

Difuzijska metalizacija

Hrgar, Robert

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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:235:624472>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-12**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Robert Hrgar

Zagreb, 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor

Izv. prof. dr. sc. Vesna Alar

Robert Hrgar

Zagreb, 2015.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite

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

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

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: Robert Hrgar

Mat. br.: 0035128981

Naslov rada na hrvatskom jeziku: Difuzijska metalizacija

Naslov rada na engleskom jeziku: Diffusion metallization

Opis zadatka:

Difuzija je fizikalna pojava spontanog miješanja međusobno topljivih tvari koje su u neposrednom dodiru, a posljedica je termičkog gibanja čestica unutar svake tvari u svim smjerovima prostora. Pri difuzijskoj metalizaciji kroz kristalnu rešetku osnovnog metala difundiraju metalni ili nemetalni elementi tako da nastaju prevlake koje se sastoje od legura, tj. od dvokomponentnih i višekomponentnih tvari metalnog karaktera. U radu je potrebno opisati postupak šeradiziranja, tj. prevlačenja legurama cinka.

U eksperimentalnom dijelu rada ispitati koroziju postojanost šeradiziranih uzoraka. Analizirati rezultate te dati zaključak.

Zadatak zadan:

25. studenog 2014.

Zadatak zadao:

Izv. prof. dr. sc. Vesna Alar

Rok predaje rada:

1. rok: 26. veljače 2015.

2. rok: 17. rujna 2015.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 2., 3., i 4. ožujka 2015.

2. rok: 21., 22., i 23. rujna 2015.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Zoran Kunica

Izjava

Izjavljujem da sam završni rad na temu "Difuzijska metalizacija" izradio samostalno uz potrebne konzultacije, savjete, uporabu navedene literature i uređaja za ispitivanje.

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Vesni Alar na savjetima i pomoći pri izradi ovog završnog rada.

Posebno se zahvaljujem doc. dr. sc. Ivanu Stojanoviću, kao i svim ostalim djelatnicima Katedre za zaštitu materijala.

Zahvaljujem se mag. ing. mech. Valentinu Vuku i upravi Omege d.o.o. iz Breznice na pruženoj pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela završnog rada, kao i na korisnim savjetima i ustupljenoj stručnoj literaturi.

Robert Hrgar

POPIS SLIKA

Slika 2.1. Opća korozija [9]	3
Slika 2.2. Pjegasta korozija [10]	4
Slika 2.3. Rupičasta korozija [11]	4
Slika 2.4. Potpovršinska korozija [12]	5
Slika 2.5. Galvanska korozija [13]	6
Slika 2.6. Korozija u procjepu [14]	6
Slika 2.7. Decinkacija mjeri [15]	7
Slika 2.8. Grafitizacija sivog lijeva [16]	8
Slika 2.9. Interkristalna korozija [17]	8
Slika 3.1. Alati i sredstva za brušenje i poliranje [18]	11
Slika 3.2. Vibracijski uređaj za čišćenje i poliranje [19]	12
Slika 3.3. Pribor za četkanje i grebanje [20]	13
Slika 3.4. Uređaj za sačmarenje krupnih obradaka na rotirajućem stolu [21]	15
Slika 6.1. Uzorci za prevlačenje [22]	32
Slika 6.2. Peć za šerardiziranje [22]	33
Slika 6.3. Računalom vođen postupak prevlačenja [22]	34
Slika 6.4. Upravljačka ploča peći za šerardiziranje [22]	34
Slika 6.5. Parametri procesa na ekranu upravljačkog računala [22]	34
Slika 6.6. Uređaj za separiranje [22]	35
Slika 6.7. Uređaj za pasivaciju [22]	35
Slika 6.8. Vruće pocinčavanje [22]	35
Slika 6.9. Vruće pocinčani uzorci [22]	35
Slika 6.10. Usporedba šerardizirane i vruće cinčane matice [22]	36
Slika 6.11. Usporedba šerardiziranog i vruće cinčanog vijka [22]	36
Slika 6.12. Oznake na uzorcima nakon prevlačenja [22]	37
Slika 6.13. Uključci troske na vruće cinčanom uzorku [22]	37
Slika 6.14. Vijci prevučeni postupkom šerardiziranja [22]	38
Slika 6.15. Vijci prevučeni postupkom vrućeg cinčanja [22]	38
Slika 6.16. Mjerni uređaj Elcometer [22]	39

