pomoću detonatora izazove eksplozija. Udarni val velikom brzinom odbacuje oblogu prema podlozi i platira je, pri čemu se redovito postižu veće čvrstoće prijanjanja od vlačne čvrstoće slabijeg materijala u bimetalu.

Osim običnim i eksplozijskim platiranjem bimetali se dobivaju i platiranjem prahom. Postupak se još zove i mehaničko platiranje. Metalni se prah može iskoristiti za platiranje vrućim valjanjem ili prešanjem na podlogu, pri čemu prevlaka nastaje sinteriranjem. Međutim, mnogo se češće platiraju prahom proizvodi malih dimenzija u rotacijskim zvonima ili bubnjevima. Platiranje prahom služi za nanošenje mekših metala na tvrde. Najčešće se čelik i sivi lijev prevlače sa Zn, Cd, Pb, Sn, Cu, Al i njihovim legurama.

Metalne se prevlake mogu nanositi i nataljivanjem, tj. lijevanjem na osnovni metal pri nižoj temperaturi od njegova tališta, te navarivanjem, tj. prevlačenjem pri temperaturi višoj od tališta podloge i prevlake.

Nataljuju se lako taljivi metali (olovo, kositar...) na podloge od čelika, bakra ili Cu-legura. Površina podloge mora biti potpuno čista, pa se često primjenjuje i fluksiranje kao prije vrućeg uranjanja. Nataljene prevlake dobro prijanjaju ako se između njih i podloge oblikuje međusloj legure. Adheziju i kompaktnost prevlaka moguće je poboljšati vrućim valjanjem.

Navarivanje se izvodi različitim metodama zavarivanja, a najčešće elektrolučnim postupcima. Između prevlake i podloge oblikuje se međusloj legure koji uvjetuje čvrsto prijanjanje. No, pritom postoji opasnost od nepoželjnih strukturnih promjena i napetosti, što može izazvati pukotine i izobličenje proizvoda. Da bi se to izbjeglo, obratci se često predgrijavaju. Nataljivanjem ili navarivanjem lako je provesti lokalno prevlačenje površine obradaka.

Među postupke kojima se nanose prevlake koje čvrsto prijanjaju ubrajaju se još metalizacija lemljenjem i lijepljenjem, tj. spajanje obloga s podlogama međuslojem lema ili ljepila. Priprema za metalizaciju lemljenjem provodi se uobičajenim postupcima, te fluksiranjem i nataljivanjem lema i na osnovni i na pokrivni metal uz grijanje lemilom ili na drugi način ispod njihova tališta. Zatim se obloga priljubi uz podlogu i spaja daljnjim grijanjem uz eventualnu primjenu tlaka, npr. valjanjem. Za lijepljenje metala na metalne ili nemetalne podloge služe anorganska ili organska ljepila.

Difuzijska se metalizacija temelji na visokotemperaturnom spontanom mješanju nekoga kemijskog elementa s metalom podloge pri čemu nastaju legure u kojima udio elemenata koji čini prevlaku otpada s udaljenošću od površine obratka. Difuzijska metalizacija može biti fizikalna ili kemijska. Najvažniji postupci difuzijske metalizacije su: šerardiranje, alitiranje, inkromiranje, siliciranje, boriranje, te nanošenje "miješanih" prevlaka kombinacijom navedenih postupaka.

Difuzijskom metalizacijom mogu se dobiti prevlake željene debljine izborom vremena obrade i temperature. Postupak difuzijske metalizacije traje između 0,5 i 20 h, a prevlake su debele od 10 do 500 μm . Postupak je spor, a visoke temperature mogu uzrokovati nepoželjne strukturne promjene i izobličenje obradaka. Prijanjanje i otpornost prema smicanju je obično izvrsna.

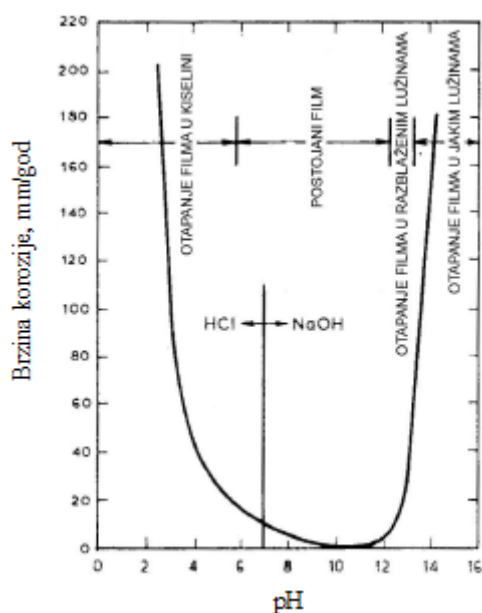
Metalizacija napanjanjem daje prevlake ukapljivanjem i skrućivanjem ili izravnim skrućivanjem metalnih para, tj. fizikalnim PVD-postupkom, odnosno kemijskim, tzv. CVD-postupkom. Ako se napanjanje obavlja pod sniženim tlakom onda se takva metalizacija naziva vakuumskom. Napanju se podloge od metala, poliplasta, stakla i keramike.

Galvanotehnika (galvanostegija, galvanizacija, elektroplatanje) se temelji na katodnoj redukciji iona koji sadrže metal. To se zbiva pri elektrolizi ionskih otopina ili talina, tj. elektrolita, na obratcima spojenima s negativnim polom izvora struje. Galvanske su kupelji najčešće vodene otopine u kojima je glavni sastojak nosilac metala, tj. topljivi spoj čijom disocijacijom nastaju ioni koji katodnom redukcijom tvore metalnu prevlaku. Prije galvanizacije podloga se priprema na uobičajen način, čime valja osigurati potpunu čistoću i dovoljnu glatkoću površine. Galvanski postupci, naime, imaju ograničenu moć pokrivanja i mikroraspodjele, što znači da mikroudubine na hrapavim površinama ostaju nepokrivene ili se u njima taloži tanja prevlaka. Sitni predmeti masovne proizvodnje kao što su vijci, matice, čavli, galvaniziraju se obično u rotacijskim bubnjevima ili zvonima. Galvanski se nanose jednoslojne ili višeslojne prevlake od metala, legura i kompozita. Najčešće se izlučuju cink, nikal, krom, kositar, olovo, kadmij, zlato, aluminij itd., dok su podloge najčešće od ugljičnog čelika, bakra, sivog lijeva, Zn-legura itd. Galvanske prevlake su monometalne ili polimetalne i najčešće se nanose radi zaštite od korozije i trošenja trenjem te radi zaštitno-dekorativnog učinka. Debljina im varira između 0,1 μm i 1 mm, a reparaturne prevlake mogu biti i deblje. Brzina galvanskog prevlačenja je dosta mala ako se ne poduzmu mjere koje poskupljuju postupak. Loša je strana galvanizacije i slaba moć raspodjele prevlake na makro i mikroprofilu obratka, a teškoće se javljaju i pri održavanju kupelji zbog nepoželjnih kemijskih i elektrodnih reakcija. Usto je galvanska oprema prilično skupa, a posebno njezin električni dio [6].

6.1.1. Cink

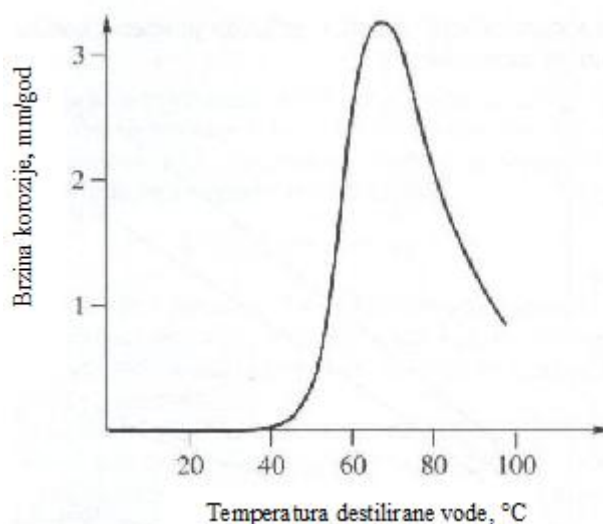
Cink je bio poznat u Indiji i Kini još prije 1500 godina. U prirodi ga nema u elementarnom stanju. Cink komercijalne čistoće je metal plavkasto-bijele boje koja potječe od finog površinskog sloja karbonata, a potpuno čist cink je srebrne boje. Ima gustu heksagonalnu kristalnu rešetku.

Cink je neplemeniti metal sklon u nekim sredinama kemijskoj pasivnosti zbog nastajanja netopljivih kompaktnih slojeva produkata korozije. Nisko talište (419,5 °C) i prilično loša mehanička svojstva koja se osim toga uz pojavu krhkosti naglo pogoršavaju iznad 250 °C ograničavaju primjenu cinka kao konstrukcijskog materijala. Najraširenija upotreba cinka je u obliku prevlaka jer one vrlo djelotvorno štite ugljični čelik od korozije u atmosferi i u prirodnim vodama zbog zaštitnog djelovanja spomenutih produkata vlastite korozije. Čak ako su Zn-prevlake porozne i oštećene, one će u elektrolitima ipak katodnom zaštitom sprečavati korozijsko razaranje čelika. Nadalje, sporom korozijom prevlaka lokalno se povisuje pH-vrijednost, što također djeluje zaštitno na ogoljena mjesta čelične površine. Cink je vrlo nepostojan u atmosferi vrlo zagađenoj kloridima (npr. u neposrednoj blizini mora ili kemijskih tvornica). Cink je obično dosta otporan na vodu te na slabo kisele, neutralne i slabo lužnate otopine jer se i u takvim sredinama često kemijski pasivira. Slikom 12. dan je prikaz ponašanja cinka u različitim otopinama ovisno o pH, od pH = 0 do pH = 16.



Slika 12. Utjecaj pH-vrijednosti na brzinu korozije cinka [5]

U vrućim oksidativnim plinovima cink polagano korodira zbog nastajanja površinskoga zaštitnog sloja ZnO. Prosječna brzina prodiranja korozije u zraku na 390 °C iznosi samo oko 0,1 mm/god tako da su Zn-prevlake praktički postojane gotovo do tališta. Na slici 13. može se vidjeti da na temperaturi od 60° C dolazi do ubrzane korozije cinka.



Slika 13. Utjecaj temperature na brzinu korozije cinka u vodi [5]

Cink je također dosta otporan na maziva i goriva u kojima ima spojeva dvovalentnog sumpora. Cinkove prevlake debljine 25 μm štite čelik od hrđanja 10 do 30 godina u seoskoj, 8 do 16 godina u primorskoj i 4 do 6 godina u industrijskoj atmosferi. Cink korodira poprilično sporo ($< 0,05$ mm/god) čak i u morskoj vodi. Prosječna brzina prodiranja korozije u tlu koje nije kiselo također je mala i obično iznosi $< 0,1$ mm/god.

Gotovo u svim kiselinama cink brzo korodira uz vodikovu depolarizaciju. Pri $\text{pH} > 12,3$ on korodira i u lužinama kada nastaju, također uz vodikovu depolarizaciju, cinkati, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, dajući lako topljive soli. Cink spada u skupinu amfoternih metala koji se mogu pasivirati hidroksidnim ili oksidnim filmovima, odnosno slojevima, samo u srednjem području pH-vrijednosti jer su nastali hidroksidi, odnosno oksidi, topivi i u jako kiselim i u jako lužnatim sredinama. Korozijom takvih metala pri visokim pH-vrijednostima ne nastaju slobodni kationi nego kompleksni anioni s hidroksid-ionima kao ligandima. Korozija amfoternih metala odvija se najsporije uz pH-vrijednosti koje odgovaraju minimalnoj topljivosti njihovih hidroksida ili oksida (za Zn $\text{pH} \sim 10$). U većini elektrolita cink je neplemenitiji od ugljičnog čelika, pa čak i od aluminija. Stoga on u vodljivim sredinama ubrzano korodira ako je u kontaktu s drugim metalima, izuzevši magnezij.

U tablici 1. prikazan je redosljed nekih konstrukcijskih materijala prema vrijednostima stacionarnih potencijala u morskoj vodi pri sobnoj temperaturi.

Tablica 1. Redosljed nekih konstrukcijskih materijala prema vrijednostima stacionarnih potencijala u morskoj vodi pri sobnoj temperaturi [2]

MATERIJAL	STACIONARNI POTENCIJAL E°/V
Magnezij	-1,45 do -1,36
Magnezijske legure	~ -1,35
Cink	-0,83 do -0,76
Aluminij s 99 % Al	-0,66 do -0,53
Duraluminij	~ -0,55
Kadmij	-0,53 do -0,51
Ugljični čelik	0,48 do -0,21
Sivi lijev	-0,42 do - 0,18
SnPb-legura sa 60 % Sn	~ - 0,30
Olovo	-0,31 do -0,26
Kositar	-0,25 do -0,21
Austenitni CrNi-čelik u aktivnom stanju	~ -0,10
Nikl	~ 0,02
Mjed (mesing) sa 60 % Cu	0,05 do 0,27
Bakar	0,10 do 0,28
CuNi-legura sa 70 % Cu	0,08 do 0,32
Krom	~ 0,23
Bronca s 88 % Cu, 10 % Sn i 2 % Zn	0,13 do 0,36
Srebro	~ 0,30
Monel	0,14 do 0,48
Titan	~ 0,37
Austenitni CrNi-čelik u pasivnom stanju	~ 0,60
Grafit	~ 0,70
Zlato	~ 0,70
Platina	~ 0,80

Cink je jedinstven i vrlo koristan metal, posebno u ulozi tankih prevlaka. Može se koristiti kao čista prevlaka ili može biti u kombinaciji sa ostalim materijalima u cilju sprečavanja korozije na čeličnim površinama.

Otporan je na gotovo sve atmosferske uvjete, ali i dalje ostaje dovoljno reaktivan za katodnu zaštitu čelika gdje su cink i željezo u kontaktu. Kod cinka se nestvara kontinuirani i inertni oksidni film kao što se stvara kod aluminija.

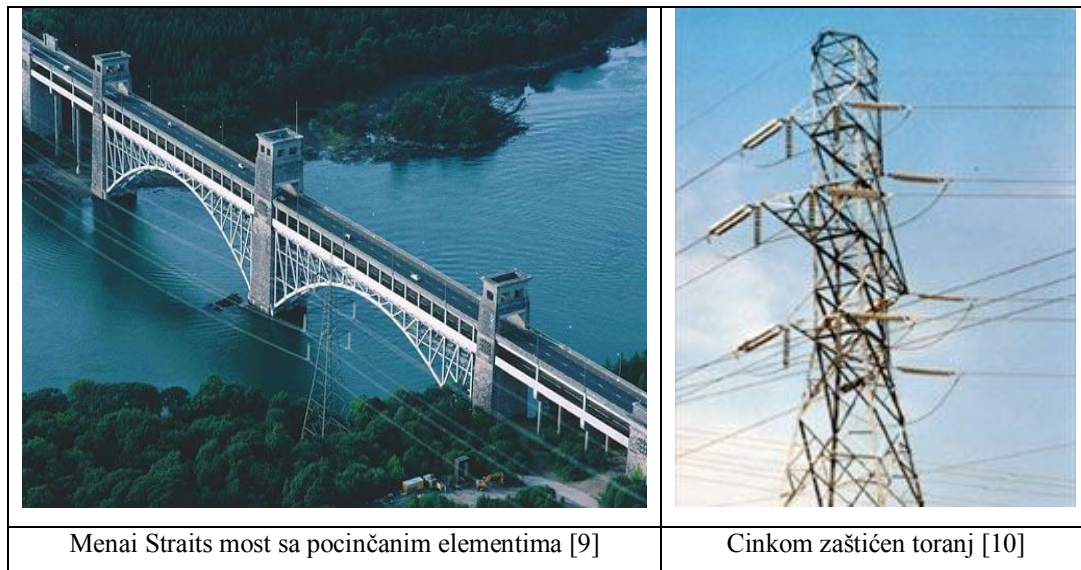
Karakteristike relativne inertnosti prema atmosferskim uvjetima i dovoljna reaktivnost pri zaštiti čelika čine ga jedinstvenim. Njegove prednosti su još njegova laka dostupnost i činjenica da je jedan od najjeftinijih obojenih metala.

Iako se i ostali metali mogu koristiti, kao prevlake na čelicima kao što su magnezij, aluminij i kalcij, nijedan se nije pokazao dovoljno koristan i efektivan kao cink. U SAD-u se godišnje iskoristi preko milijun tona cinka, a otprilike pola toga iznosa se iskoristi kao prevlake za zaštitu čelika. Većina toga se koristi za glavanizaciju i elektrodepoziciju cinčanih prevlaka. U SAD-u se svake godine približno deset milijuna tona čelika zaštiti nekom vrstom cinčane prevlake [1,2,7].

6.1.2. Primjena pocinčanih prevlaka

Cinčane prevlake koriste se u svrhu zaštite od korozije, a primjenjuju se na mostovima, zgradama, morskim plovilima i konstrukcijama, cjevovodima, kemijsko-obradnim opremama, elektranama, ispušnim dimnjacima, spremnicima za pohranu vode i kotlovima [8]. Takve prevlake se obično koriste za zaštitu čeličnih površina od korozije. Te prevlake su anodne za čelične podloge i najvažnije je da se ponašaju kao barijere. Iz tog razloga, anodne prevlake su često pokrivene ili površinski obrađene da bi spriječile razne vrste korozijskih penetracija na površinama čelika. Anodne prevlake imaju negativniji elektrodni potencijal od elektrodnog potencijala metala koji se zaštićuje. Anodne prevlake zaštićuju temeljni metal od korozije ne samo mehanički već i elektrokemijski. Poželjno je da se te prevlake primjenjuju putem procesa koji minimizira poroznost same prevlake. Odabir debljine prevlake ovisi o uvjetima okoliša, a najčešće varira između 50 i 500 μm .

Iskustva sa metalnim prevlakama za infrastrukturne primjene sežu još iz 1940-ih. Zaporni zasuni koji su bili pocinčani su ostali u savršenom stanju bez ikakvog održavanja kroz nekoliko desetljeća. St. Denis Canal Lock Gates u Francuskoj, prevučen 1930. godine je izvanredan primjer. U Velikoj Britaniji ovjesi lanaca i ostale komponente na Menai Straits mostu su bile pocinčane prije 2. svjetskog rata. Tijekom rata most nije bio održavan. Kada su se nakon rata radile kontrole, pocinčani dijelovi mosta bili su u odličnom stanju, a samo premazane čelične konstrukcije su zahrđale. Na slici 14. dani su primjeri konstrukcija zaštićenih cinkom.



Slika 14. Konstrukcije zaštićene cinkom

Smanjena potreba za održavanjem mosta ponukala je Britance da primjene raspršivanje metalnih prevlaka na brojnim cestovnim i željezničkim mostovima u proteklih 40 godina. Korištenje TS metalizacije omogućuje postizanje potpune zaštite od korozije bez potrebe održavanja i preko 30 godina. Pedesetgodišnja učinkovita zaštita je zabilježena u ruralnim sredinama, dok je u industrijskim, urbanim i obalnim sredinama njihov vijek nešto više od dvadeset godina. Životni vijek prevlake od cinka, debljine 255 μm , iznosi oko 25 godina koji bi se mogao produžiti za 15-tak godina kada bi na tu prevlaku nanjeli vinilni završni premaz. Cijena toplinski raspršenog cinka 1998. u SAD-u iznosila je 10\$ po kvadratnom metru ili 0.40\$ po kvadratnom metru za razdoblje od 25 godina [8].

6.1.3. Zaštita pocinčanim prevlakama

Cinčane prevlake zaštićuju na dva načina: da se ponašaju kao barijere te kao galvanska zaštita čeličnih površina, bez obzira koji se tip cinčanih prevlaka koristi. Ta prevlaka štiti od korozije od većine atmosferskih utjecaja tako da se ponaša kao kontinuirana i dugotrajna barijera između čelika i atmosfere. Cink ima manju brzinu korodiranja od čelika, tako da će u svim osim jako zagađenim (kiselim i lužnatim) atmosferama, prevlake od cinka osigurati zaštitu od hrđe na duži vremenski period [11].

Tablica 2. daje približan vijek trajanja pocinčanih proizvoda u atmosferi za različite debljine. To su samo procjene, ali one ukazuju na to da kada se primjeni trajni film, cink daje korozijsku zaštitu proporcionalno sa debljinom prevlake. Znači, što je veća debljina (do neke optimalne točke), bit će duže vrijeme zaštite temeljnog sloja.

Tablica 2. Vijek trajanja pocinčanih proizvoda u atmosferi [11]

DEBLJINA, mm	RURALNO PODRUČJE, god	MORSKO (TROPSKO) PODRUČJE, god	BLAŽE MORSKO PODRUČJE, god	PREDGRADE, god	GRAD, god	INDUSTRIJSKO PODRUČJE, god
0.0036	50	40	35	30	25	15
0.0023	35	30	25	20	17	9
0.0018	25	20	15	12	10	7
0.0011	10	8	7	5	4	3
0.00066	7	6	5	4	3	2
0.00044	5	4	3	3	2	1

Postoji nekoliko metoda nanošenja cinka na čelične površine (tablica 3.). Svaki od tih procesa ima svoje jedinstvene karakteristike.

Tablica 3. Metode nanošenja cinka [11]

METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE SA CINKOM	
1.	Vruće uranjanje <ul style="list-style-type: none"> • vruće uranjanje poslije obrade • kontinuirano linijsko
2.	Elektrokemijsko nanošenje
3.	Kemijsko nanošenje cinka
4.	Šerardiranje
5.	Naštrcavanje
6.	Premazi <ul style="list-style-type: none"> • organski • anorganski

6.1.4. Postupci nanošenja cinka

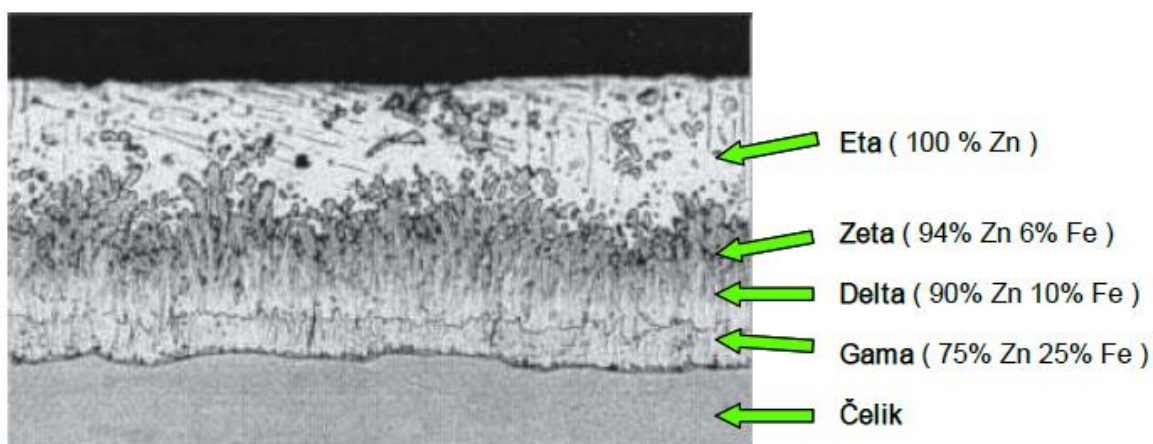
6.1.4.1. Vruće uranjanje

Vruće uranjanje je glavni proces nanošenja cinka na čelik. Dva francuska inženjera su to prvi predložili otprilike u isto vrijeme (1840). Od tada je u porastu. Vruće uranjanje je proces u kojem se prvo očisti površina čelika od svih nečistoća i okujina i zatim se uranja u rastaljeni cink. Rastaljeni cink brzo vlaži očišćeni čelik i spaja se sa njime tvoreći čvrstu vezu između cinka i površine čelika. Jedna od najvećih prednosti ovog postupka je taj da kad je objekt uronjen, izvučen, i ohlađen, proces je gotov i s galvaniziranim predmetom se može rukovati bez straha od oštećenja. Prevlake dobivene vrućim uranjanjem su hrapave i omogućuju neprobojnu i dugotrajnu barijeru protiv većine atmosferskih korozivskih procesa [11].

6.1.4.1.1. Vruće uranjanje poslije obrade

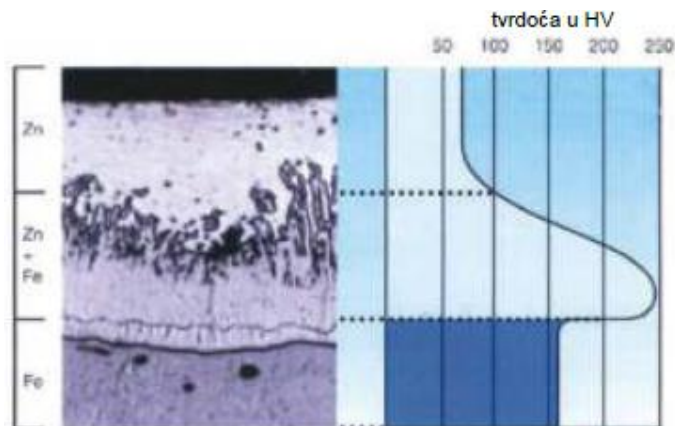
Vruće uranjanje je proces, sa kojim će inženjer koji se bavi korozijom, imati najviše kontakta. To je jedna od prvih metoda koja se koristila za prevlačenje cinkom. Vrlo je učinkovita i kontinuirano se koristi već godinama sa malim poboljšanjima. Taj proces ima vrlo širok raspon primjene od najsitnijih dijelova kao što su vijci i matice pa sve do velikih kao što su spremnici, kontejneri, šine...

Na slici 15. dan je presjek mikrostrukture pocinčane čelične površine. Iz slike se može vidjeti da se prevlaka cinka sastoji od γ , δ , ζ i η -faza. γ - gama faza sadrži 75% Zn i 25% Fe, δ -delta faza sadrži 90% Zn i 10% Fe, ζ - zeta faza sadrži 94% Zn i 6% Fe dok η - eta faza sadrži 100% Zn. Ne postoji linija koja razgraničava željezo od cinka, nego stupnjeviti prijelaz od čistog željeza do čistog cinka i to osigurava čvrstu vezu između ta dva materijala.



Slika 15. Presjek cinkove prevlake izvedene postupkom vrućeg pocinčavanja [12]

Tvrdoće pojedinih faza pocinčane prevlake prikazane su na slici 16.



Slika 16. Tvrdoća cinkove prevlake po slojevima [12]

Struktura prevlake od cinka i njegova debljina ovisi o sastavu i fizikalnim uvjetima u kojima je čelik bio obrađen baš kao i temperatura te vrijeme obrade u kupki. Teže prevlake teže da se talože na hrapavu površinu ili na grubozrnate čelike. Ukupna debljina legirnog sloja ima tendenciju da bude nešto veća na rubovima. Debljina prevlake se može kontrolirati tako da se kontrolira vrijeme uranjanja i brzina vađenja. Kada se zahtjeva tanka prevlaka, cink se mehanički makne sa površine. Mali dijelovi i dijelovi sa navojem su često centrifugirani nakon što su bili vruće umočeni u cilja da bi se uklonio višak cinka.

Jedan od nedostataka galvanizacije vrućim uranjanjem je mogućnost deformacije strukture tijekom zagrijavanja u kupci.

Ovaj postupak se koristi u slučajevima kada je nužno postići deblju prevlaku, jer galvanizacija u tom slučaju nije ekonomična [7]. Takve poteškoće se mogu izbjeći sa odgovarajućim galvanskim tehnikama. Sve u svemu, ovo je vrlo koristan proces, posebice za komplicirane i razmjerno lagane predmete. U tablici 4. su dane uobičajene temperature pocinčavanja postupkom vrućeg uranjanja.

Tablica 4. Uobičajene temperature za vruće uranjanje [7]

VRSTA PREVLAKE	TEMPERATURA TALJENJA, °C	TEMPERATURNI INTERVAL OBRADE, °C	UOBIČAJENA TEMPERATURA OBRADE, °C
Cink	420	440 – 460	450

6.1.4.1.2. Kontinuirano linijsko uranjanje

Kontinuirano linijsko galvaniziranje je proces galvaniziranog vrućeg uranjanja koje je razvijeno 1930. godine, gdje zavojnice od čelika mogu biti neprekidno vruće uronjene.

Vrlo male količine aluminijske su dodane u cinčanu kupku što omogućava dobru adheziju i dovoljnu duktilnost da je moguće duboko vučenje i savijanje bez značajnijeg oštećenja same prevlake. Većina vruće uronjenih čelika koji se koriste u izradi metalnih građevina su izrađeni metodom neprekinutih traka. Približno 6,5 milijuna tona čelika se godišnje prevuče ovim procesom koji se karakterizira kao najbolja upotreba cinka u vidu zaštite od korozije.

Prevlake od cinka dobivene ovim procesom se razlikuju od prevlaka dobivenih vrućim uranjanjem u tome što se u ovom procesu ostvaruje legiranje između čelika i cinka.

Slika 17. prikazuje mikrografski prikaz kontinuiranih trakastih linija dobivenih galvaniziranjem, gdje se jasno vide granice između dva metala.



Slika 17. Mikrografski prikaz kontinuiranih trakastih linija [11]

6.1.4.2. Elektrokemijsko nanošenje cinka

Elektrokemijsko nanošenje cinka je bitno hladniji proces uspoređujući sa toplinom koja se javlja kod vrućeg uranjanja. Većina ovih procesa su neprekidna i primjenjuju se na limove, žice, te električne kablove i slične objekte. Dobiva se tanki sloj čistog cinka koji ima odlična prijanjajuća svojstva. Prevlaka je glatka, bez sjajnih karakteristika i može biti brzo pripremljena za bojanje. Prevlake na limu obično imaju težinu od otprilike 19 do 62 grama po kvadratnom metru. Elektrodepozicijski čelik nudi proces primjene cinčanih prevlaka na dijelove koji nemogu biti vruće uranjani. To je posebno korisno kod onih dijelova koji mogu biti oštećeni pri povišenim temperaturama.

Elektro galvanizirani čelik može biti brzo i jednostavno pripremljen za nanošenje organskih premaza. Mnogi organski premazi imaju dobra adhezijska svojstva sa cinčanom površinom i u kombinaciji sa cinčanom podlogom produljuju životni vijek prevlaka.

Na vanjskim površinama, elektro galvanizirani proizvodi su najčešće obojeni da povećaju korozijsku otpornost i zaštite tanku cinčanu prevlaku.

6.1.4.3. Kemijsko nanošenje cinka

Kemijsko nanošenje cinka je postupak sličan elektrokemijskom nanošenju, iako nije kontinuiran i primjenjuje se kao šaržni postupak. U njemu se debljina cinka može kontrolirati tako da se vodi računa koliko je dugo predmet uronjen u kupci. Ovo je vrlo efektivna metoda primjene cinka na male predmete. Najčešće se koristi za predmete manjih dimenzija koji se prevrću u bubnju koji se nalazi u kupci.

Kemijski cinčane prevlake su tamno sive boje. Prevlaka je od čistog cinka i homogenog je sastava [11].

6.1.4.4. Šerardiranje

Šerardiranje je proces koji se koristi za relativno male dijelove. Primjenjuje se kada se cinčane prevlake nanose na očišćeni čelik tako da dijelovi rotiraju u zatvorenom bubnju u prisutnosti cinkove prašine na temperaturi od 370 do 430 °C. Cijevi, matice, svornjaci i ostali mali odljevci su obrađeni na ovaj način. Ovaj se postupak najčešće koristio u početku dvadesetog stoljeća. Danas se još rijetko koristi u SAD-u [11].

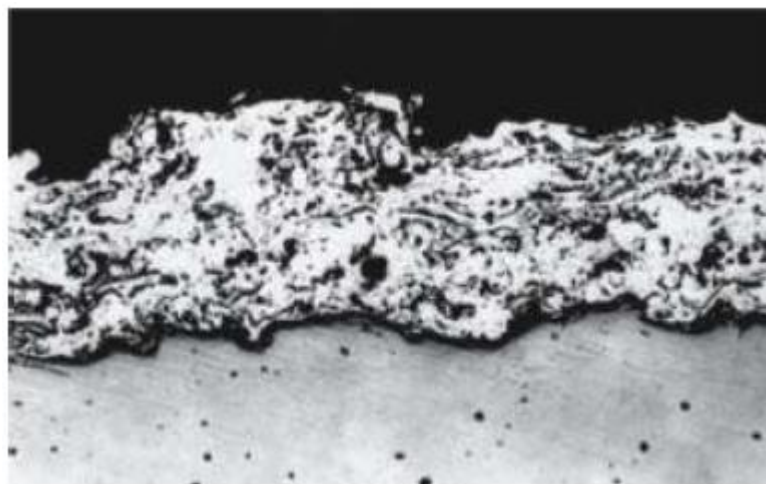
6.1.4.5. Raspršivanje cinka

Raspršivanje cinka je postupak gdje je cink rastaljen u pištolju i pomoću stlačenog zraka raspršen na površinu čelika. Čelik je najčešće izpjekaren. Cink bi se trebao nanijeti što prije nakon što je površina bila pripremljena da bi se izbjegla oksidacija čelika i osigurao se efektivan metal-metal spoj. Spoj može biti narušen ili zbog oksidacije ili zbog temperature čelika u vrijeme kada je cink nanesen na njega. Na slici 18. prikazan je postupak metalizacije.



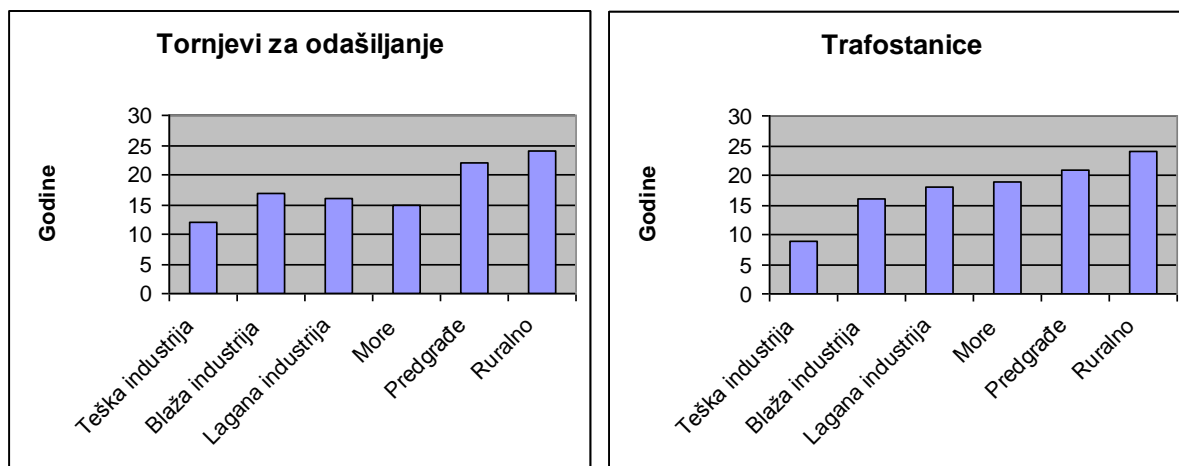
Slika 18. Metalizacija - jedan od postupaka primjene cinčanih prevlaka [11]

Raspršivanje cinka se može izvršiti na dva načina. Prvi je proces u kojem se cink u obliku žice ubacuje u plamen. Struje stlačenog zraka raspršuje rastaljeni metal i odvodi ga iz mlaznice. Cinčana žica se dodaje neprekidno u pištolj sve dok pištolj radi. Drugi postupak uključuje korištenje cinkovog praha. Usitnjeni cink je transportiran do pištolja pomoću plina i zagrijan pomoću plamena koji okružuje mlaznicu. Komprimirani zrak daje pokretačku silu pari rastaljenog cinka pri udaru u metal. Sprejani cink ovog tipa može se primijeniti na konstrukcije bilo koje veličine i oblika. Prevlaka ovisi o operateru koji ju nanosi i o odgovarajućoj vještini da bi se dobio gladak i ravan film na površini. Sprejanje cinka je teško ostvarivo, ako ne i nemoguće u šupljinama, uglovima i sličnim područjima. Zbog poroznosti rastaljenog metala, sprejani cink se najčešće koristi kao baza za pokrivne organske površinske premaze. Na slici 19. dan je prikaz mikrostrukture prevlake cinka dobivene metalizacijom.



Slika 19. Prevlaka cinka dobivena metalizacijom [12]

Jedan od starijih primjera primjene, ali koji se i danas upotrebljava, je korištenje cinkovih prevlaka za električne elemente. Stotine tisuća odašiljačkih tornjeva su zaštićeni vrućim uranjanjem galvaniziranog cinka. Slika 20. prikazuje prosječan vijek trajanja zaštite cinkovim prevlakama na tornjevima i trafostanicama.



Slika 20. Prosječan vijek održavanja [11]

Čelični okviri u električnim trafostanicama su tipičan primjer kompleksnih konstrukcija na kojima cinkove prevlake pružaju odličnu zaštitu od korozije. Takve konstrukcije nemogu biti dovoljno dobro zaštićene samo organskim prevlakama zbog toga što imaju stotine rubova, uglova, zavara, zakovica itd. Samo prevlake sa svojstvima cinka mogu pružiti adekvatnu zaštitu. Sažetak tih svojstava se nalazi u tablici 5.

Tablica 5. Postupci pocinčavanja i značajke Zn-prevlake [7]

NAZIV POSTUPKA	NAČIN PREVLAČENJA	ZNAČAJKE POSTUPKA	ZNAČAJKE PREVLAKE
Vruće pocinčavanje (vruća galvanizacija)	Uranjanje u talinu rastaljenog cinka	Vrlo brzo prevlačenje, prikladno za kontinuirani rad, slabo iskorištenje taline, nije moguće nanositi tanke prevlake	Neravnomjerna debljina, čvrsto prijanjanje zbog međusloja legure s podlogom
Galvansko pocinčavanje	Katodna redukcija iona pri elektrolizi otopina Zn-spojeva	Sporo nanošenje i skupa oprema	Porastom vremena raste debljina prevlake, ali je neravnomjerna na profiliranim predmetima
Difuzijsko pocinčavanje (šerardiziranje)	Ugrijavanje predmeta u Zn-prahu u retorti koja rotira	Vrlo sporo nanošenje, prikladno za male predmete	Prevlaka izvrsno prijanja (legura Zn s prevlakom), laka regulacija debljine koja je ravnomjerna
Vruće prskanje ili naštrecavanje (raspršivanje)	Prskanje Zn-taline pištoljem grijanjem plinom ili električnim lukom	Prikladno za velike predmete i objekte na terenu, moguće je prevlačenje i nemetala, veliki gubici pri obradi dugih predmeta	Šupljikavost i hrapavost, mogu se dobiti debele prevlake, a gruba je regulacija debljine višeslojnim nanošenjem
Mehaničko platiranje prahom	Obrada u smjesi Zn-praha, staklenih kuglica i vodene otopine u posudi koja rotira	Prikladno za obradu malih predmeta, visoko iskorištenje Zn-praha	Moguća je fina regulacija debljine i vrlo ravnomjerna debljina prevlake
Pocinčavanje fizikalnim neparivanjem (PVD postupak)	Skrućivanje Zn-para na hladnom predmetu dobivenih grijanjem cinka u vakuumu	Skupa oprema, prikladno za male predmete, moguće je prevlačenje nemetala, sporo nanošenje	Prevlake su tanke (do 1 μm) i imaju visoku glatkoću

6.2. Nemetalne prevlake

6.2.1. Nanošenje nemetalnih anorganskih prevlaka

Nemetalne anorganske prevlake nanose se fizikalnim ili kemijskim postupcima. Fizikalno se takve prevlake obično nanose izvana, tj. bez sudjelovanja podloge. Kemijski se prevlake najčešće oblikuju procesom u kojem sudjeluje površina podloge.

Možda najvažniji fizikalni postupak je emajliranje, tj. prevlačenje alkalijским borosilikatnim staklom koje se natali na metalnu podlogu. Emajliraju se prije svega niskouglični čelici, sivi lijev i aluminij, a za ukrasne svrhe obojeni metali.

Emajl se proizvodi kao granulat iz praškaste smjese koja tvori staklo taljenjem na 1000-1500 °C i rasprskava u zrnca pri lijevanju u vodu [6]. Glavne su sirovine kremeni pijesak, boraks, glinenac, soda, potaša i drugi karbonati koji toplinskim raspadom daju okside alkalijских i zemnoalkalijских metala. Pomoćne su sirovine oksidansi, dodaci za prijanjanje, zamućivači i neki dodaci za bojenje. Oksidansi daju pri taljenju kisik, što osigurava potpuno izgaranje organskih onečišćenja u CO₂ i vodenu paru čime se sprečava sniženje kakvoće prevlake pojavom crnih točkica i mjehurića od čađe i plinova koji bi nastali nepotpunim izgaranjem pri pečenju emajla. Dodaci za prijanjanje bitno povećavaju adheziju prevlake, posebno na čeličnim površinama. Zamućivačima se prikriva površina neplemenitih metala, na kojoj ispod emajla redovito ima mrlja zbog neravnomjerne oksidacije, pa bi prozirnost onemogućila dekorativni učinak emajliranja. Metali za emajliranje se obično pripremaju na uobičajen način. Emajlna kaša se nanosi na metal uranjanjem, prelijevanjem ili prskanjem. Poslije uranjanja ili prelijevanja kaša se okretanjem obradaka ravnomjerno razlijeva, a višak se uklanja ocjeđivanjem i otresivanjem. Prskanje se obavlja pištoljem pomoću stalačenog zraka. Pri uranjanju se mogu dobiti ravnomjerniji slojevi s manje vode ako se primjeni elektroforeza uz ~100 kV. Nanesenu suspenziju treba osušiti da ne dođe do mjehurenja i ljuštenja prevlake isparivanjem vode, te se nakon sušenja vrši pečenje emajla u komornim ili tunelskim pećima. Zatim se vrši pudranje pri kojem se puder tali dok je podloga dovoljno vruća, a kad se ohladi, stavi se opet u komornu peć i užari. Postupak se ponavlja 1-3 puta. Emajl se peče na 3-10 min između 480 i 1100 °C. Debljina emajlnih prevlaka na čeliku se kreće između 0,1 i 0,8 mm. Deblji slojevi bolje štite od korozije, ali su često manje otporni na visoke temperature.

Emajl ima malu vlačnu, ali veliku tlačnu čvrstoću, solidan je električni izolator, vatrostan, ali i krhak. Emajliranjem se dobivaju lijepe i glatke prevlake koje u različitim okolnostima štite metal. Glatkoća omogućuje lako čišćenje i povećava otpornost na trošenje trenjem, ali postupak je investicijski i izvedbeno prilično skup.

Mnoge se nemetalne anorganske tvari i njihove smjese s metalima mogu nanijeti na metalne i nemetalne podloge vrućim prskanjem u rastaljenom stanju, tj. postupkom koji je analogan šopiranju. Najčešće se nanose oksidi, boridi, silicidi, karbidi i nitridi, te njihove međusobne smjese. Posebno valja spomenuti premazna sredstva anorganskog karaktera na bazi vodenog stakla koja s vlagom i CO_2 iz zraka tvore premaze od koloidnog SiO_2 pri izlaganju zraku.

Konverzijske se prevlake dijele na oksidne, fosfatne, kromatne i ostale, a tvore se na podlogama od metala ili metalnih prevlaka.