Slika 6.17. Mjerenje debljine prevlake šerardizirane matice [22]	39
Slika 6.18. Raspored uzoraka u slanoj komori [22]	40
Slika 6.19. Stanje uzoraka nakon 24 sata provedena u slanoj komori [22]	41
Slika 6.20. Bijela korozija cinka na vruće cinčanim uzorcima [22]	42
Slika 6.21. Žuti tragovi korozije na šerardiziranoj matici [22]	42
Slika 6.22. Stanje uzoraka nakon 72 sata provedena u slanoj komori [22]	43
Slika 6.23. Korozijski produkti na uzorcima [22]	43
Slika 6.24. Usporedba šerardizirane i vruće cinčane matice [22]	44
Slika 6.25. Tragovi korozije željeza iz prevlake na šerardiziranoj matici [22]	44
Slika 6.26. Tragovi korozije željeza na navoju matice M20 [22]	45
Slika 6.27. Detalj na matici M20 [22]	45

SAŽETAK

Završni rad sastoji se od slijedećih dijelova:

- teoretski
- eksperimentalni.

U teoretskom dijelu dat je osvrt na koroziju i ekonomski značaj korozije, a zatim je izvršena klasifikacija korozije prema geometrijskom obliku koroziskog razaranja. Prikazane su metode zaštitnog prevlačenja metalnim prevlakama i postupci koji prethode prevlačenju, s posebnim osvrtom na prevlačenje difuzijskom metalizacijom i postupak šerardiziranja.

U eksperimentalnom dijelu ispitivane su debljine prevlaka na uzorcima prevučenim postupkom šerardiziranja, a potom koroziska postojanost uzorka ispitivanjem u slanoj komori. Istodobno su na isti način ispitivani uzorci prevučeni postupkom vrućag cinčanja radi usporedbe dobivenih rezultata.

SADRŽAJ

POPIS SLIKA	I
SAŽETAK	II
1. UVOD	1
2. KOROZIJA I KLASIFIKACIJA KOROZIJSKIH PROCESA	2
2.1. Opća korozija	3
2.2. Lokalna korozija	3
2.2.1. <i>Pjegasta korozija</i>	3
2.2.2. <i>Rupičasta korozija-pitting</i>	4
2.2.3. <i>Potpovršinska korozija</i>	5
2.2.4. <i>Galvanska korozija</i>	5
2.2.5. <i>Korozija u procjepu</i>	6
2.3. Selektivna korozija	7
2.3.1. <i>Decinkacija mjedi</i>	7
2.3.2. <i>Grafitizacija sivog lijeva</i>	7
2.4. Interkristalna korozija	8
3. ZAŠTITNO PREVLAČENJE	9
3.1. Predobrada materijala za prevlačenje	10
3.1.1. <i>Mehanička predobrada</i>	10
3.1.1.1. <i>Brušenje i poliranje</i>	
<i>abrazivnim alatima i sredstvima</i>	11
3.1.1.2. <i>Brušenje i poliranje</i>	
<i>abrazivnim tijelima i zrncima</i>	12
3.1.1.3. <i>Poliranje utiskivanjem</i>	13
3.1.1.4. <i>Četkanje</i>	13
3.1.1.5. <i>Predobrada mlazom</i>	14
3.1.2. <i>Kemijska predobrada</i>	15
3.1.2.1. <i>Kemijsko i elektrolitičko nagrizanje</i>	15