Oksidi se nanose kemijskim ili elektrolitičkim postupcima, i to najčešće na ugljični čelik i na aluminij. Elektrolitička se oksidacija naziva i anodizacija jer se sloj oblikuje pri spajanju obratka s pozitivnim polom izvora struje. Tvorba vidljivih oksidnih ili hidroksidnih slojeva na nelegiranim željeznim materijalima naziva se bruniranjem. Bruniranje daje tanke, krhke i porozne prevlake Fe-oksida i hidratnih oksida. One imaju estetski učinak, ali slabo štite od korozije, osobito ako nisu impregnirane uljem, voskom i sl.

Eloksiranje je skup postupak, ali omogućuje mnogo širu primjenu aluminijske i Al-legura zbog zaštitnog i dekorativnog učinka. Slojevi oksida su tvrdi i otporni na trošenje trenjem, ali su krhki pa pucaju okomito na podlogu pri savijanju. Pritom se, doduše, sloj ne ljušti, ali pukotine mogu napredovati i kroz metal. Prevlake električki izoliraju uz probojni napon od 500 V i više. Eloksirani se aluminij vrlo često primjenjuje u arhitekturi, finoj mehanici, optici i elektrici, za ukrasne dijelove na vozilima itd.

Fosfatiranje je proces obrade metala u otopinama fosfata i fosforne kiseline radi povećanja otpornosti prema atmosferskoj koroziji ili predobrade za bojanje i lakiranje. Ono može biti kemijsko ili elektrokemijsko. Elektrokemijsko zbog velikih investicijskih troškova nema veću primjenu, a same prevlake nisu neke iznimne kvalitete. Kemijski postupci fosfatiranja se provode ili potapanjem u otopini ili raspršivanjem. Mogu biti vrući i hladni. Vruće fosfatiranje se provodi na temperaturi od oko 100 °C i traje 30-60 minuta [6]. Dodavanjem oksidansa se može smanjiti i temperatura i vrijeme samog postupka. Najveći nedostatak vrućeg fosfatiranja je velika potrošnja energije i složeno održavanje kupelji zbog čestog nadoknađivanja isparene vode.

Hladno fosfatiranje se provodi pri sobnoj temperaturi i ono omogućuje zaštitu predmeta pomoću mlaznice. Prednost hladnog fosfatiranja pred vrućim je što se može primjenjivati za fosfatiranje velikih površina. Fosfatne su prevlake, osobito deblje, kristalične i hrapave, krhke i bez sjaja. Fosfatni slojevi su izrazito porozni i zbog toga ne pružaju potpunu zaštitu od korozije, ali su zato odlična podloga za nanošenje organskih prevlaka [6].

6.2.2. Organske prevlake

Zaštita metalnih površina organskim prevlakama je jedan od najrasprostranjenijih postupaka u tehnici. Čak 75% ukupnih metalnih površina zaštićeno je organskim prevlakama. Neke površine jedino mogu koristiti takav tip zaštite.

Boje i lakovi

Boje i lakovi su organska tekuća zaštitna sredstva koja nakon sušenja stvaraju na površini predmeta kompaktni zaštitni sloj i izolira površinu metala od vanjske sredine i tako je štiti od korozije.

Boje sadrže veziva i pigmente uz eventualni dodatak otapala. One daju relativno meke i ne baš glatke zaštitne slojeve. Lakovi su pigmentirane ili nepigmentirane otopine veziva u organskim otapalima koje daju dosta tvrde i glatke zaštitne slojeve. Pigmentirani lakovi se nazivaju lak-bojama.

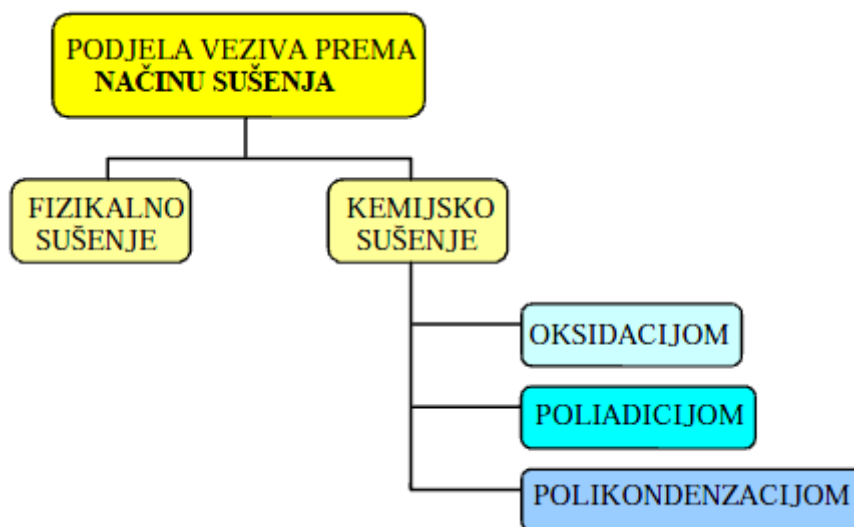
Temeljni sastoci organskih premaza su :

- veziva
- pigmenti i punila
- otapala
- aditivi

Veživa

To su organske tvari u tekućem ili praškastom stanju koje povezuju sve komponente premaznog sredstva, a nakon nanošenja stvaraju tvrdi zaštitni sloj.

One nose najveći dio odgovornosti za mehanička i kemijska svojstva premaza. Dijelimo ih prema porijeklu na prirodna i umjetna, no češća je podjela prema načinu sušenja (slika 21.).



Slika 21. Podjela veziva [13]

Do prvog svjetskog rata upotrebljavala su se isključivo različita prirodna ulja, ali zbog predugog vremena sušenja su se počele primjenjivati sintetičke smole.

U određenom premaznom sredstvu često se kombiniraju različita veziva, kako bi se postigla željena svojstva premaza. Važna su veziva na osnovi sušivih masnih ulja, poliplasta, derivata celuloze, prirodnih smola, prirodnog ili sintetičkog kaučuka i bituminoznih tvari.

Sušiva ulja su esteri glicerola i masnih (karboksilnih) kiselina, među kojima prevladavaju one s dvostrukim vezama između atoma ugljika. Takva se ulja dobiju iz sjemenki lana i nekih vrsta tropskog drveća, a suše se, odnosno otvrdnjavaju, oksidativnom polimerizacijom djelovanjem kisika iz zraka. Uljni su premazi primjenjivi za metale i drvo, žilavi su i postojani u atmosferi, čak i uz nagle promjene temperature i vlažnosti, ali su meki, neotporni na visoke temperature i nepostojani u mnogim kapljevinama (lužnatim i organskim otapalima) pri trajnom uranjanju.

Najraširenija poliplastična veziva su alkidne smole, poliesteri viševalentnih alkohola (npr. glicerola) i dvovalentnih karbonskih kiselina. Čisti alkidni naliči nisu sušivi na zraku, pa ih nakon isparavanja treba peći pri 120-200 °C radi kemijskog otvrdnjavanja.

Alkidi se vrlo često modificiraju drugim vezivima, kao što su polusušiva i nesusiva ulja, poliuretani, epoksidne smole itd. Čisti alkidi daju tvrde i glatke prevlake, otporne do 120 °C i postojane u atmosferi i slatkoj vodi.

Dodavanje masnih ulja prevlaka postaje mekša i žilavija, tj. otpornija na udarce i savijanja. Modificiranje epoksidnim smolama, poliuretanima i akrilatima povećava postojanost u slabo kiselim i slabo lužnatim otopinama.

Epoksidne smole su polieteri viševalentnih alkohola i fenola koji sadrže etilenoksidne (epoksidne ili oksiranske) prstene i slobodne OH-skupine, što omogućuje njihovo katalitičko ili termičko otvrdnjavanje daljnjim povećanjem i umrežavanjem makromolekula, pri čemu sudjeluju drugi fenoli, amini, poliamidi i poliuretani.

Na osnovi epoksidnih smola proizvode se:

- jednokomponentna premazna sredstva koja se peku (s čistim epoksidnim ili s epoksidno-fenolnim vezivima), a neka od njih su vodorazrjeđiva,
- dvokomponentna premazna sredstva koja otvrdnjavaju katalitički ili pečenjem (npr. s epoksidnim ili poliamidnim smolama s otapalom ili bez njega, s epoksidnim smolama i aminima itd.).

Treba naglasiti epoksidno-esterska i epoksidno-katranska premazna sredstva. Epoksidni esteri nastaju iz smjesa epoksidnih smola i masnih kiselina koje najčešće potječu iz sušivih ulja, dok se u epoksidno-katranskim premazima primjenjuje smjesa epoksida i katranske smole koja zaostaje pri destilaciji katrana iz kamenog ugljena, a vrlo je jeftina.

Epoksidni i epoksidno-esterski premazi podnose do 120 °C, a postojani su u atmosferi i vodi, u kiselim i lužnatim vodenim otopinama, u tlu i u organskim otapalima [6]. Epoksidni premazi vrlo dobro prijanjaju na sve podloge, čvrsti su i glatki.

Poliuretani (PUR) su smole koje nastaju u reakcijama između organskih spojeva s izocijanatnim radikalima i viševalentnih fenola, alkohola i drugih organskih spojeva. Premazna sredstva na osnovi poliuretana mogu biti jedno ili dvokomponentna. U ovisnosti o sastavu svojstava poliuretanskih prevlaka znatno variraju, pa mogu biti meke i rastezljive, nešto tvrde i taljive pri grijanju, odnosno tvrde i netaljive nakon katalitičkog ili toplinskog otvrdnjavanja. Prevlake su postojane u atmosferi i vodi, u kiselim i lužnatim vodenim otopinama i u organskim otapalima. Poliuretani se nanose na metalne i nemetalne podloge.

Vinilne smole su termoplastični polimeri na osnovi monomera od supstituiranog etilena, tj. ugljikovodika s dva C-atoma spojena s dvostrukom vezom. Takvi su, prije svega, vinilklorid i vinilacetat iz kojih se dobiju polimeri ili kopolimeri. Sušenje premaznih sredstava na osnovi čistih vinilnih veziva vrši se isparavanjem otapala.

Mnoga se vinilna veziva primjenjuju u disperznim premaznim sredstvima, u kojima nisu otopljena nego samo raspršena u vodi, organskim otapalima ili omekšivačima. Vinilni se premazi nanose na metale i nemetale.

Akrilatna veziva mogu biti termoplastična ili duromerna koja otvrdnjavaju umrežavanjem makromolekula. Premazna sredstva na osnovi termoplastičnih akrilata otvrdnjavaju isparavanjem otapala u slojeve dobrih mehaničkih svojstava koji ne tamne na zraku ni pod utjecajem ultraljubičastih zraka, ali nisu otporni iznad 70 °C, ali su postojani u vodi i u razrijeđenim kiselinama i lužinama [6]. Duromerna akrilatna veziva čine kopolimeri različitih akrilata, kopolimeri akrilata s drugim vezivima te akrilati modificirani dodatkom drugih veziva. Duromerni slojevi su tvrdi od termoplastičnih, ali su nešto manje postojani u kiselim i lužnatim otopinama.

Kemijski je izvanredno postojano vezivo politetrafluoretilen (PTFE) koje je netopivo u organskim otapalima, pa se koristi u disperznim premaznim sredstvima. Prevlaka nastaje staljivanjem poslije isparavanja dispergirajuće kapljevine. PTFE je termopolastičan i izdržljiv čak do 290 °C, nezapaljiv i na njega se ne lijepe druge tvari, ali je mekan i neotporan na mehaničko trošenje. Postojan je čak u kiselinama i lužinama.

Vrlo su važna gumena, tj. elastomerna veziva na osnovi vulkaniziranog (umreženog) kaučuka bilo prirodnog, bilo sintetičkog. Prirodni se kaučuk proizvodi iz lateksa, mliječne emulzije koju izlučuju kaučukovac i druge kaučukonosne biljke. Prirodni kaučuk (sirova guma) grijanjem i katalizom daje ciklokaučuk, a kloriranjem klorkaučuk koji je pogodan za pripremu premaznih sredstava. Vulkanizacijom kaučukovih premaza nastaju gumeni slojevi koji se odlikuju primjenjivošću u širem temperaturnom rasponu, tj. manjom krhkošću pri hlađenju i ljepljivošću pri grijanju, većom postojanošću u otapalima i povrativom rastezljivošću. Takvi premazi služe za zaštitu metala i nemetala.

Bituminozne tvari potječu iz nafte ili iz ugljenog katrana. Naftnim su bitumenima srodni i oni iz bitumenskih jezera ili bituminoznih škriljaca. Sve su te tvari crne ili tamnosmeđe, pa nije moguća njihova primjena za premaze svijetlijih nijansi.

Bituminozni se premazi suše isparavanjem otapala, čvrsto prijanjaju na metale i građevinske materijale, postojani su u vodi i tlu te u slabo kiselim i slabo lužnatim otopinama, ali su otporni samo između -10 i 40 °C. Pri nižim temperaturama su krhki, a pri višim meki i ljepljivi. Temperaturni raspon primjenjivosti se može proširiti npr. prethodnim propuhivanjem rastaljenog bitumena zrakom, modificiranjem epoksidnim i poliuretanskim smolama itd. [6, 13].

Pigmenti

Pigmenti mogu biti dekorativni, antikorozijski i dekorativno-antikorozijski. Dekorativni je učinak važan samo za pokrivne premaze, a antikorozijski i za temeljne i za pokrivne kao i za međupremaze. Pigmenti su definirani kao netopive organske ili anorganske tvari koje selektivno apsorbiraju i reflektiraju svjetlost, a posljedica toga je određeno obojenje, koje daju premazima. Uloga pigmenata je da premaze čine neprozirnim, da poboljšaju mehanička i zaštitna svojstva premaza, te njihovu kemijsku i termičku postojanost. Zaštitno djelovanje može biti:

- pasivirajuće,
- inhibitorsko,
- neutralizirajuće,
- djelovanje katodnom zaštitom.

Pasivirajuće djelovanje na metal imaju pigmenti oksidirajućih svojstava koji na metalnoj površini stvaraju pasivni oksidni sloj.

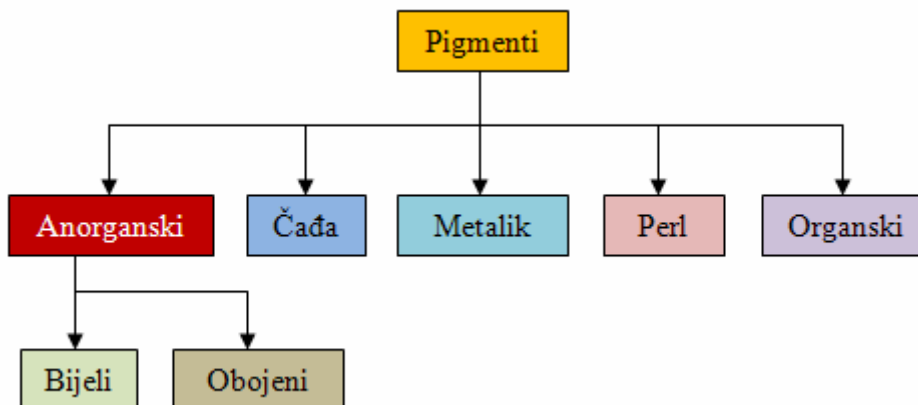
Inhibitorsko djelovanje se temelji na reakciji između pigmenta i veziva ili između pigmenta i okoline pri čemu nastaje inhibitor korozije.

Neutralizirajuće djelovanje se temelji na lužnatim svojstvima pigmenta koji neutralizira kiselinu iz okoline.

Katodnu zaštitu omogućuju samo metalni pigmenti čiji je elektrodni potencijal negativniji od potencijala metala koji se štiti.

Jeftini pigmenti se nazivaju **punilima**. Također, te su praškaste tvari anorganskog podrijetla koje smanjuju poroznost, ali i cijenu finalnom proizvodu.

Koriste se za postizanje boljih optičkih i mehaničkih svojstava kao što su sjaj, čvrstoća prijanjanja, otpornost na trošenje i sl. Najpoznatija punila su barit, kreda i silikati [5, 6, 13]. Shematski prikaz podjele pigmenata dan je slikom 22.



Slika 22. Podjela pigmenata [6]

Otapala

Otapala ili razrjeđivači su organski spojevi u kojima se otapa vezivo, ali pritom ne dolazi do kemijskih promjena. Upotrebljavaju se za postizanje određene viskoznosti zaštitnih sredstava, tako da se mogu jednostavno nanjeti na metalnu površinu.

Djelimo ih u tri skupine:

1. ugljikovodici
 - alifatski ugljikovodici
 - aromatski ugljikovodici
 - trepeni
2. derivati ugljikovodika s kisikom
 - alokoholi
 - esteri
 - ketoni
 - glikoli
3. klorirani ugljikovodici

Koriste se u bojama i lakovima. Nakon nanošenja premaznog sredstva na podlogu, otapala isparuju, a nanoseni sloj se na podlozi skrućuje stvarajući čvrstu prevlaku.

Možemo primjenjivati i specijalne dodatke koji imaju funkciju da povećaju stabilnost prema utjecaju kisika iz zraka i elastičnost, ubrzaju sušenje te da uspore starenje premaza.

Prije nego se odluči koristiti neko otapalo potrebno je obratiti pozornost na slijedeće čimbenike [6, 13]:

- hlapivost,
- vrelište ili destilacijski interval,
- sposobnost otapanja,
- cijena,
- točka plamišta,
- otrovnost.

Aditivi

Aditivi su dodaci premazima koji unatoč svom neznatnom udjelu imaju veliki utjecaj na svojstva samog premaza. Dodajemo ih da bi smanjili ili u potpunosti spriječili neke određene nedostatke u premazima kao što su npr. sedimentacija i pjena ili da se dobiju neka specifična svojstva kao što je klizavost. S obzirom na obveznu kakvoću i zahtjeve u vidu zaštite okoliša u proizvodnji i primjeni premaza u svim su premazima aditivi nezaobilazne komponente. Nekoć su se koristili samo za korekciju pojedinih šarži boja kod kojih se nisu mogli postići određeni zahtjevi. Danas se oni uzimaju u obzir već kod kreiranja novih receptura i pripadaju osnovnim konstituentima premaza. Pooštrenje zakonskih regulativa zahtjeva nove aditive.

Prema nedostatku na kojeg djeluju dijelimo ih na slijedeće skupine [6, 13]:

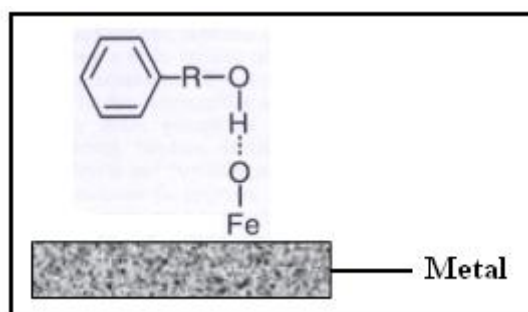
- korozijski inhibitori,
- okvašivači i disperzanti,
- svjetlosni stabilizatori,
- reološki aditivi,
- konzervansi,
- antipjeniči,
- sušila i katalizatori,
- aditivi za poboljšanje izgleda površine.

6.3. Prionjivost prevlaka

Prionjivost je međupovršinski fenomen koji se pojavljuje kada se dvije površine približe jedna drugoj kako bi stvorile povezanost pomoću fizičkih i kemijskih sila. Pravilna prionjivost antikorozivnog premaza na površini je nužna zbog antikorozivnih svojstava premaza. Loša prionjivost će rezultirati propadanjem premaza te će metal biti izložen agresivnom okolišu što će rezultirati korozijom. U proučavanju prionjivosti često se koriste teorije među-površinske kemije kao što je teorija vlaženja počevši s Young-ovom jednadžbom.

U specifičnom slučaju gdje je organski premaz nanesen na metalnu podlogu u literaturi se pojavljuju dvije vrste prionjivosti:

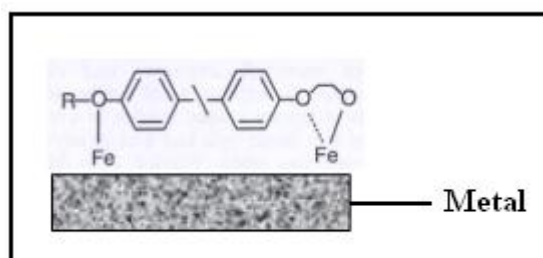
- Mehanička adhezija (ili velika površina sa mnogo točaka interakcije) gdje premaz ispunjava površinske rupice i formira mehaničko usidrenje u podlozi. Ova vrsta adhezije se najčešće nalazi na temeljnim premazima ili poroznim metalnim površinama.
- Kemijska adhezija u kojoj se kemijske veze na površini mogu podijeliti u tri grupe, a to su:
 1. primarne veze – one se sastoje od kovalentnih ili ionskih veza kod kojih je energija u rasponu od 40 do 400 kJ/mol,
 2. sekundarnih veza – one uključuju disperzijske sile, dipolnu interakciju i van der Walls-ove sile sa tipičnim rasponom energije između 4 i 8 kJ/mol,
 3. vodikove veze – one imaju energetski raspon između 8 i 35 kJ/mol.



Slika 23. Vodikove veze [14]

Općenito se vjeruje da većina organskih premaza se veže na metal vodikovim vezama ili sekundarnim vezama kao što je prikazano na slici 23. Većina metalnih površina je prekrivena tankim oksidnim slojem.

Vodikove veze nastaju kada su organski premaz i metalna površina blizu jedan drugome i tada veziva sa polarnim grupama pokazuju odlične adhezijske karakteristike. Iako jakost veze epoksidne smole i čelika uvelike ovisi o sadržaju hidroksilnih grupa ova vrsta prionjivosti ne mora biti glavna u slučaju veziva kao što su epoksidne smole i cinkovi silikati. To je djelomično zato jer predloženi mehanizmi prionjivosti ne mogu zadovoljavajuće objasniti zašto snaga veza varira od metala do metala i zašto epoksidna smola ima bolja svojstva prionjivosti u odnosu na druge organske polimere koji imaju istu količinu hidroksilnih grupa. Općenito prihvaćen model za prionjivost organskih premaza na čeliku je dan od strane jedne istraživačke grupe koja je otkrila da epoksidni spojevi dislociraju na fenoksi kisik i alifatski ugljik. Vjeruje se da se interakcija površina odvija pomoću fenoksi i hidroksilnih kisikovih atoma, kako je prikazano na slici 24. Također je objašnjeno da predhodno uočena ovisnost snage prionjanja o količini hidroksilnih grupa je zbog toga što je epoksidna smola orijentirana na površinu vode na takav način da je hidrofilni dio molekule usmjeren prema dolje tj. prema površini, dok je hidrofobni dio usmjeren suprotno od površine.



Slika 24. Fenoksi i hidroksilni kisikovi atomi [14]

Bez obzira na mehanizme prionjanja organskih premaza na metale, bolja prionjivost se može dobiti ako premaz reagira sa metalom kao u slučaju predobrade kromatiranjem i fosfatiranjem. Taloženjem konverzijskog sloja na metalnoj površini pasivira se površina i pojačava se prionjivost za naknadno nanošenje premaza, ali i pasivni sloj ima ulogu barijere za agresivne vrste.

U slučaju metalnih površina, nečistoće kao što su oksidi, prašina, masnoće, ulja, sol i stari premazi značajno utječu na prionjivost premaza.

Kada se takvi ostaci bojaju, mehanička i kemijska prionjivost premaza prema podlozi se smanjuje i rizik od propadanja premaza se povećava.

Većina onečišćenja topljivih u vodi se moraju ukloniti temeljitim ispiranjem vodom i detergentsom. Nakon toga abrazivni mlaz se često koristi kako bi se pripremila površina i uklonili ostaci hrđe, okujina i starih premaza sa površine podloge prije bojanja. Pripremom površine povećava se i površina supstrata na kojoj se može ostvariti prionjivost.

Uklanjanje vodotopivih onečišćenja je neophodno jer zaostala onečišćenja se mogu otopiti kada vlaga uđe u premaz i uzrokovat bubrenje, delaminaciju i ubrzanu ispodpovršinsku koroziju.

Prionjivost između organskog premaza i metalne podloge se može poboljšati pomoću agensa koji može stvoriti jaču međupovršinsku interakciju (kovalentne veze) između premaza i medija. Ovi agensi se često nazivaju promotori prionjivosti i njihova uloga u poboljšanju prionjivosti organskog premaza prema metalnim podlogama se intenzivno ispituje. Adhezijski promotori se obično sastoje od molekula sa kratkim organskim lancima koje imaju različite kemijske strukture na krajevima lanaca. Na jednom kraju je organofunkcijska grupa koja je kompatibilna sa danim adhezijskim materijalom, a na drugom kraju lanca je anorganska skupina koja je posebno kompatibilna sa podlogom.

Zbog toga adhezijski promotor se ponaša kao kemijski most između prionjivosti i podloge. Za bolju prionjivost između polimera i anorganskih materijala koristi se najčešće modificirani silani. Mogu biti sastavni dio premaza ili se mogu nanjeti direktno na podlogu. Kada su sastavni dio premaza vjeruje se da promotori prionjivosti migriraju u međupovršinski sloj i vežu se za podlogu prije nego započne stvrdnjavanje. Molekule adhezijskog promotora orijentiraju se okomito prema površini za koju su vezane. Zbog toga hrapava površina može raskinuti prvi nanoseni sloj sprječavajući nastanak drugog sloja, što znači da tanak ali kontinuiran sloj omogućuje jače i trajnije veze prijanjanja.

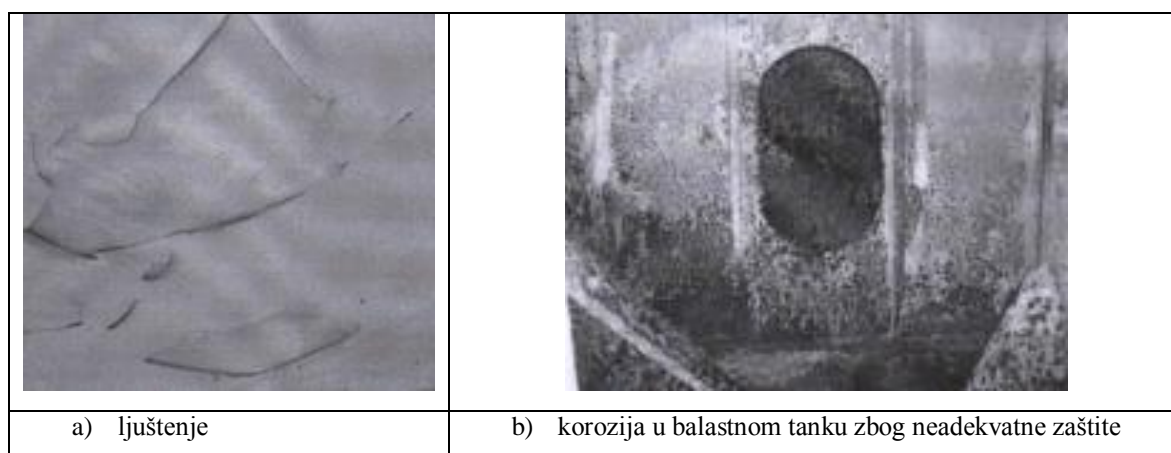
6.3.1. Degradacija organskih premaza

Degradacija organskih premaza se može podijeliti na greške kozmetičke prirode i na greške koje dovode do korozije. Očito da mehanizmi uključeni u degradaciju organskih premaza zavise od specifičnih uvjeta kojima su premazi izloženi tijekom životnog vijeka. U atmosferskim uvjetima na premazu su moguće razne kozmetičke greške tipa gubitak sjaja, promjena boje i kredanje.

Većina kozmetičkih greški je uvjetovana raspadanjem veziva uslijed UV zračenja. Ipak najopasnije greške su one koje uzrokuju propast premaza ili gubitak prijanjanja.

Iako je nekoliko čimbenika uključeno u degradaciju organskih premaza, mehanizmi odgovorni za smanjenje prijanjanja između organskog premaza i metalne podloge su najvažniji za propast premaza jer smanjenjem prionjivosti prije dolazi do pojave korozije. To je zbog toga jer elektrolitska veza koja je preduvjet za koroziju se ne može ostvariti na kontaktnoj površini između premaza i metala ako nije došlo do gubitka prijanjanja.

Dva tipična slučaja propasti premaza su prikazana na slici 25. U atmosferskim uvjetima cink silkat premazi se mogu ljuštiti kao na slici 25-a) zbog neadekvatnih uvjeta pri stvrđnjavanju. Zbog toga je zaštita od korozije uvelike narušena. Na slici 25-b) je prikazana korozija u balastnom tanku zbog prijevremene propasti premaza. Ovaj tip uništenja premaza predstavlja veliki ekonomski problem za većinu brodarskih tvrtki.



Slika 25. Dva tipična slučaja propasti premaza [14]

6.3.2. Slaba vlažna prionjivost

Prvi znak degradacije organskih premaza bez prisutnih greški koji su izloženi relativno visokoj vlazi ili stalnom uranjanju je najčešće smanjeno prijanjanje između premaza i metalne podloge. Mehanizam odgovoran za smanjenu prionjivost se naziva slaba “vlažna prionjivost“, što se odnosi na prionjivost premaza na metalnu površinu u prisutnosti vode. Mehanizam slabe mokre prionjivosti je fizičko-kemijski, i nije ograničen na antikorozivne premaze. Pri izlaganju visokoj vlazi ili tekućoj vodi u premaz ulaze molekule vode.

Molekule vode se mogu naći na granici između premaza i metalne podloge i tako smanjiti ili narušiti privlačne sile premaza i metalnih oksida zbog njihove sposobnosti vezanja vodika.

6.3.3. Filiformna korozija

Važan mehanizam degradacije metala presvučenih organskim premazom i izloženih vlažnoj atmosferi je filiformna korozija. Iako se filiformna korozija uobičajeno nalazi na aluminijskim dijelovima presvučenim organskim premazom također je uočena i na magneziju i hladno valjanom čeliku. Takav tip korozije se normalno inicira na malim, ponekad mikroskopskim ogrebotinama ili defektima na premazu. Ta korozija je obično samo površinska i ima izgled tankih oštećenja koji izgledaju kao navoji i proteže se preko površine ispod premaza. Vlakna se sastoje od aktivne korozivne glave praćene neaktivnim repom popunjenim poroznim korozivnim produktima. Kisik se troši u aktivnoj korozivnoj glavi. Ovo rezultira u različitoj aeraciji jer kisik i voda dolaze u vlaknastu glavu difuzijom kroz porozni rep.

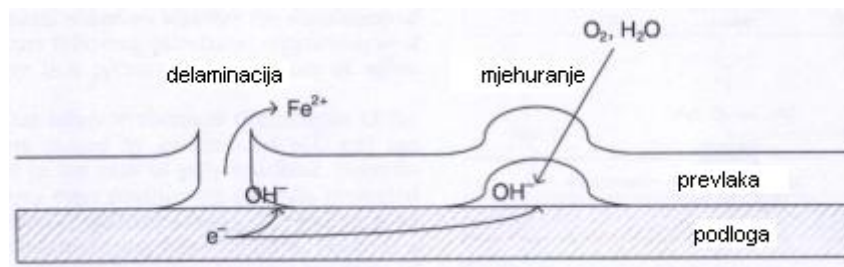
Jedini siguran način da se izbjegne filiformna korozija jest dehidracija vlaknaste glave reduciranjem relativne vlažnosti ispod 60%. Poboljšana niska emisija pare, višeslojni premazi i inhibitori će usporiti ali ne u potpunosti spriječiti filiformnu koroziju u okolini gdje se vlažnost ne može kontrolirati [14].

6.3.4. Degradacija uronjenih organskih premaza

Među najopasnije i najčešće vidljive greške uronjenih organskih premaza spadaju bubrenje i delaminacija (prikazani na slici 26). Razlika između katodnog bubrenja i katodne delaminacije se očituje u onome što se desi nakon što hidroksi ioni dođu u interakciju sa metalnom podlogom. Bubrenje je rezultat osmotskog tlaka koji se razvija zbog visoke topivosti produkata katodne reakcije. Katodno bubrenje koje je povezano sa korozijskim procesima može se razviti pored izloženih dijelova i na oštećenim mjestima premaza. Oštećeni dijelovi mogu biti svojstvena pogreška premaza (pore i mikro šupljine) ili skriveni nedostatak kao što su nedovoljna poprečna povezanost dijelova.

Principijalna razlika između neutralnih i katodnih mjehura je to da je tekućina u neutralnom mjehuru lagano kisela do neutralna dok je tekućina kod katodnih mjehura vrlo alkidna.

Delaminacija je rezultat pucanja veza na graničnoj površini premaz-metal, što je rezultat lužnatosti produkata katodne reakcije.



Slika 26. Prikaz delaminacije i bubrenja [14]

Lužnatost okoline ispod nepovezanog premaza i u katodnim mjehurićima od bubrenja je povezana sa osnovnim korozivskim procesima čelika u slanoj vodi. Prisutnost greški ili oštećenja u premazu će izložiti čelik uvjetima okoline. Zbog toga dolazi do pojave galvanskog članka na katodnim i anodnim područjima.

7. VODORAZRJEDIVI PREMAZI

7.1. Razvoj vodorazrijedivih premaza

Vodorazrijedivi premazi (VRP) razvijeni su sa zadatkom zamjene organskih otapala vodom, koji prvenstveno imaju prednosti u neotrovnosti i nezapaljivosti. Njihov razvoj započeo je ranih 50-ih godina prošlog stoljeća. U prvoj fazi njihova razvoja dobiveni su jednokomponentni antikorozivni premazi na bazi termoplasta stiren-butadiena, termoplasta vinil-akrilata te alkidne emulzije, ali niti jedna od njih nije imala širu industrijsku primjenu zbog brojnih nedostataka. Tek su se devedesetih godina dvadesetog stoljeća alkidni vodorazrijedivi premazi počeli primjenjivati u industrijske svrhe što je uvjetovala modifikacija alkidne emulzije. Prvoj fazi pripadaju i cink silikatni vodorazrijedivi premazi, ali ni oni nisu imali širu industrijsku primjenu. Važno ih je spomenuti jer su tom vrstom vodorazrijedivih premaza zaštićeni cjevovodi u Australiji, a koji su i nakon 50 godina još uvijek u dobrom stanju, bez naznaka korozije [15]. Akrilni vodorazrijedivi premazi počeli su se razvijati početkom 1960-tih godina, koji su bili dodatno poboljšani 1970-ih i iz tog vremena postoje i danas dobro zaštićeni spremnici za skladištenje. Od sredine 1980-tih pojavljuje se i prva generacija vodorazrijedivih dvokomponentnih poliuretanskih boja koje su bitno poboljšane u 90-ima. U zadnjih 10 godina razvijene su mnoge nove tehnologije vodorazrijedivih boja kao što su cinkom bogati epoksidi, epoksi esteri, poliesteri, butadien stiren, uretani itd. Posebna pažnja počela se posvećivati vezivima kao što su poliuretanske disperzije i fluoropolimeri, aditivima koji će poboljšati svojstva vodorazrijedivih premaza i razvoju netoksičnosti pigmenta.

Najveći tehnološki rast imali su proteklih dvadeset godina, a posebno u proteklih nekoliko godina zbog razvoja novih tehnologija.

Danas se vodorazrijedivi premazi koriste za bojenje različitih čeličnih konstrukcija, mostova, spremnika, transportnih kontejnera, auto dijelova, poljoprivrednih strojeva, metalnog namještaja, raznih spremnika, željezničkih vagona itd. U posljednje vrijeme nastoji se primjenu VRP proširiti na tešku industriju kao što su kemijska postrojenja te zaštitu postrojenja za naftu i plin. Prije desetak godina primjena VRP u teškim industrijama je bila manja od 3% od ukupno korištenih premaza u toj industriji.

Od tada upotreba VRP je u stalnom porastu ponajprije zahvaljujući zakonskim propisima, svijesti i brizi o zdravlju čovjeka te očuvanju okoliša [13, 15]. Na slici 27. je prikazano nanošenje VRP-a u automobilskoj industriji.



Slika 27. Nanošenje vodorazrjeđivih premaza u automobilskoj industriji [16, 17]

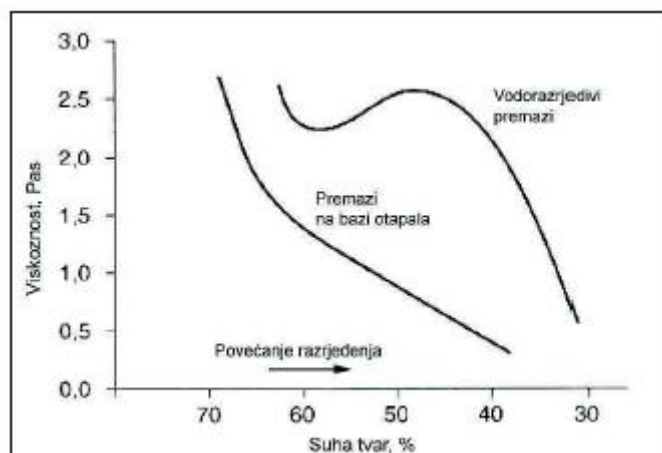
7.2. Osnovna svojstva vodorazrjeđivih premaza

Vodorazrjeđivi premazi koriste vodu kao otapalo i razrjeđivač, a sadrže i minimalni udio organskih otapala koji zagađuju okoliš. Primjenom vode smanjuje se emisija štetnih otapala u atmosferi. Dobivanje vodorazrjeđivih premaza kompliciranije je nego dobivanje premaza na bazi otapala jer svaka komponenta ima posebnu funkciju. Bitno je odabrati takve komponente koje ne ometaju stvaranje filma, koje pružaju dobra zaštitna svojstva stvarajući barijeru između premaza i okoline te koje pružaju korozijsku otpornost. Da bi se mogle pravilno odabrati komponente potrebno je poznavati proces stvaranja filma. Pošto je proces stvaranja filma dug, dodaju se pomoćna organska otapala koja ubrzavaju proces. Ta organska otapala prilikom formiranja filma ishlapljaju što znači da i kod vodenih premaza postoji određena emisija štetnih otapala u atmosferu, međutim udio VOC-a (hlapljivih organskih spojeva) je ispod granične vrijednosti dozvoljene emisije štetnih tvari u okoliš. Tablica 6. prikazuje sadržaj otapala ekološki prihvatljivih i konvencionalnih tipova premaza.

Tablica 6. Kategorizacija premaza

KATEGORIJA PREMAZA	SADRŽAJ OTAPALA[%]
Vodeni premazi	<20
Praškasti premazi	0
Premazi sa visokom suhom tvari	<30
Premazi sa niskim sadržajem otapala	<10
Konvencionalni premazi sa otapalima	40-70

Za vodorazrjedive premaze značajno je svojstvo pojave reološke anomalije, tzv. vodenog brijega, kao što je prikazano na slici 28. Ova reološka anomalija je posljedica stvaranja polimera te kompleksog dobivanja vodorazrjedivih premaza disocijacijom polarnih dijelova u premazu, a odražava se prilikom razrjeđivanja premaza. Naime, vodorazrjedivi se premazi mogu razrjeđivati do neke granice, a kad se ta granica prijeđe poremeti se ravnoteža strukture i premaz više nije primjeren za korištenje.

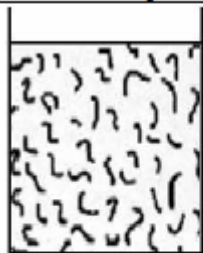
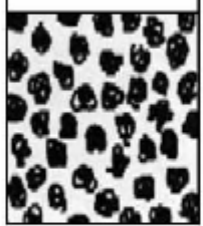



Slika 28. Reološka svojstva premaza na bazi otapala i vodorazrjedivih premaza [15]

7.3. Vrste vodorazrijedivih premaza

Klasifikacija vodorazrijedivih premaza zasniva se na tome kako je vezivo fluidizirano. Postoje tri glavne vrste [15]:

- vodene otopine
- vodene emulzije (lateks)
- vodene disperzije

Vodne otopine	Vodne disperzije	Vodne emulzije
		
Individualne, odvojene molekule	Male nakupine od 10-25 molekula	Velike nakupine od 50-75 molekula, svaka prevučena slojem emulgatora

Slika 29. Mehanizmi stvaranja filma

Na slici 29. prikazan je mehanizam stvaranja filma kod vodenih otopina, vodenih disperzija i vodenih emulzija.

7.3.1. Vodene otopine

Vodotopive boje su boje čije se molekule vodotopivog veziva kompletno rastapaju u vodi. Njihova veziva se dobivaju polimerizacijom ili polikondenzacijom u organskom mediju. Posljedica je ta da veziva sadrže organska pomoćna otapala kao što su alkoholi, glikol-eteri i druga otapala koja sadrže kisik, a topiva su ili se miješaju s vodom. Takva veziva sadrže između 10-15% organskih pomoćnih otapala. Te boje imaju relativno nizak sadržaj suhe tvari od oko 30-40% i potrebna im je relativno velika količina pomoćnih organskih otapala (do 15%) da se osigura vodotopivost i stvaranje filma. Unatoč njihovoj osjetljivosti na vodu, vodotopive boje imaju visok sjaj i visok stupanj korozijske postojanosti. Prednost kojom se ističu je široko područje sušenja (fizikalno, oksidativno, pri povišenoj temperaturi) i širok niz mogućnosti primjene [13, 15].

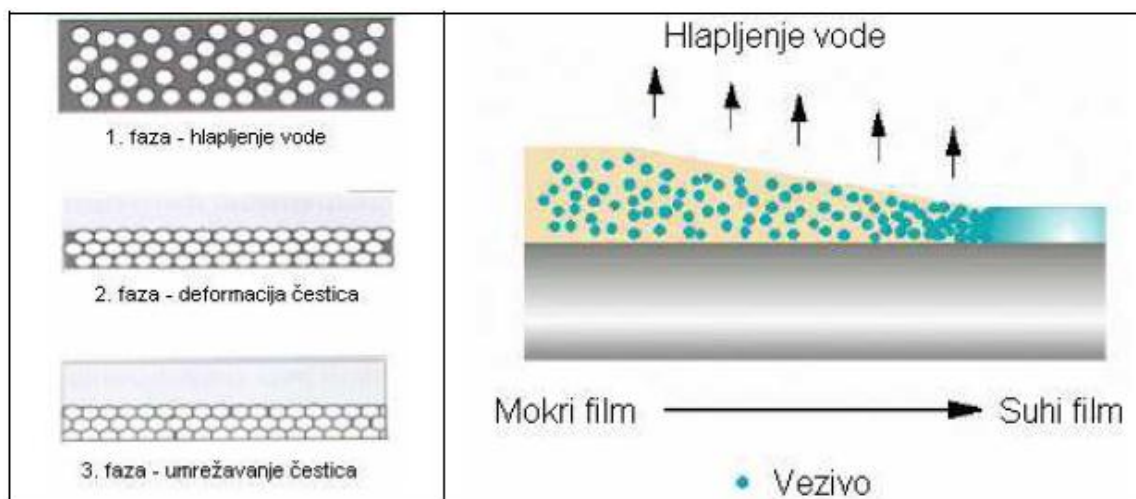
7.3.2. Vodene disperzije

Vodne disperzije su vodorazrjeđivi sustavi od disperzija polimernih čestica u vodi. Čestice su polimeri visoke molekularne mase (stiren, butadien, akrilat). Te disperzije sadrže i malu količinu otapala koja služe kao stvaraoči filma, a koja djelomično hlape sušenjem. Mehanizam stvaranja lateksa, iako predmet intenzivnih studija još nije u potpunosti razjašnjen.