3.1.2.2. <i>Kemijsko i elektrolitičko poliranje</i>	16
3.1.2.3. <i>Jetkanje materijala</i>	17
3.1.2.4. <i>Kemijsko uklanjanje anorganskih onečišćenja</i>	17
3.1.3. <i>Odmašćivanje</i>	17
3.1.3.1. <i>Odmašćivanje organskim otapalima</i>	18
3.1.3.2. <i>Odmašćivanje vodenim otopinama</i>	18
3.1.4. <i>Uklanjanje prevlaka</i>	19
3.2. Nanošenje metalnih prevlaka	19
3.2.1. <i>Vruće uranjanje</i>	20
3.2.2. <i>Metalizacija prskanjem</i>	20
3.2.3. <i>Platiranje</i>	21
3.2.4. <i>Nataljivanje i navarivanje</i>	21
3.2.5. <i>Oblaganje, lemljenje i lijepljenje</i>	21
3.2.6. <i>Difuzijska metalizacija</i>	22
3.2.7. <i>Metalizacija naparivanjem</i>	22
3.2.8. <i>Kemijska metalizacija u otopini</i>	22
4. DIFUZIJSKA METALIZACIJA	24
4.1. Difuzijska metalizacija iz čvrste faze	25
4.2. Difuzijska metalizacija iz tekuće faze	26
4.3. Difuzijska metalizacija iz plinske faze	26
4.4. Naknadna obrada	27
4.5. Primjena i svojstva prevlaka	27
5. ŠERARDIZIRANJE	29
6. EKSPERIMENTALNI DIO	32
6.1. Uvod	32
6.2. Predobrada uzoraka i postupci prevlačenja	32
6.3. Ispitivanje debljine prevlaka	39
6.4. Ispitivanje u slanoj komori	40

6.4.1. <i>Prije slane komore</i>	40
6.4.2. <i>Nakon 24 sata u slanoj komori</i>	41
6.4.3. <i>Nakon 48 sati u slanoj komori</i>	41
6.4.4. <i>Nakon 72 sata u slanoj komori</i>	43
6.5. Analiza dobivenih rezultata	46
7. ZAKLJUČAK	47
LITERATURA	48
PRILOG	50

1. UVOD

Svi su konstrukcijski materijali, od trenutka nastajanja pa sve do otpremanja na otpad ili recikliranja, izloženi neželjenim štetnim promjenama i procesima koji umanjuju njihovu uporabnu vrijednost. Te su pojave i procesi pospješeni kontaktom materijala s nekim korozivnim medijem, plinom, kapljevinom ili krutinom. Dominantni štetni proces te vrste predstavlja korozija koja kemijskim međudjelovanjem materijala i medija razara materijal i pretvara ga u neku drugu tvar. Oštećivanje konstrukcijskih materijala pokušava se usporiti ili spriječiti nekim od postupaka površinske zaštite, čime se nastoji izolirati materijal od štetnog utjecaja okoline. Postupke zaštite materijala od korozije čine slijedeće mjere:

- izbor korozionih postojanih materijala
- konstrukcijsko-tehnološke mjere zaštite
- elektrokemijske metode zaštite
- primjena inhibitora
- zaštitno prevlačenje.

Zaštitno prevlačenje površine materijala je najčešće birana metoda zaštite od korozije i drugih vrsta oštećivanja materijala. Pravilno projektirana izvedena zaštita od korozije često ima presudni utjecaj na radni vijek konstrukcije, pri čemu se pokušava ostvariti pravilan balans između težnje da se ostvari kvalitetna i dugotrajna zaštita i sve strožih zahtjeva za smanjenje štetnog djelovanja na okoliš.

Korozija smanjuje masu metala, a time i njegovu uporabnu vrijednost, te može dovesti do teških havarija koje rezultiraju velikim materijalnim gubicima i ljudskim žrtvama. Ekonomski gubici očituju se u skraćivanju vijeka trajanja proizvoda, poskupljenju održavanja, zastojima u eksploataciji ili proizvodnji, lošoj kvaliteti proizvoda itd. Prilikom procjene gubitaka prouzročenih korozijom najčešće se uzimaju u obzir samo izravni troškovi poput troškova popravka ili zamjene korodiranih materijala, troškova provođenja postupaka zaštite od korozije, te troškova zbog primjene kvalitetnijih i skupljih korozionih postojanih materijala. Nasuprot tome, neizravni troškovi mogu višestruko premašivati tu vrijednost jer nastaju kao rezultat posljedica štetnog djelovanja korozije na mnoge aspekte društvenog života, poput gospodarstva, ekologije, zdravstvene zaštite, transporta itd.