Tri su faze postupka stvaranja suhog filma kod vodenih disperzija (slika 30.) [13]:

1. Hlapljenje vode i vodotopivih otapala, koji ostavljaju gusto pakirani sloj lateks čestica,
2. Deformacija čestica iz njihovog sfernog oblika, što ima za posljedicu kontinuirani, ali slabi film,
3. Koalescencija – relativno spor proces u kojem se polimerne molekule raspršuju i stvaraju mrežu, jačajući film.

Važan podatak je minimalna temperatura stvaranja filma, odnosno najniža pri kojoj će koalescent dovoljno djelovati da stvori film. Najvažniji čimbenik kontrole minimalne temperature stvaranja filma je T_g (temperatura staklenja) polimera u česticama. Gotovo sve boje ovog tipa formiraju filmove koalescencijom pri sobnoj temperaturi.



Slika 30. Mehanizam stvaranja filma vodenih disperzija [13]

7.3.3. Vodene emulzije

Emulzije (još se zovu i lateks boje) su dosta slične vodenim disperzijama. Međutim, nakupine veziva u emulziji teže da budu velike i uz to je potreban emulgator da drži nakupine u suspenziji. Proizvode se tako da se koriste razna veziva kao što su polivinil acetat, akril, alkidi, polistireni i butadien-stiren kopolimeri. Poboľšana propustljivost lateks boja im omogućuje da mogu lakše “disati” što automatski umanjuje šansu za stvaranje mjehurića i ljuštenje. Emulzijski premazi sastavljeni su od disperzija tekućih polimera proizvedenih emulzijskom polimerizacijom. Te polimerne čestice su veličine od oko 0,5 μm , blagog sfernog oblika i visoke molekulske mase. Emulzijski premazi imaju nabolja mehanička svojstva, osobito čvrstoću, kemijska svojstva te najveću otpornost i trajnost od svih triju grupa vodorazrjeđivih premaza [13, 15].

7.4. Prednosti i nedostaci vodorazrjeđivih premaza

Prednosti [13, 15]:

- smanjena emisija hlapljivih organskih spojeva u okoliš,
- primjena konvencionalnih postupaka nanošenja,
- smanjena otrovnost i miris,
- povećana sigurnost i udobnost radnika,
- dobro vrijeme skladištenja,
- jednostavno čišćenje alata,
- minimalan opasni otpad,
- imaju jako dobre površine,
- nesklonost žučenju filma,
- mala zapaljivost,
- ostaci osušene boje mogu se odložiti kao bezopasan otpad,
- mogućnost primjene na različitim materijalima,
- kraći međupremazni interval,
- manji troškovi zbrinjavanja opasnog otpada.

Nedostaci [13, 15]:

- imaju tendenciju da se pjene,
- zahtjevaju čistu površinu za visokokvalitetnu aplikaciju (površine trebaju biti bez prašine i ulja),
- zahtjevaju povišene temperature pečenja ili dulje vrijeme sušenja,
- poteškoće pri dobivanju visokog sjaja,
- visoka cijena,
- linije za proizvodnju i posude za skladištenje trebaju biti od plastike ili nehrđajućeg čelika,
- dodavanjem istog ili jačeg otapala moguće je otopiti film,
- osjetljivi su na visoku vlagu,
- zahtjevaju kontroliranu vlažnost i temperaturu aplikacije,
- osjetljivi su na temperaturu nanošenja,
- ograničenja u upotrebi pod vodom,
- smanjena korozivna otpornost prema agresivnim medijima.

7.5. Vodorazrijedivi premazi s aspekta zdravlja

I vodorazrijedivi premazi imaju hlapivih organskih otapala. Sadrže niže razine toksina i manje su eksplozivni, ali svakako nisu bezopasni. Kod primjene potrebno je koristiti svu moguću zaštitnu opremu i slijediti naputke o sigurnosti. Osobe koje rukuju sa vodorazrijedivim bojama moraju biti educirani za sigurnu upotrebu, skladištenje i odlaganje vodorazrijedivih materijala. Svakim danom propisi o emisijama hlapivih organskih spojeva su stroži i postavljaju se sve teži uvjeti i zahtjevi za sve koji se susreću sa premazima, od proizvođača do krajnjih korisnika.

7.6. Skladištenje i sušenje vodorazrijedivih premaza

Da bi izbjegli koroziju, vodorazrijedive premaze uglavnom smještamo u plastične posude, a ne u čelične. Zbog potrebe dobivanja određene viskoznosti kod vodorazrijedivih premaza treba se koristiti demineralizirana voda s antibakterijskim aditivima. Kod mješanja treba izbjegavati miješalice jer one uzrokuju pjenjenje koje bi otežalo samu primjenu. Vodorazrijedive boje su jako osjetljive na temperature skladištenja i podložne su smrzavanju. Problemi sa temperaturom se mogu javiti i kod transporta pa se vrlo često koriste grijani kamioni.

Proces sušenja i otvrdnjavanja može biti fizikalni i kemijski. Fizikalno sušenje započinje odmah nakon što je premaz nanesen na površinu hlapljenjem vode. Nakon što dio vode ispari, dijelovi polimera dolaze u kontakt te dolazi do djelomične koalescencije. Voda iz donjeg dijela filma prelazi u gornji dio, a nakon što se difuzijom izgube i posljednji tragovi prisutnih vodenih otapala u filmu se konačno stvara homogeni polimer koji je suh na prašinu [15].

8. ZAŠTITA POCINČANIH POVRŠINA SA ORGANSKIM PREMAZIMA

DUPLEX sistem zaštite je kombinacija metalne prevlake (npr. vrućeg uranjanja) i organskog premaznog sistema. Izvođenje sistema je dosta jednostavno, daje dugotrajnu i ekonomičnu antikorozivnu zaštitu. Zbog navedenih razloga, sistem posljednjih godina postaje sve popularniji, te se sve više koristi u različitim industrijskim granama [18]. Metalni dio DUPLEX zaštite koji je najčešće od cinka se ponaša kao žrtvena anoda u odnosu na osnovni metal, pružajući tako katodnu zaštitu [19]. Na slici 31. je prikazan trajekt koji je zaštićen DUPLEX zaštitom.



Slika 31. Trajekt zaštićen DUPLEX zaštitom[19]

8.1. Prednosti DUPLEX sustava

Prednosti DUPLEX sustava su [18]:

- produžena trajnost antikorozivne zaštite,
- veća kemijska otpornost cinkove prevlake,
- dekorativni izgled zaštićenog objekta.

8.1.1. Produžena trajanost antikorozivne zaštite

Pravilno odabrani organski premazi sa svojom debljinom i adhezijom predstavljaju zapreku za penetraciju korozivno agresivnih tvari do cinkove prevlake i na taj način produžuju trajnost cijelog sistema zaštite.

Međutim, u organskim premazima se zbog mehaničkih oštećenja i temperaturnih opterećenja s vremenom pojavljuju pukotine. Korozivno agresivne tvari prodiru kroz te pukotine do metalne površine, gdje kao posljedica korozivnih procesa nastaju slojevi oksida, koje zajednički nazivamo hrđa. Hrđa ima veću zapreminu od osnovnog metala, zbog toga se širi dalje ispod premaza i uzrokuje podizanje premaza.

U slučaju, kad je čelik zaštićen sa cinkovom prevlakom, u kontaktu sa korozivno agresivnim tvarima nastaju slojevi bazičnog cink karbonata i drugih cinkovih spojeva, koji zauzimaju približno jednaku zapreminu kao osnovni metal. Zbog toga se pod premazom ne šire dalje i ne uzrokuju podizanje premaza. Organska prevlaka i cinkova prevlaka znači štite jedan drugoga.

8.1.2. Veća kemijska otpornost cinkove prevlake

Pocinčane prevlake su otporne na utjecaje atmosfere, vode i brojnih kemikalija. Optimalno područje primjene je u pH području od 6 do 12. Van navedenog područja procesi razgradnje cinka su mnogo brži, što značajno smanjuje trajnost zaštite [18].

Primjenom odgovarajućeg kemijski otpornog organskog premaza, dobiva se kvalitetno rješenje i za eksploataciju u specifičnim, kemijskim agresivnim sredinama.

8.1.3. Dekorativni izgled zaštićenog objekta

Osnovni izgled pocinčane površine je ograničen, a pored toga se pod utjecajem atmosfere na cinkovoj prevlaci s vremenom stvara sloj cinkovog karbonata, koji mijenja sjajno pocinčanu površinu u neatraktivnu sivu mat boju. Primjenom organskih premaza možemo objekt dekorirati u bilo koju nijansu i stupanj sjaja, koji su sa estetskog stanovišta mnogo postojaniji kao sjajna cinkova prevlaka. Pomoću DUPLEX sistema dajemo objektima pored zaštite i traženi dekorativni izgled.

8.2. Priprema pocinčane površine

Svaka površinska zaštita jako zavisi od pripreme površine, isto se odnosi i na zaštitu pocinčanih površina. Postupak pripreme površine sastavljen je od slijedećih faza:

- otklanjanje stranih tvari na pocinčanoj površini; ulja, masti, prljavština,
- otklanjanje vlastitih površinskih slojeva na pocinčanoj površini; topive cinkove soli, korozivni produkti cinka (bijela hrđa), loše vezani dijelovi cinkove prevlake, korozivni produkti čelika nakon dugotrajne izloženosti atmosferskim uslovima,
- mehanička priprema površine; brušenje, lagano pjeskarenje čime se ostvaruje određena hrapavost površine i poboljšava adhezija premaza.

Nakon pripreme površine izuzetno je značajno, da se nanošenje prvog premaza u premaznom sistemu izvede neposredno nakon završetka pripreme površine. Priprema pocinčanih površina obrađena je u standardu ISO 12944-4.

8.3. Izbor premaznog sistema

Među velikim brojem premaza sa dobrom adhezijom na čelične površine samo se neki od njih mogu primjeniti i na novim pocinčanim površinama. U slučaju starih pocinčanih površina, zbog utjecaja atmosfere na cinkove prevlake mogućnosti su nešto veće. Kod izbora premaznog sistema za zaštitu pocinčanih površina prvo pitanje zato glasi: “Nova ili stara pocinčana prevlaka?”.

8.3.1. Nova pocinčana površina

U prošlosti za zaštitu pocinčanih površina najviše su se koristili reaktivni osnovni premazi (wash primeri), izrađeni na bazi polivinilbutirala, cink tetraoksi kromata i fosforne kiseline. Reaktivni premaz reagira sa metalnom površinom, prilikom čega se stvara jaka kemijska veza, koja daje dobru adheziju premaza. Zbog toksičnosti, primjena takvih premaza je danas u nekim industrijskim granama čak zabranjena. Međutim, u premaznim industrijama se došlo do saznanja, da je zaštita pocinčanih površina moguća i sa drugim premazima, koji sadrže OH funkcionalne grupe. U literaturi i standardima ISO 12944-5 za zaštitu novih pocinčanih površina preporučuju se i premazi na bazi vinila, akrila, epoksida i poliuretana [18].

Premazi moraju naravno biti pravilno formulirani i namijenjeni za zaštitu pocinčanih površina. Na kraju, izbor odgovarajućeg premaznog sistema zavisi od atmosferskih uvjeta kojima će objekt biti izložen.

8.3.1.1. Zaštita pocinčanih površina u manje agresivnim sredinama

U manje agresivnim uvjetima najznačajnija je dekorativna funkcija premaznog sistema, ali se time produžuje i trajnost zaštite. Za zaštitu pocinčanih površina u takvim uvjetima, u HELIOS-u predlažu slijedeće premaze:

- Rezistol emajl VA 60 μm

To je vrlo kvalitetan jednokomponentni završni premaz na bazi vinil-akrilnog veziva, koji se odlikuje izuzetno brzim sušenjem.

- Rezistol emajl 2K PUR 8:1 60 μm

To je vrlo kvalitetan dvokomponentni završni premaz na bazi akrilnog veziva koji se odlikuje dugotrajnom vremenskom i UV postojanošću, kemijskom i mehaničkom otpornošću.

8.3.1.2. Zaštita pocinčanih površina u agresivnim sredinama

U agresivnim sredinama premazni sustav mora pored dekorativne funkcije predstavljati i kvalitetnu zaštitu pocinčane površine, koja sprečava penetraciju korozivno-agresivnih tvari do cinkove prevlake. Za zaštitu pocinčanih površina u takvim sredinama u HELIOS-u predlažu slijedeće premaze:

- Shop primer E 30 μm

Rezistol emajl VA 60 μm

Shop primer E je visoko kvalitetan dvokomponentni radionički premaz na bazi epoksi veziva i poliamidoaminskog očvršćivača, koji se odlikuje izuzetno brzim sušenjem, izvanrednom adhezijom s pocinčanom površinom i kvalitetnom antikorozivnom zaštitnom. Sadrži inhibitore korozije i cink fosfat kao aktivni antikorozivni pigment.

- Shop primer E 30 μm
- Rezistol emajl 2K PUR 60 μm

Izmjena Rezistol emajla VA s Rezistol emajlom 2K PUR poboljšava vremensku i UV postojanost, kemijsku i mehaničku otpornost zaštitnog sustava. Pored navedena dva premaza Shop primer E možemo kombinirati sa širokom paletom različiti završnih premaza.

8.3.1.3. Zaštita pocinčanih površina u izrazito agresivnim sredinama

U veoma agresivnim sredinama zaštitna funkcija premaznog sistema predstavlja apsolutni prioritet. Premazni sistem mora spriječiti pristup korozivno agresivnih tvari do cinkove prevlake. Za zaštitu pocinčanih površina u takvim sredinama u HELIOS-u predlažu slijedeće premazne sustave:

- Shop primer E 30 μm
- Rezistol emajl E, dbs MIOX 80 μm
- Rezistol emajl 2K PUR 60 μm

Rezistol emajl E, dbs MIOX je kvalitetan međuslojni premaz na bazi epoksi veziva i poliamidoaminskog očvršćivača. Sadrži željezne okside u listićima koji dodatno smanjuju propusnost premaza i time poboljšavaju antikorozivnu zaštitu kompletnog sustava. Odlikuje se izuzetnom kemijskom otpornošću i otpornošću prema mehaničkim opterećenjima.

8.3.2. Stara pocinčana površina

Za zaštitu stare pocinčane površine pogodna je šira paleta premaznih sustava, naravno uz odgovarajuću pripremu pocinčane površine. U slučaju, da je došlo do probijanja korozivnih produkata čelika kroz pocinčanu površinu obavezna je sanacija oštećenih mjesta sa osnovnim premazom, koji sadrži aktivne antikorozivne pigmente. Karakterističan slučaj stare pocinčane površine su visokonaponski dalekovodni stupovi. Za sanaciju antikorozivne zaštite pocinčanih dalekovodnih stupova u HELIOS-u predlažu:

- Rezistol osnovna barva AH-ZP 80 μm
- Rezistol emajl AV MIOX 80 μm

Rezistol temelj AH-ZP je brzosušivi jednokomponentni debeloslojni osnovni premaz na bazi modificiranog alkidnog veziva. Sadrži cink fosfat kao aktivni antikoroziivni pigment. Rezistol emajl AV MIOX je debeloslojni jednokomponentni završni premaz na bazi vinil-akrilnog veziva. Sadrži željezne okside u listićima koji dodatno smanjuju propusnost premaza i štite ga od utjecaja UV zraka.

8.4. Usporedba prevučenog i neprevučenog cinka

Kao što se vidi iz talice 7. prevučeni cink ima bolja svojstva zaštite, odnosno potrebna je manja debljina zaštitnog sloja da bi se očuvala površina za isti broj godina. Neprevučeni cink se nekoristi za zaštitu u morskim uvjetima dok prevučeni cink (cink sa pokrivnim slojem premaza) debljine od 250 μm može izdržati bez problema i dvadesetak godina.

Tablica 7. Trajnost zaštite Zn-prevlakom [8]

IZLOŽENOST OKRUŽENJU	DEBLJINA PREVLAKA SA OČEKIVANJEM 20 GODINA ZAŠTITE	
	NEPREVUČENI CINK	PREVUČENI CINK
	μm	μm
ATMOSFERA		
Kopno (nezagađeno)	150	150
Kopno (zagađeno)	150	150
Obala (nezagađeno)	250	150
Obala (zagađeno)	350	250
URONJENO		
More (udaranje valova)	-	250
More (uronjeno)	-	250

9. EKSPERIMENTALNI DIO

Ekperimentalni dio diplomskog rada se sastoji od nanošenja premaznog sistema na uzorke od pocinčanog i nepocinčanog ugljičnog čelika, ispitivanja debljine premaza, ispitivanja prionjivosti, ispitivanje svojstava adhezije i kohezije zaštitnih premaza, ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori te elektrokemijskog ispitivanja.

Cilj eksperimentalnog dijela rada je istražiti učinkovitost zaštite VRP na pocinčanim površinama. Ispitivala se trajnost zaštite čeličnih uzoraka zaštićenih DUPLEX sustavom prevlaka u usporedbi sa sustavima premaza nanesenim direktno na čelične površine.

Priprema uzoraka provedena je u tvrtki Dalekovod d.d. iz Zagreba. Prije nanošenja premaza površina je obrađena sačmarenjem. Zatim se dio uzoraka zaštitio cinkom postupkom vrućeg uranjanja u debljini sloja između 65 i 70 μm . Poslije pocinčavanja se izvršilo hrapavljenje površine brusnim papirom P120, te se naknadno nanosio završni premaz zračnim i bezzračnim prskanjem. Nakon odgovarajućeg vremena sušenja, pripremljeni uzorci su dostavljeni na eksperimentalna ispitivanja u Laboratorij za zaštitu materijala na Fakultet strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

9.1. Priprema uzoraka za ispitivanja u laboratoriju

Nakon dopreme uzoraka uzorci su razvrstani, obilježeni i pripremljeni za ispitivanja. Ukupno je pripremljeno 28 uzorka. Plan ispitivanja uzoraka prikazan je u tablici 8.

Tablica 8. Plan ispitivanja uzoraka u slanoj i vlažnoj komori

VRSTA ISPITIVANJA	UZORCI
Mjerenje debljine	Svi uzorci (osim DAL 21 i DAL 22)
Prianjanje	Svi uzorci (osim DAL 13, DAL 18, DAL 21 i DAL 22)
Svojstva kohezije i adhezije zaštitnih premaza	Svi uzorci (osim DAL 13, DAL 18, DAL 21 i DAL 22)
Slana komora	DAL 1, DAL 2, DAL 3, DAL 4, DAL 5, DAL 6, DAL 9, DAL 10, DAL 14, DAL 15, DAL 18, DAL 19, DAL 21, 2S
Vlažna komora	DAL 7, DAL 8, DAL 13, DAL 16, DAL 17, DAL 22, NC 15 343, 2V
Elektrokemijsko ispitivanje	uzorak 1, uzorak 2, uzorak 3, uzorak 4, uzorak 5, uzorak 6

Debljina se nije mjerila na uzorcima DAL 21 i DAL 22 jer ti uzorci nisu zaštićeni.

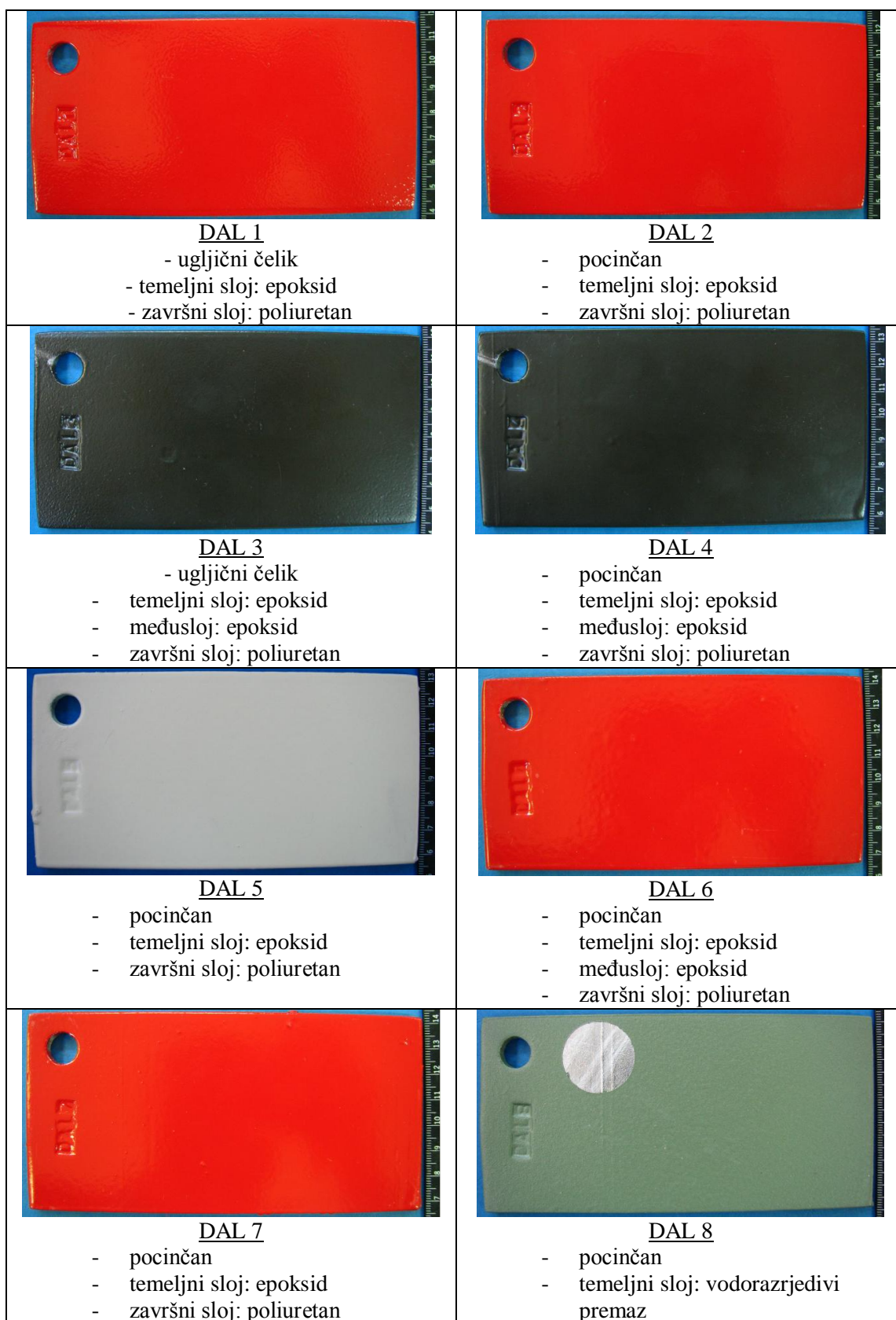
Ispitivanje prianjanja i ispitivanje svojstva kohezije i adhezije se nije vršila na uzorcima DAL 13, DAL 18, DAL 21 i DAL22 jer ti uzorci nisu zaštićeni premazima.

Slika 32 prikazuje neke od razvrstanih uzoraka prije ispitivanja.











Slika 32. Dio razvrstanih uzoraka prije ispitivanja [20]

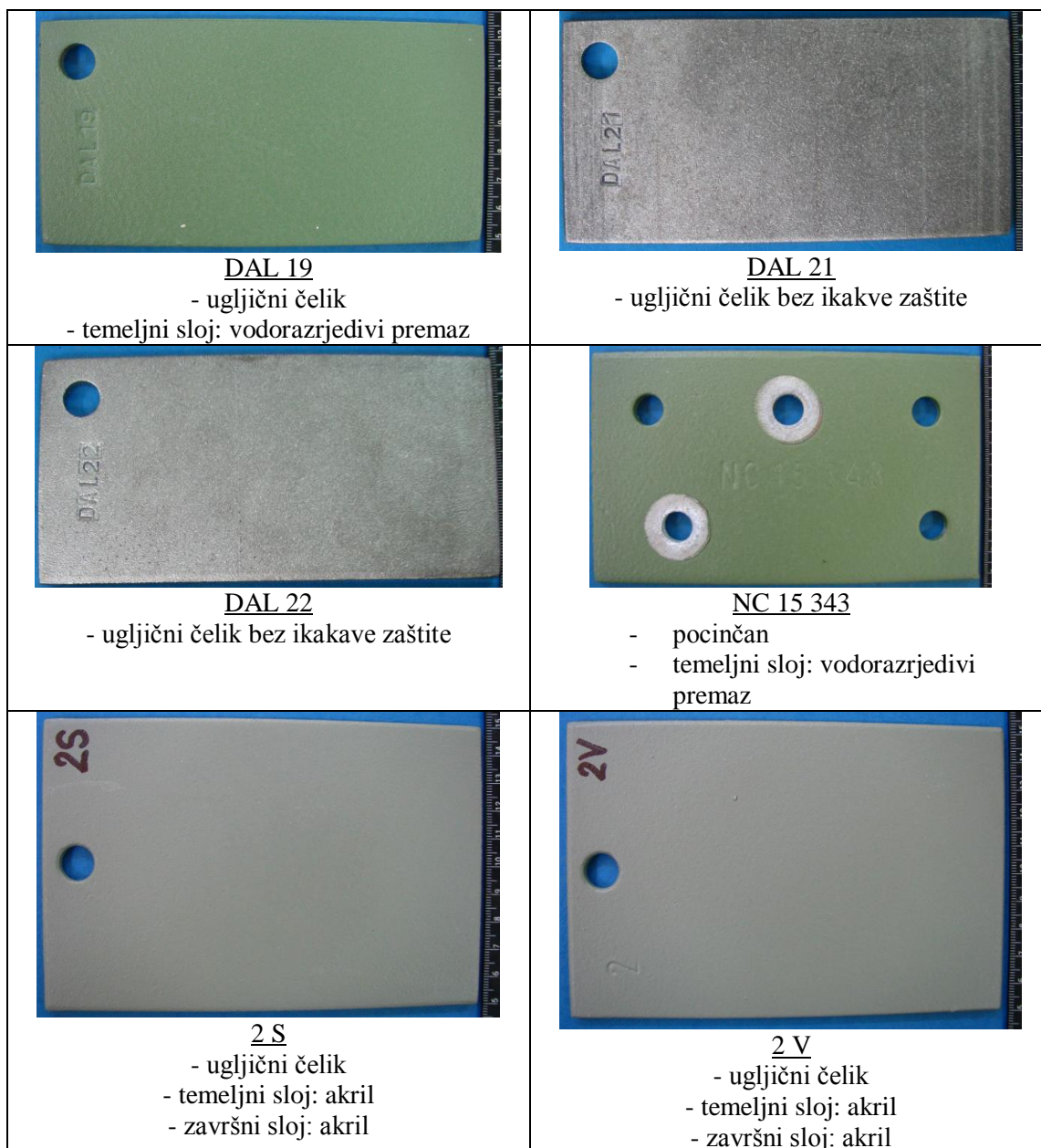
Na slici 33. su prikazani svi ispitni uzorci.



Slika 33. Ispitni uzorci i njihovi sustavi zaštite [20]

 <p style="text-align: center;"><u>DAL 9</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - pocinčan - temeljni sloj: vodorazrjedivi premaz 	 <p style="text-align: center;"><u>DAL 10</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - pocinčan - temeljni sloj: vodorazrjedivi premaz
 <p style="text-align: center;"><u>DAL 13</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - pocinčan 	 <p style="text-align: center;"><u>DAL 14</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - ugljični čelik - temeljni sloj: epoksid - završni sloj: epoksid
 <p style="text-align: center;"><u>DAL 15</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - ugljični čelik - temeljni sloj: epoksid - međusloj: epoksid - završni sloj: poliuretan 	 <p style="text-align: center;"><u>DAL 16</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - ugljični čelik - temeljni sloj: epoksid - završni sloj: poliuretan
 <p style="text-align: center;"><u>DAL 17</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - ugljični čelik - temeljni sloj: vodorazrjedivi premaz 	 <p style="text-align: center;"><u>DAL 18</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - pocinčan

Slika 33. Ispitni uzorci i njihovi sustavi zaštite [20] (nastavak)



Slika 33. Ispitni uzorci i njihovi sustavi zaštite [20] (nastavak)

9.2. Mjerenje debljine premaza

Mjerenje debljine premaza je izvršeno na svim uzorcima (osim DAL 21 i DAL 22) prije korozivskih ispitivanja sukladno normi EN ISO 2360. Za svaki od tih uzoraka je provedeno deset mjerenja pomoću uređaja QuaNix 1500, koji je prethodno bio umjeren korištenjem priloženog etalona. Sam uređaj ima mogućnost pohranjivanja podataka u tzv. blokove, dok se samo mjerenje debljine prevlake izvodi metodom magnetske indukcije. Nakon izvršenih mjerenja uređaj se spaja na računalo i dobivaju se statistički podaci o debljini prevlaka. Takav postupak mjerenja debljina prevlaka prikazan je na slici 34.



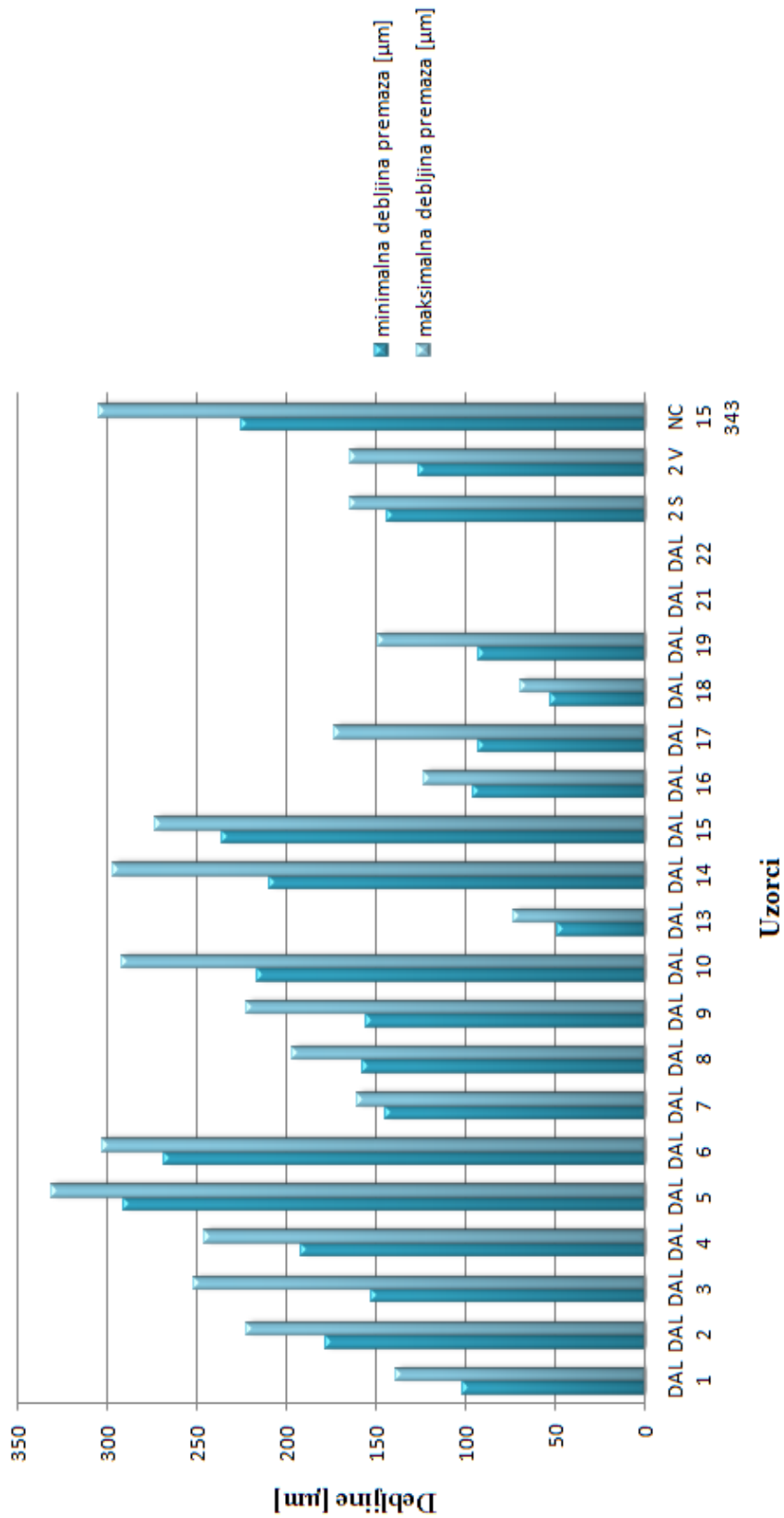
Slika 34. Mjerenje debljine prevlake [20]

U tablici 9. su prikazane minimalne, maksimalne i prosječne debljine prevlaka na pojedinim uzorcima.

Tablica 9. Debljine prevlaka na uzorcima

UZORAK	MINIMALNA DEBLJINA PREMAZA [μm]	MAKSIMALNA DEBLJINA PREMAZA [μm]	PROSJEČNA DEBLJINA PREMAZA [μm]
DAL 1	102	139	120
DAL 2	178	222	206
DAL 3	153	252	199
DAL 4	192	246	218
DAL 5	291	331	309
DAL 6	268	303	292
DAL 7	145	161	153
DAL 8	158	197	185
DAL 9	156	222	197
DAL 10	216	292	257
DAL 13	48,7	72,8	59,6
DAL 14	210	297	249
DAL 15	236	273	254
DAL 16	95,9	123	109
DAL 17	92,9	173	135
DAL 18	52,9	69,4	60,4
DAL 19	92,5	149	124
DAL 21	0	0	0
DAL 22	0	0	0
NC 15 343	225	305	268
2 S	144	164	154
2 V	126	164	140

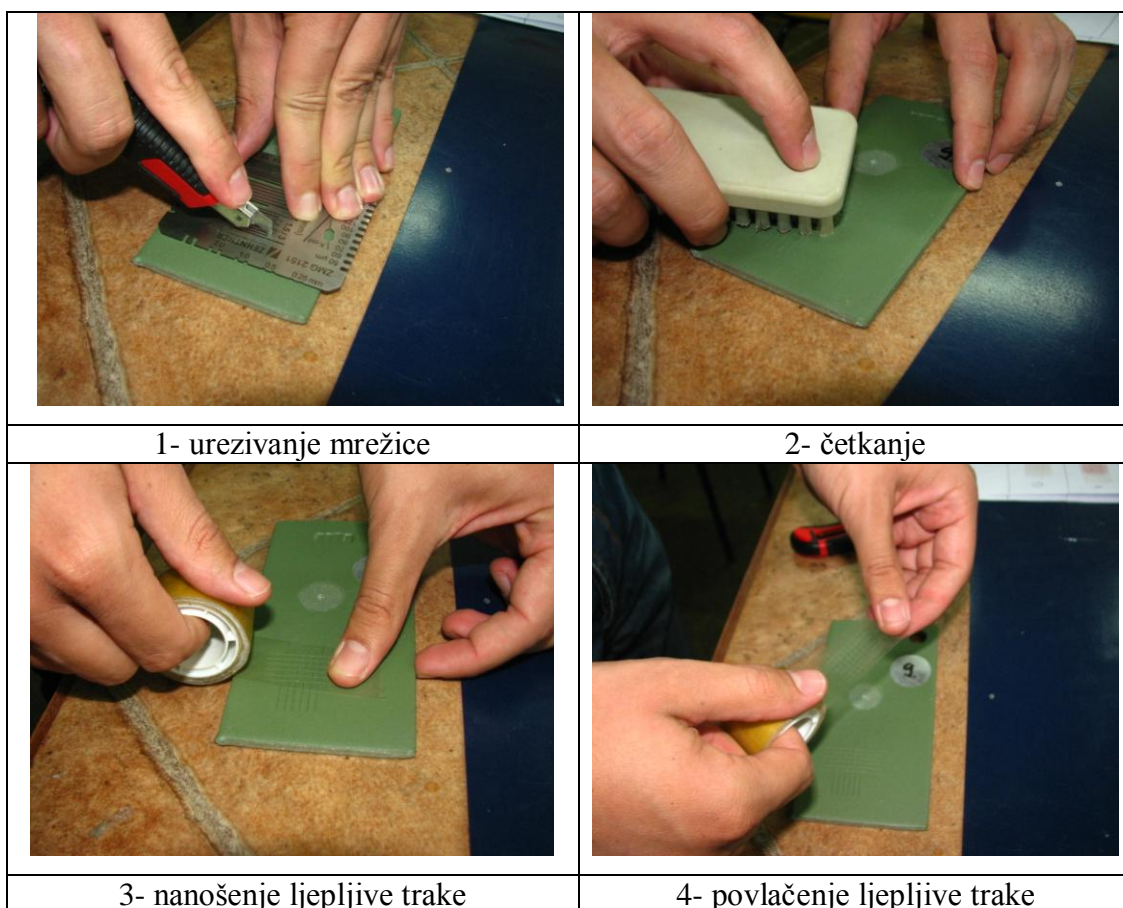
Na slici 35. prikazane su maksimalne i minimalne debljine zaštitnih prevlaka pojedinih uzoraka.



Slika 35. Debljine premaznih slojeva

9.3. Ispitivanje prionjivosti

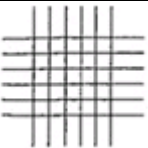
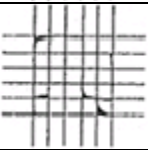
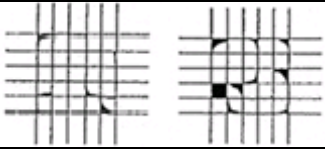
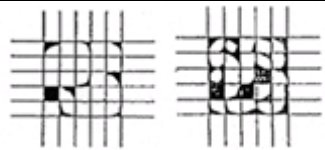
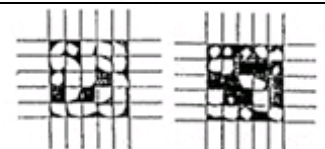
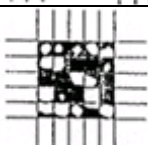
Prianjanje slojeva premaza međusobno ili na podlogu jedan je od glavnih karakteristika svakog premaza. Ona direktno utječe na kvalitetu i dužinu vijeka zaštite. Prianjanje sloja premaza na podlogu određuje se *cross-cut* testom (metodom mrežice) sukladno normi ISO 2409. Ispitivanje se sastoji u tome da se pomoću skalpela i mrežice na uzorke ureže po šest horizontalnih i šest vertikalnih linija kako bi se formirala kvadratna mrežica od 25 kvadratića. Nakon urezivanja, odgovarajućom četkom se prelazi preko mrežice kako bi se uklonili odvojeni dijelovi premaza, te se nanase ljepljiva traka nakon čijeg se povlačenja promatra postotak slobodne površine. Taj postupak je prikazan na slici 36.



Slika 36. Postupak ispitivanja prionjivosti [20]


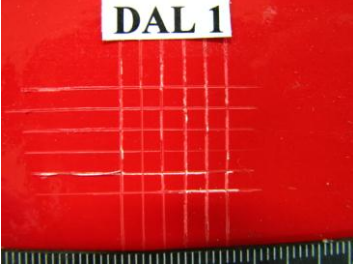
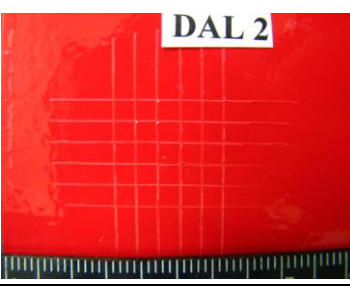

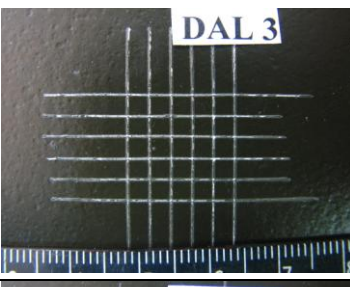
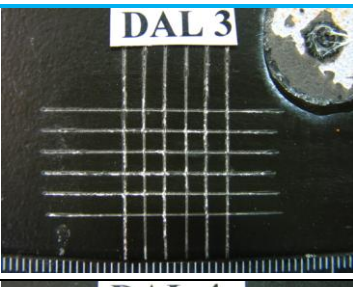
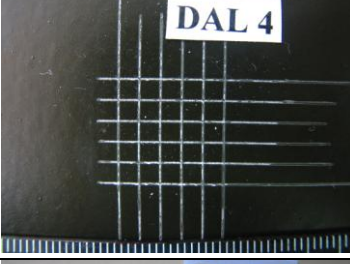
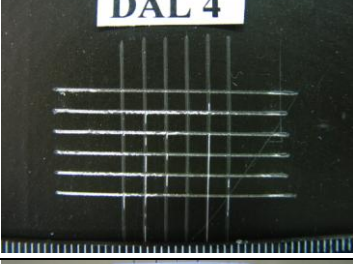

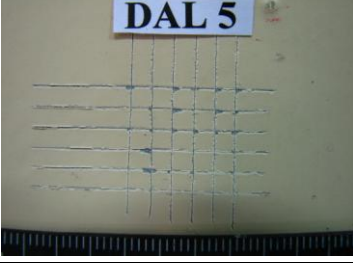

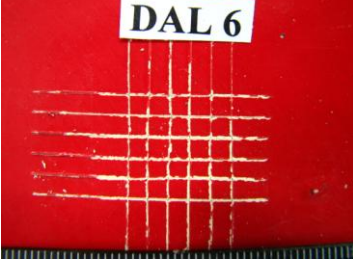
U tablici 10. dan je prikaz ocjenjivanja prionjivosti prema normi ISO 2409.

Tablica 10. Ocjene prionjivosti prema ISO 2409



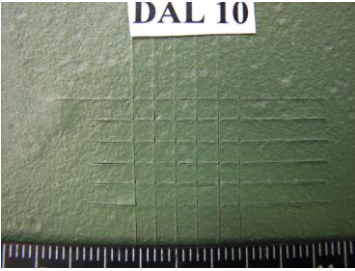
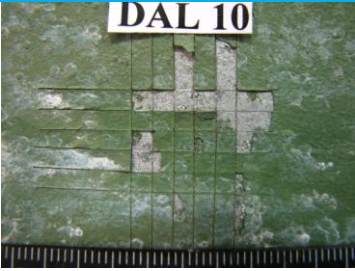



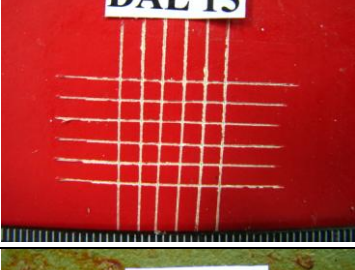

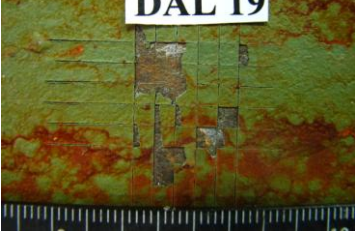
IZGLED POVRŠINE	ISO 2409	OPIS
	0	- bez ikakvog oštećenja - glatki tragovi rezanje
	1	- mali dio premaza je oljušten - < 5% površine je oštećeno
	2	- 5 do 15% mrežice je oštećeno - dio premaza je oljušten na sjecištima i rubovima mrežice
	3	- 15 do 35% mrežice je oštećeno - premaz oljušten duž rubova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

Cross cut uzoraka koji su bili u slanoj (240 h) i vlažnoj (120 h) komori napravljen je nakon što su odstajali 24 sata na sobnoj temperaturi sukladno normi ISO 2409.

Na slici 37. prikazano je ispitivanje prionjivosti uzoraka prije i nakon slane komore.

UZORAK PRIJE ISPITIVANJA	UZORAK NAKON ISPITIVANJA	OCJENA PRIONJIVOSTI PREMA ISO 2409
 DAL 1	 DAL 1	- prije ispitivanja: 1 - nakon ispitivanja: 1
 DAL 2	 DAL 2	- prije ispitivanja: 0 - nakon ispitivanja: 5
 DAL 3	 DAL 3	- prije ispitivanja: 0 - nakon ispitivanja: 0
 DAL 4	 DAL 4	- prije ispitivanja: 0 - nakon ispitivanja: 0
 DAL 5	 DAL 5	- prije ispitivanja: 1 - nakon ispitivanja: 1
 DAL 6	 DAL 6	- prije ispitivanja: 1 - nakon ispitivanja: 1







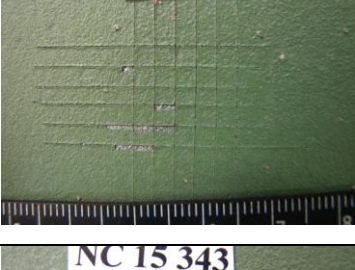
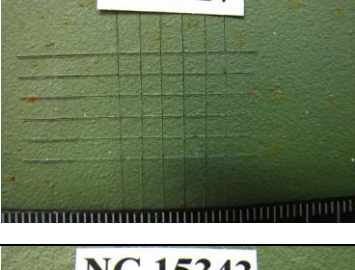
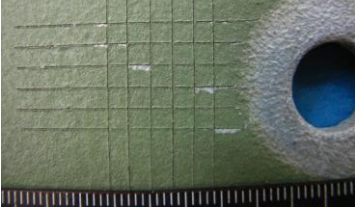
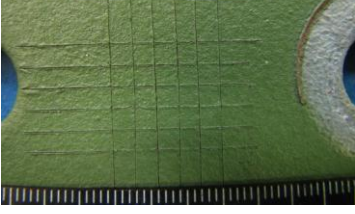
Slika 37. Ispitivanje prionjivosti uzoraka prije i nakon slane komore [20]

		- prije ispitivanja: 0 - nakon ispitivanja: 5
		- prije ispitivanja: 0 - nakon ispitivanja: 3
		- prije ispitivanja: 0 - nakon ispitivanja: 1
		- prije ispitivanja: 0 - nakon ispitivanja: 0
		- prije ispitivanja: 0 - nakon ispitivanja: 3

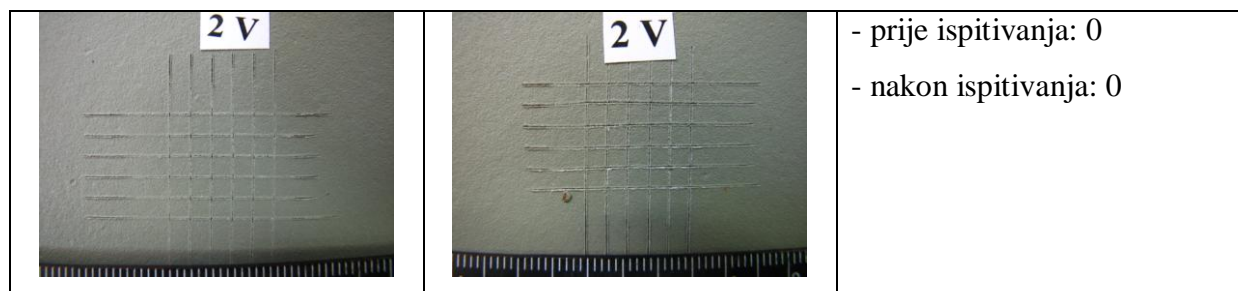
Slika 37. Ispitivanje prionjivosti uzoraka prije i nakon slane komore [20] (nastavak)

Svi uzorci su prije ispitivanja u slanoj komori pokazali dobru prionjivost, dok su nakon ispitivanja uzorci DAL 2, DAL 9, DAL 10, DAL 19 pokazali jako loša svojstva prionjivosti. Prva tri su bila pocinčana dok je četvrti bio zaštićen samo VRP-om što pokazuje da u slanoj atmosferi uzorci zaštićeni premazima na bazi otapala imaju bolja svojstva prionjivosti od premaza na bazi vode.

Ispitivanje prionjivosti uzoraka prije i nakon vlažne komore prikazano je na slici 38.

UZORAK PRIJE ISPITIVANJA	UZORAK NAKON ISPITIVANJA	OCJENA PRIONJIVOSTI PREMA ISO 2409
 <p>DAL 7</p>	 <p>DAL 7</p>	<p>- prije ispitivanja: 0 - nakon ispitivanja: 5</p>
 <p>DAL 8</p>	 <p>DAL 8</p>	<p>- prije ispitivanja: 0 - nakon ispitivanja: 0</p>
 <p>DAL 16</p>	 <p>DAL 16</p>	<p>- prije ispitivanja: 1 - nakon ispitivanja: 1</p>
 <p>DAL 17</p>	 <p>DAL 17</p>	<p>- prije ispitivanja: 2 - nakon ispitivanja: 0</p>
 <p>NC 15 343</p>	 <p>NC 15343</p>	<p>- prije ispitivanja: 2 - nakon ispitivanja: 0</p>

Slika 38. Ispitivanje prionjivosti uzoraka prije i nakon vlažne komore [20]



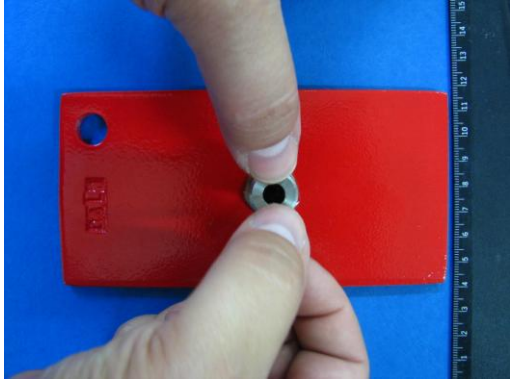



Slika 38. Ispitivanje prionjivosti uzoraka prije i nakon vlažne komore [20] (nastavak)

Prije ispitivanja jedino uzorci DAL 17 i NC 15 343 nisu pokazali odličnu prionjivost, dok je nakon ispitivanja u vlažnoj komori jedino uzorak DAL 7 pokazao izuzetno loša svojstva prionjivosti.

9.4. Ispitivanje svojstava adhezije i kohezije zaštitnih premaza

Svojstva adhezije i kohezije zaštitnih premaza ispitana su pomoću *Pull-off* testa prema normi ISO 4624. Ispitivanje je provedeno pomoću Elcometera 108. To je hidraulički uređaj za ispitivanje čvrstoće prianjanja koji se upotrebljava za testiranje prianjanja između sloja premaza i podloge.

Nakon pripreme odgovarajuće površine, nanosi se tanak i ravnomjeren sloj ljepila na kontrolni žig koji se zalijepi na uzorak te se ostavi oko 15 minuta kako bi se dalo vremena ljepilu da se stvrdne. Nakon stvrdnjavanja, odgovarajućim alatom se uklanja višak ljepila koji je ostao u provrtu žiga. Nakon toga se provodi potisni zatik našeg uređaja kroz centralni provrt na žigu te se okretanjem ručkice povećava pritisak zatika. Zatik se pritisne uz površinu i tako podigne kontrolni žig. Nakon toga ispitivanje je gotovo te se pomoću vrućih kliješta i skalpela skida premaz sa kontrolnog žiga (ukoliko ga ima). Na slici 39. prikazan je postupak ispitivanja svojstava premaza.

	
1- lijepljenje kontrolnog žiga na premaz	2- uklanjanje viška ljepila
	
3- ispitivanje	4- skidanje premaza sa kontrolnog žiga

Slika 39. Postupak ispitivanja svojstava premaza [20]

Prema NORSOK Standardu M-501 Rev.4 minimalna zahtjevana adhezija premaznih sustava iznosi 5 MPa [21].

Rezultati *Pull off* testa se označavaju prema normi DIN EN ISO 4624:

A – kohezija podloge

A/B – adhezija između podloge i temeljnog sloja

B – kohezija temeljnog sloja

B/C – adhezija između prvog i drugog premaza

n – kohezija n-tog premaza

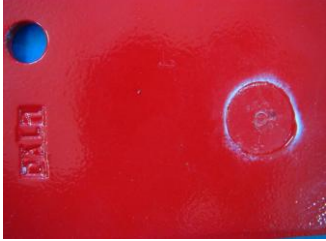



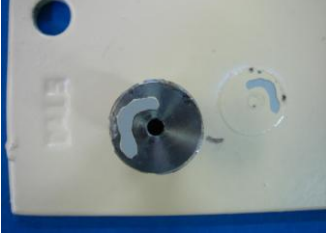
n/m – adhezija između n i m sloja premaza

-/Y – adhezija između završnog sloja i ljepila


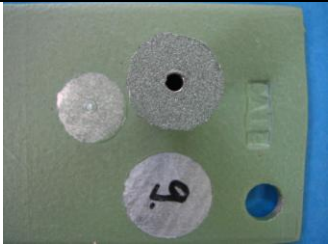
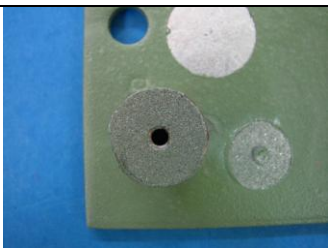


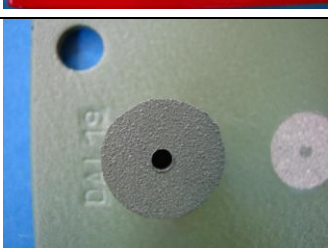

Y – kohezija u ljepilu

Y/Z – adhezije između ljepila i kontrolnog žiga

Na slici 40. su prikazani rezultati *Pull-off* testa na uzorcima prije ispitivanja u slanoj komori.

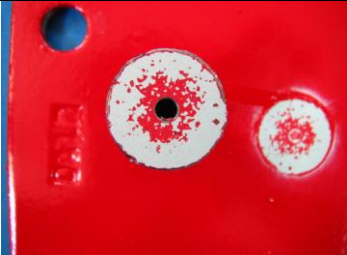
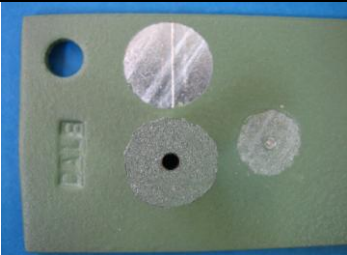
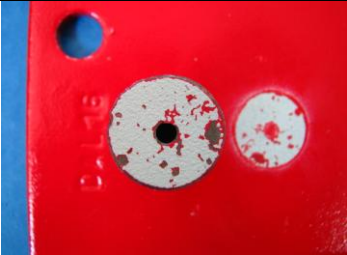


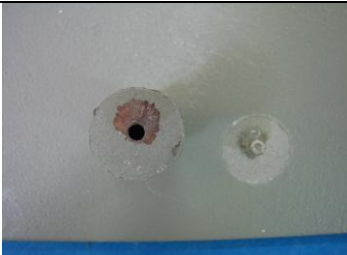
SLIKA UZORKA	REZULTATI ISPITIVANJA
	<p style="text-align: center;"><u>DAL 1</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - 15 MPa - nije došlo do odvajanja premaza
	<p style="text-align: center;"><u>DAL 2</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - 11 MPa - 60 % A/B - 40 % C/Y
	<p style="text-align: center;"><u>DAL 3</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - 11.8 MPa - 60 % A/B - 40 % C
	<p style="text-align: center;"><u>DAL 4</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - 9 MPa - 30 % C/D - 70 % D/Y
	<p style="text-align: center;"><u>DAL 5</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - 12.5 MPa - 20 % B/C - 80 % C/Y

Slika 40. Rezultati Pull off testa na uzorcima koji se ispituju u slanoj komori [20]

	<p style="text-align: center;"><u>DAL 6</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - 13.8 MPa - 20 % C/D - 80 % A
	<p style="text-align: center;"><u>DAL 9</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - 6 MPa - 80 % A/B - 20 % B
	<p style="text-align: center;"><u>DAL 10</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - 5.8 MPa - 90 % B/C - 10 % A
	<p style="text-align: center;"><u>DAL 14</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - 12 MPa - 90 % B - 10 % B/Y
	<p style="text-align: center;"><u>DAL 15</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - 13 MPa - 20 % C/D - 80 % B
	<p style="text-align: center;"><u>DAL 19</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - 6.3 MPa - 100 % A/B
	<p style="text-align: center;"><u>2 S</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - 6 MPa - 100 % B

Slika 40. Rezultati Pull off testa na uzorcima koji se ispituju u slanoj komori [20] (nastavak)

Na slici 41. su prikazani rezultati *Pull off* testa na uzorcima prije ispitivanja u vlažnoj komori.

SLIKA UZORKA	REZULTATI ISPITIVANJA
	<p style="text-align: center;"><u>DAL 7</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - 17.1 MPa - 70 % A/B - 30 % C
	<p style="text-align: center;"><u>DAL 8</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - 7 MPa - 90 % A/B - 10 % B
	<p style="text-align: center;"><u>DAL 16</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - 14.5 MPa - 80 % A/B - 10 % B - 10 % B/Y
	<p style="text-align: center;"><u>DAL 17</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - 5.2 MPa - 90 % A/B - 10 % B
	<p style="text-align: center;"><u>NC 15 343</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - 6.2 MPa - 90 % A/B - 10 % B
	<p style="text-align: center;"><u>2 V</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - 3 MPa - 70 % B - 20 % A/B - 10 % Y/Z

Slika 41. Rezultati Pull off testa na uzorcima koji se ispituju u vlažnoj komori [20]

Najbolja svojstva adhezije i kohezije zaštitnih premaza pokazao je uzorak DAL 1 koji je bio zaštićen epoksidom kao temeljnim slojem i PUR-om kao završnim, te je pokazao najbolju kompaktnost jer je jedini od svih uzoraka kojemu se premaz nije odvojio od podloge (ugljični čelik). S druge strane najlošija svojstva je pokazao uzorak 2V (zaštićen sa dva sloja akrila) koji nije uspio zadovoljiti niti minimalne uvjete prema NORSOK Standardu M-501 Rev.4 gdje je minimalna zahtjevana adhezija premaznih sustava iznosi najmanje 5 MPa.

9.5. Ispitivanje u vlažnoj komori

Ispitivanjima u vlažnoj komori simulira se ponašanje materijala u vlažnoj i toploj atmosferi uz kondenziranje vode. Ispitivanje se vrši prema normi DIN EN ISO 6270-2 u svrhu prepoznavanja grešaka antikorozivne zaštite u takvim sredinama. Vlažna komora ima podnu tavu (od olova) za prihvatanje vode čijim se zagrijavanjem temperira prostor za ispitivanje. Temperatura kod ovog ispitivanja iznosila je 40 ± 3 °C sa relativnom vlažnošću zraka od oko 100% s orošavanjem uzoraka. Na slici 42. prikazani su uzorci u vlažnoj komori tijekom ispitivanja.











Slika 42. Vlažna komora [20]

Ispitivanja su izvršena u trajanju od 120 h (5 dana). Na slici 43. prikazano je stanje uzoraka nakon ispitivanja u vlažnoj komori uz ocjene rezultata.

Ispitivanja su bila provedena na uzorcima: DAL 7, DAL 8, DAL 13, DAL 16, DAL 17, DAL 22, NC 15 343 i 2 V i trajala su od 12.10. do 17.10.2011. godine.

Veličina i izgled mjehurića i korozije su bili određeni prema standardu ISO 4628-2, odnosno ISO 4628-3.

	
<p>- nakon 48 h – D1-S5 - nakon 120 h - D1-S5; zračni mjehurići su ostali zarobljeni ispod premaza</p>	<p>- nakon 48 h – D4-S3 - nakon 120 h - D4-S3; mjehurenje po rubovima</p>
	
<p>- nakon 48 h – ravnomjerna opća korozija cinka - nakon 120 h - ravnomjerna opća korozija cinka</p>	<p>- nakon 48 h – nema promjena - nakon 120 h - nema promjena</p>
	
<p>- nakon 48 h – D3-S2; pojava točkaste korozije - nakon 120 h - D3-S2; točkasta korozija, Ri 1</p>	<p>- nakon 48 h – opća korozija (sitni korozijski produkti) - nakon 120 h - opća korozija ugljičnog čelika, Ri 4</p>
	
<p>- nakon 48 h – D4-S2 - nakon 120 h - D4-S2; mjehurenje po rubovima</p>	<p>- nakon 48 h – nema promjena - nakon 120 h - nema promjena</p>

Slika 43. Uzorci nakon ispitivanja u vlažnoj komori [20]

Najbolje rezultate u vlažnim i toplim okolišnim uvjetima su pokazali uzorci koji su zaštićeni kombinacijom epoksidnih i poliuretanskih premaza (DAL 16) odnosno uzorci koji su u dva sloja zaštićeni akrilnim premazom na bazi vode (2 V). Kod njih nije došlo niti do korozije niti do pojave mjehurenja. Ugljični čelik bez zaštite ili zaštićen samo cinkom je pokazao katastrofalnu otpornost prema koroziji. Osim njih loše rezultate su pokazali i VRP premaza na pocinčanim i čeličnim podlogama gdje je došlo do značajnog bubrenja premaza. Valja naglasiti da se bubrenje dogodilo samo na pocinčanim uzorcima.

Mjehuranje (bubrenje) je jedan defekata kojima se manifestira loša prionjivost. Mjehuranje mogu izazvati mnogi uzorci. Nastaje na mjestima gdje je najslabija prionjivost. Mjehuri mogu biti veći ili manji, pojedinačni ili gusto raspoređeni, ali svima je zajedničko da rastu i zahvaćaju sve veću površinu te dovode do odvajanja i oštećivanja premaza. Stanje mjehura kada se otvore mogu ukazati na razlog njegovog nastanka. Neki od uzroka pojave mjehura su: prisutnost vlage, korištenje higroskopnih pigmenta, nekompatibilnost premaza (npr. nanošenje visoko-kvalitetnih premaza preko alkidnog). U posljednjem slučaju "rastvarač" iz visoko-kvalitetnog premaza podiže te odvaja osnovni premaz od podloge [22].

9.6. Ispitivanje u slanoj komori

Ispitivanjem u slanoj komori se simulira izlaganje morskoj atmosferi. Ispitivanje je provedeno sukladno normi HRN ISO 9227. Postupak se odvijao u slanoj komori Ascott, model S450. Na slici 44. dan je prikaz komore i položaj uzoraka tijekom ispitivanja.



Slika 44. Ispitivanje u slanoj komori [20]

U tablici 11. dani su uvjeti ispitivanja u slanoj komori.








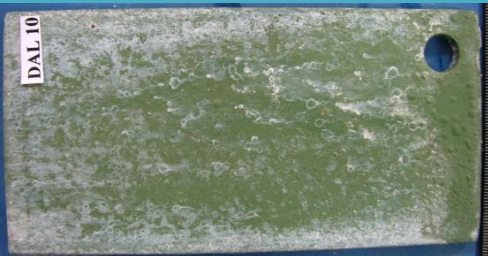
Tablica 11. Parametri ispitivanja u slanoj komori

PARAMETRI ISPITIVANJA	Norma ASTM B-117
Trajanje ispitivanja, h	240
Temperatura ispitnog prostora, °C	35 ± 2
Temperatura ovlaživača komp. zraka, °C	45 - 50
Tlak komprimiranog zraka, bar	0,7 – 1,4
Korištena otopina	NaCl
Koncentracija korištene otopine, %	5
Količina sakupljenog kondenzata, ml/80 cm ² /h	1,5 ± 0,5
pH vrijednost kondenzata pri 25 ± 2 °C	6,5 – 7,2
Provodljivost destilirane vode, µS/cm pri 25 ± 2 °C	max. 20




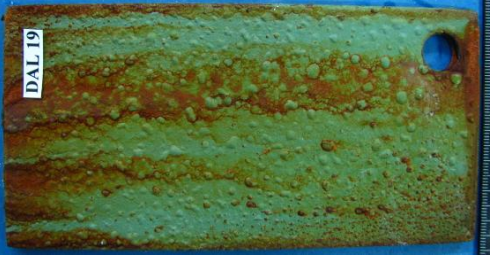

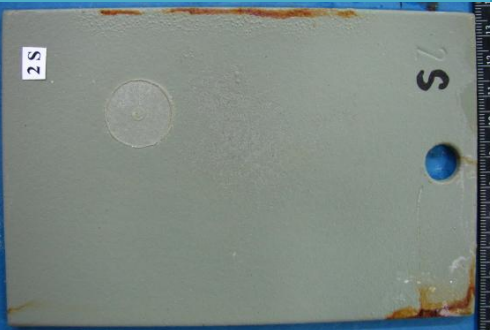
Ispitivanja su provedena na uzorcima: DAL 1, DAL 2, DAL 3, DAL 4, DAL 5, DAL 6, DAL 9, DAL 10, DAL 14, DAL 15, DAL 18, DAL 19, DAL 21 i 2 S i trajala su od 10.10. do 20.10.2011.

Veličina i izgled mjehurića i korozije su bili određeni prema standardu ISO 4628-2, odnosno ISO 4628-3.

Na slici 45. dan je prikaz uzoraka nakon izlaganja u slanoj komori.

	
- nakon 120 h – nema promjena - nakon 240 h – nema promjena	- nakon 120 h – nema promjena - nakon 240 h – D1-S4
	
- nakon 120 h – nema promjena - nakon 240 h – nema promjena	- nakon 120 h – D1-S5 - nakon 240 h – D1-S5
	
- nakon 120 h – D1-S5 - nakon 240 h – D1-S5	- nakon 120 h – nema promjena - nakon 240 h – D1-S5
	
- nakon 120 h – D4-S4 - nakon 240 h – D4-S4	- nakon 120 h – D4-S4 - nakon 240 h – D4-S4

Slika 45. Uzorci nakon ispitivanja u slanoj komori [20]

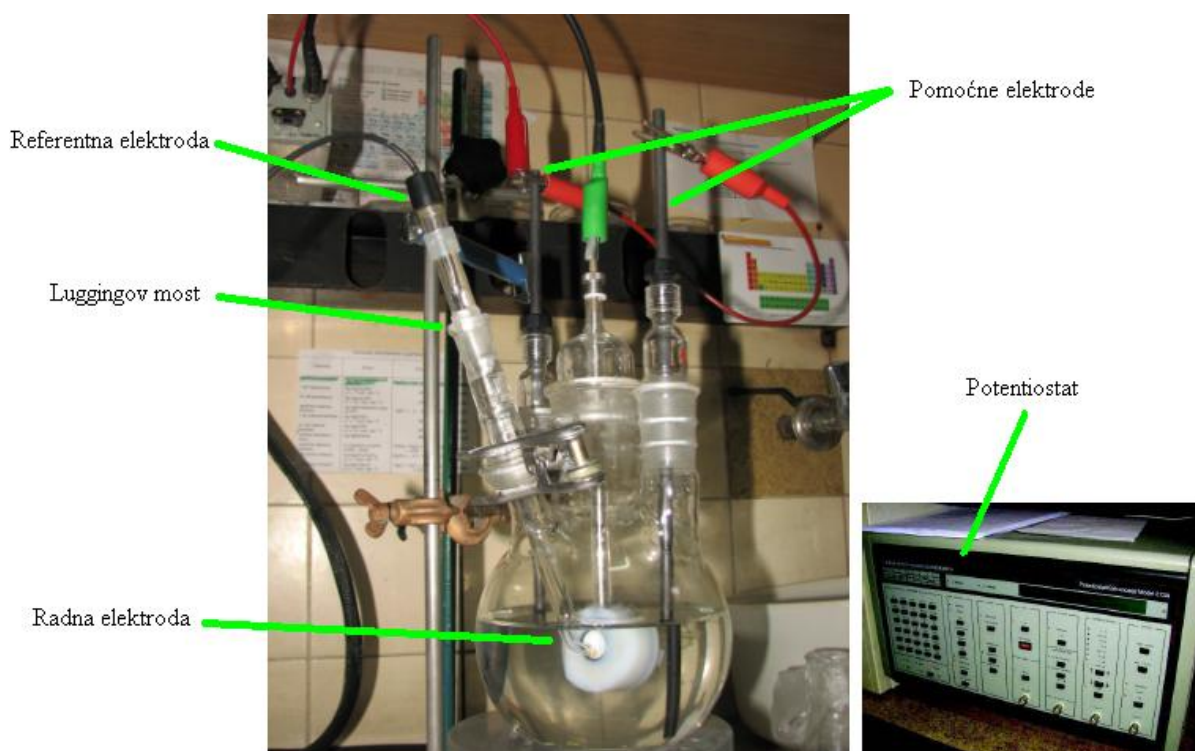
	
<p>- nakon 120 h – nema promjena - nakon 240 h – nema promjena</p>	<p>- nakon 120 h – nema promjena - nakon 240 h – nema promjena</p>
	
<p>- nakon 120 h – vidljivi jači produkti korozije - nakon 240 h – jači produkti korozije cinka (bijela hrđa)</p>	<p>- nakon 120 h – D4-S4; povećana korozija po rubovima - nakon 240 h – D4-S4; povećana korozija po čitavoj površini uzorka Ri 4</p>
	
<p>- nakon 120 h – opća korozija po čitavoj površini uzorka, Ri 5 - nakon 240 h – opća korozija po čitavoj površini uzorka; jaki intenzitet korozijskih produkata, Ri 5</p>	<p>- nakon 120 h – nema promjena - nakon 240 h – D4-S2 po lijevom rubu uzorka</p>

Slika 45. Uzorci nakon ispitivanja u slanoj komori [20] (nastavak)

Kod ispitivanja u slanoj komori došlo je do pojave mjehurenja samo kod uzoraka koji su bili zaštićeni cinkom, te kod uzoraka koji su bili zaštićeni samo vodorazrijedivim premazom. Razlozi zašto se pojavilo mjehurenje u premazima je obrazloženo u prethodnom poglavlju "Ispitivanje u vlažnoj komori". Najbolje rezultate su dali uzorci koji su bili zaštićeni premazima na bazi otapala (epoksidi i poliuretani) jer kod njih nije došlo niti do pojave korozije niti do pojave mjehurenja.

9.7. Elektrokemijska ispitivanja

Cilj elektrokemijskih mjerenja je određivanje parametara opće korozije (E_{kor} , i_{kor} , v_{kor}) snimanjem krivulja polarizacije struja-napon. Na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju. Elektrokemijska ispitivanja se provode u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od tri elektrode: radne (ispitivani metal), referente (zasićena kalomel elektroda) i pomoćne elektrode (grafit). Elektrode se spajaju na potencionstat. To je uređaj koji omogućuje polarizaciju metalnog uzorka, uz podešavanje i praćenje parametara E ovisno o i . Na slici 46. dan je prikaz elektrokemijske ćelije i aparature (Potentiostat).



Slika 46. Ispitna ćelija i Potentiostat [20]

Radna elektroda je ispitni uzorak, pripremljen u obliku valjka promjera $\varnothing 16$ mm, što odgovara veličini držača radne elektrode, dok je elektrolitu izložena površina od 1 cm^2 .

Referentna elektroda je elektroda poznatog potencijala koja nesudjeluje u strujnom krugu već se pomoću nje mjeri potencijal radne elektrode.

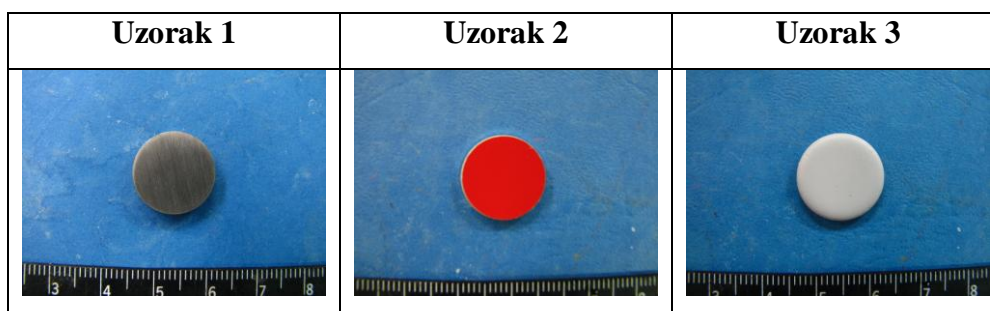
U ovom radu se kao referenta elektroda koristi kalomel elektroda potencijala $+0.242\text{ V}$ u odnosu na vodikovu elektrodu. Ona nije direktno uronjena u ispitni elektrolit (3,5 % NaCl) već se pomoću Luggingovog mosta na milimetar približava radnoj elektrodi.

Pomoćna elektroda (protuelektroda) je vodič koji zatvara strujni krug. Izrađena je od korozijski postojanog materijala koji mora biti dobre vodljivosti (grafita). U strujnom krugu nalaze se dvije pomoćne elektrode između kojih je simetrično postavljena radna elektroda. Ispitivanja su provedena uz istosmjernu struju i provedena su sukladno normi DIN 50918 na uređaju Potentiostat/Galvanostat Model 273A EG&E uz pomoć programa SoftCorr III u Laboratoriju za zaštitu materijala na FSB-u u Zagrebu. Ispitivanja su trajala 1 dan.

Elektrokemijsko ispitivanje je provedeno na šest uzoraka:

1. Uzorak 1 – ugljični čelik Č 0361
2. Uzorak 2 – premaz na bazi otapala na ugljičnom čeliku
3. Uzorak 3 – VRP na ugljičnom čeliku
4. Uzorak 4 – VRP na pocinčanom ugljičnom čeliku
5. Uzorak 5 - premaz na bazi otapala na pocinčanom ugljičnom čeliku
6. Uzorak 6 – pocinčani čelik

Na slici 47. dan je izgled uzoraka ugljičnog čelika s premazima, pripremljeni za elektrokemijska ispitivanja.



Slika 47. Uzorci ugljičnog čelika sa premazima [20]

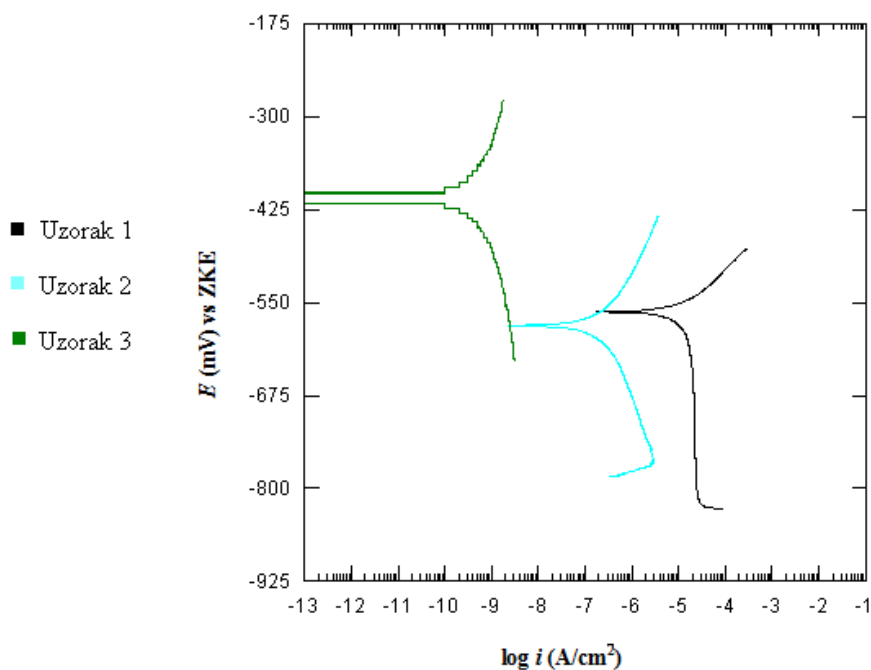
U tablici 12. dani su rezultati elektrokemijskog ispitivanja na ugljičnom čeliku u usporedbi s VRP i OT premazom.

Tablica 12. Rezultati elektrokemijskog ispitivanja na ugljičnom čeliku

	Vrsta zaštite	E_{kor} vs ZKE [mV]	v_{kor} [mm/god]	i_{kor} [nA/cm ²]
Uzorak 1	bez zaštite	- 550	$2,1 \cdot 10^{-1}$	$18,73 \cdot 10^3$
Uzorak 2	OT	- 560	$5,27 \cdot 10^{-3}$	451
Uzorak 3	VRP	- 391,9	$2,6 \cdot 10^{-6}$	22,53

OT- premaz na bazi otapala, VRP- vodorazrijeđivi premaz

Na slici 48. prikazani su dijagrami anodne i katodne polarizacije (Tafelove ekstrapolacije) za uzorke 1, 2 i 3 u 3,5% - tnoj otopini NaCl.



Slika 48. Polarizacijska ispitivanja uzoraka ugljičnog čelika u 3,5 %-tnoj otopini NaCl [20]

Najveću otpornost prema koroziji u otopini 3,5% NaCl-a pokazao je vodorazrijeđivi premaz na bazi epoksida na ugljičnom čeliku.

Na slici 49. dan je izgled uzoraka pocinčanih čelika s premazima, pripremljeni za elektrokemijska ispitivanja.



Slika 49. Pocinčani uzorci sa premazima [20]

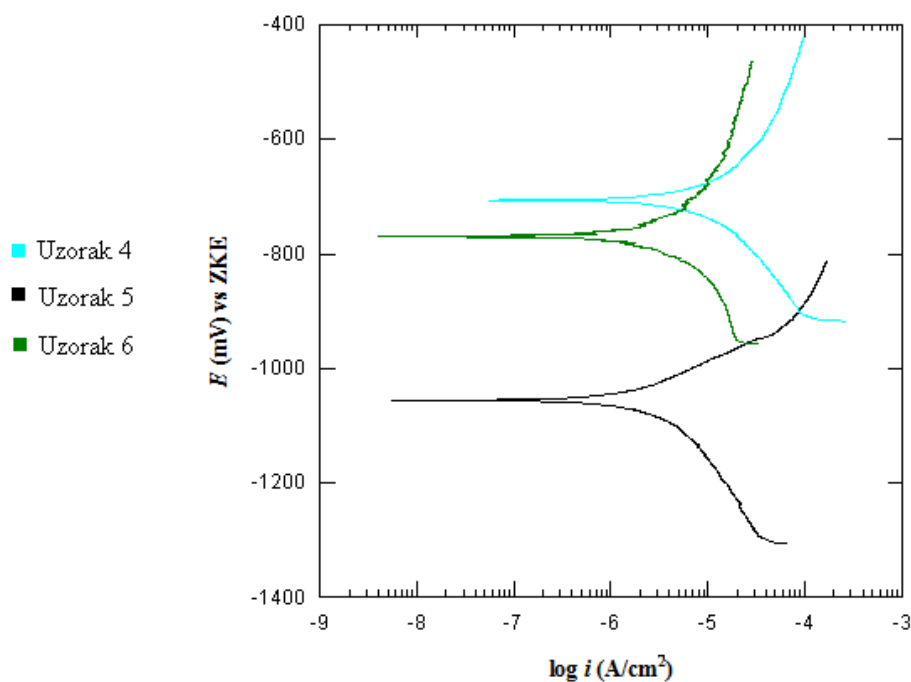
U tablici 13. dani su rezultati elektrokemijskog ispitivanja na pocinčanom čeliku u usporedbi s VRP i OT premazom.

Tablica 13. Rezultati elektrokemijskog ispitivanja na pocinčanim uzorcima

	Vrsta zaštite	E_{kor} vs ZKE [mV]	v_{kor} [mm/god]	i_{kor} [nA/cm ²]
Uzorak 4	VRP + Zn	- 650	0,3232	$27,62 \cdot 10^3$
Uzorak 5	OT + Zn	- 1,05	0,04972	$4,253 \cdot 10^3$
Uzorak 6	Zn	- 750	0,8426	$56,29 \cdot 10^3$

OT- premaz na bazi otapala, VRP- vodorazrijedivi premaz, Zn- cink

Na slici 50. prikazani su dijagrami anodne i katodne polarizacije (Tafelove ekstrapolacije) za uzorke 4, 5 i 6 u 3,5% -tnoj otopini NaCl.



Slika 50. Polarizacijska ispitivanja pocinčanih uzoraka u 3,5 %-tnoj otopini NaCl [20]

Na pocinčanim uzorcima najveću otpornost prema koroziji pokazao je uzorak koji je još bio zaštićen premazom na bazi otapala.

9.8. Analiza eksperimentalnog dijela rada

Mjerenje debljine premaza – debljine premaznih sistema na bazi otapala na pocinčanom čeliku su u rasponu od 145 do 331 μm , a debljine VRP-a na pocinčanim čelicima iznose od 156 do 305 μm .

Ispitivanje u vlažnoj komori – Nakon ispitivanja od 120 h, najbolje rezultate su pokazali uzorci zaštićeni premazima na bazi otapala bez podloge cinka, te akrilni premazi na bazi vode zbog toga što jedino kod njih nije došlo do pojave mjehurenja niti korozije. Do mjehurenja je došlo samo na uzorcima koji su bili pocinčani. Na uzorcima zaštićenim VRP-om je primjećeno mjehuranje već nakon 48 sati što znači da je njihova upotreba moguća, ali samo za kraće vrijeme izlaganje vlažnoj atmosferi.

Ispitivanje u slanoj komori – Nakon ispitivanja od 240 h, najbolje rezultate su pokazali uzorci koji su bili zaštićeni premazima na bazi otapala jer jedino kod njih nije došlo niti do korozije niti do mjehurenja. Do pojave mjehurenja je došlo na svim uzorcima koji su bili pocinčani ili zaštićeni samo VRP-om. Na uzorcima zaštićenim VRP-om je primjećeno mjehuranje premaza već nakon 24 sata što ukazuje da je njihova upotreba moguća samo za kraće vrijeme izlaganja slanom okolišu.

Ispitivanje prionjivosti – Prije ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori, svi uzorci su imali zadovoljavajuću prionjivost. Nakon ispitivanja u slanoj komori uzorci zaštićeni premazima na bazi otapala pokazali su bolja svojstva prionjivosti od premaza na bazi vode, dok su nakon ispitivanja u vlažnoj komori uzorci zaštićeni VRP-om pokazali bolja svojstva prionjivosti od premaza na bazi otapala.

Ispitivanje svojstava adhezije i kohezije zaštitnih premaza – najbolja zaštitna svojstva dobivena su na uzorku zaštićenom sustavom premaza na bazi otapala (DAL 1) jer je jedini od svih uzoraka kojem se premaz nije odvojio od podloge i kod kojega je izmjerena sila odvajanja od 15 MPa. Najlošija svojstva je pokazao uzorak zaštićen akrilnim premazom na bazi vode (2 V) koji nije zadovoljio minimalnu zahtjevanu adheziju premaznih sustava od 5 MPa.

Elektrokemijska ispitivanja – na ugljičnim čelicima u 3,5 %-tnoj otopini NaCl-a najveću otpornost prema koroziji pokazao je VRP na bazi epoksida, dok je na pocinčanim uzorcima najveću otpornost prema koroziji pokazao premaz na bazi otapala. VRP na pocinčanim uzorcima je pokazao jako lošu otpornost prema koroziji što bi se moglo pripisati lošoj prionjivosti između premaza i podloge.

10. ZAKLJUČAK

Unatoč brojnim nedostacima po ljudsko zdravlje, premazi na bazi otapala su još uvijek korak ispred premaza na bazi vode. Vodorazrijedivi premazi već sada imaju značajan udio u zaštiti čeličnih konstrukcija, auto dijelova i dr. ali se moraju nastaviti razvijati i istraživati kako bi im se još dodatno poboljšala mehanička i kemijska svojstva. U posljednje vrijeme se nastoji primjenu VRP-a proširiti na tešku industriju kao što su kemijska postrojenja te zaštitu postrojenja za naftu i plin. U posljednjih desetak godina VRP-i su doživjeli veliki porast primjene ponajprije zahvaljujući zakonskim propisima, svijesti i brizi o zdravlju čovjeka te očuvanju okoliša. Sa sigurnošću se može reći da će u budućnosti premazi na bazi vode u potpunosti zamjeniti premaze na bazi otapala.

Kombinacija cinkovih prevlaka i organskih premaza, popularno nazvana DUPLEX sustav, koristi sinergiju jednog i drugog mehanizma zaštite, čime se omogućava veća trajnost antikorozivne zaštite, veća kemijska otpornost cinkove prevlake, a pored toga i traženi dekorativni izgled zaštićenih objekata. Provedena ispitivanja pokazala su da vodorazrijedivi premazi bolje štite na ugljičnim čelicima nego na pocinčanim.

U daljnjim istraživanjima bilo bi dobro da se još ispituju UV postojanost i tvrdoća VRP-a koji u ovom radu nisu obuhvaćeni.

11. LITERATURA

- [1] Dostupno na: <http://hr.wikipedia.org/wiki/Korozija> (13.10.2011.)
- [2] Esih I., Dugi Z.: Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
- [3] Juraga I., Alar V., Stojanović I., Šimunović V.: Korozija i metode zaštite od korozije, skripta, FSB, 2011.
- [4] Jelić Mrčelić G.: Korozija i zaštita materijala, skripta, PFST, Split, 2010.
- [5] Stupnišek-Lisac E.: Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007.
- [6] Esih I.: Osnove površinske zaštite, Zagreb, FSB, 2003.
- [7] Gojić M.: Površinska obrada materijala, Metalurški fakultet u Zagrebu, 2010.
- [8] ASM Handbook: Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection, ASM International, Ohio, SAD, 2003.
- [9] Dostupno na: http://education.gtj.org.uk/storage/Components/6/665_2.JPG (13.10.2011.)
- [10] Dostupno na: [http://www.galvanizeit.org/images/uploads/contentPhotos/aboutHDG/p_elec_tower.jpg] (13.10.2011.)
- [11] C. G. Munger: Corrosion prevention by protective coatings, second edition, NACE International, Houston, SAD, 1999.
- [12] Dostupno na: [<http://www.cincaonahelena.hr/Images/Preporuka%20za%20pravilno%20konstruiranje%20i%20dizajniranje%20proizvoda.pdf>] (13.10.2011.)
- [13] Rački – Weihnacht N.: Boje i lakovi – jučer danas sutra, Chromos boje i lakovi d.d., Zagreb, 2004.

-
- [14] P. A. Sorensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C. E. Weinell: Anticorrosive coatings: A review; Journal of coatings technology and research, Volume 6, Number 2, 2009.
- [15] Stojanović I.: Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza, Doktorski rad, FSB, Zagreb, 2011.
- [16] Dostupno na: <http://cdn.hondanews.com/photos/0865/e3f3/0865e3f3-0205-ba7a-ed2b-02004c34e5de-500x353.jpg> (13.10.2011.)
- [17] Dostupno na: http://www.greenriver.edu/news/images/autobody_painting_sherwin_williams.jpg (13.10.2011.)
- [18] Vežoćnik B.: Duplex sistem- Zaštita pocinkovanih površina sa organskim premazima, Knjiga radova, 2005.
- [19] Dostupno na: <http://info.tuwien.ac.at/cta/korrosion/forschung/duplex.html> (13.10.2011.)
- [20] Vlastita arhiva fotografija
- [21] D. Kjærsmo, K. Kleven, J. Scheie: Corrosion protection, HEMPEL A/S, 2003.
- [22] Đusić M., Defekti u premazima, mogući uzroci, XIX Simpozij o koroziji i zaštiti materijala, Tara, Srbija, 2004.