Štete i troškovi prouzročeni korozijom u stalnom su porastu uslijed kontinuiranog povećanja količine ugrađenog konstrukcijskog materijala, dok se istodobno pogoršavaju korozionki uvjeti kojima su ti materijali izloženi. U radu se sve češće primjenjuju visoke temperature, tlakovi i naprezanja u kombinaciji sa velikim brzinama gibanja i agresivnim kemikalijama, a pored toga atmosfera, tlo i voda onečišćivanjem postaju sve agresivniji prema materijalima. More, po kojem se odvija značajan udio ukupne svjetske trgovine, predstavlja iznimno agresivan okoliš za sve pomorske konstrukcije i zahtjeva posebna znanja kad su u pitanju odabir materijala, oblikovanje konstrukcije i sama zaštita od korozije kako bi se osigurala njihova dugovječnost i sigurnost u eksploataciji. Zbog svega navedenog nameće se zaključak da su sredstva dodijeljena za istraživanje, razvoj i obrazovanje kadrova na području zaštite od korozije sasvim opravdana, i to ne samo iz ekonomskih razloga [1, 2].

2. KOROZIJA I KLASIFIKACIJA KOROZIJSKIH PROCESA

Korozija kemijski troši metalne i nemetalne konstrukcijske materijale, pri čemu na njezinu brzinu utječu termodinamički i kinetički uvjeti, odnosno unutarnji i vanjski činitelji. Oni utječu na pokretačku silu korozije i na otpore koji se suprotstavljaju toj sili. Korozija je gotovo uvijek spontani proces čija je pokretačka sila kemijski afinitet između tvari u materijalu i okolišnjem mediju. Samo u iznimnim slučajevima korozija nije spontana nego se odvija premda u promatranom sustavu nema afiniteta. Koroziju tada pokreće izvana nametnuta sila u obliku električnog napona koji daje struju, pri čemu se troši električni rad iz vanjskog izvora energije. U takve proceze spadaju nepoželjno otapanje anoda pri elektrolizi i korozija pod utjecajem lutajućih struja. Otpori koji se suprotstavljaju pokretačkoj sili korozije dijele se u dvije glavne skupine, i to na aktivacijske (kinetičke) otpore koji se zasnivaju na niskoj energetskoj razini reaktanata i na prijenosne (transportne) otpore uslijed sporog prijenosa sudionika procesa. Brzina korozije na nekom mjestu površine materijala u određenom trenutku proporcionalna je pokretačkoj sili, najčešće afinitetu, a obrnuto proporcionalna otporima koji joj se suprotstavljaju. Korozija se može klasificirati prema mehanizmu procesa, prema razdiobi na površini materijala, prema vremenskom tijeku, prema materijalu koji korodira i prema korozivnom mediju.

Najvažnija je podjela prema mehanizmu procesa prema kojoj treba razlikovati slijedeće vrste korozije:

- kemijska korozija metala koja se odvija u električki nevodljivim fluidima (neelektrolitima)
- elektrokemijska korozija metala koja se odvija u električki vodljivim kapljevinama (elektrolitima)
- koroziju ili degradaciju nemetala u fluidima [3].

Elektrokemijska korozija javљa se na metalima i legurama u dodiru sa elektrolitima kao što su voda i vodene otopine kiselina, lužina i soli, pri čemu se odvijaju procesi oksidacije i redukcije. Oksidacija je reakcija kojom neka tvar (reducens) oslobađa elektrone, pri čemu nastaje druga tvar ili skupina tvari. Redukcija je reakcija kojom neka tvar (oksidans) veže elektrone, pri čemu nastaje druga tvar ili skupina tvari. Procesi koji prate elektrokemijsku koroziju su:

- anodni proces
- katodni proces.

Područje gubitka elektrona, na kojem se odvija oksidacija, naziva se anoda, dok se područje dobivanja elektrona, na kojem se odvija redukcija, naziva katoda.

Elektrokemijska korozija nastaje stvaranjem mikro-elemenata kada je jedan metal uronjen u elektrolit zbog lokalne razlike potencijala na površini istog metala ili stvaranjem galvanskog članka između dva metala u elektrolitu. Tok i intenzitet procesa elektrokemijske korozije uvjetovani su slijedećim parametrima:

- struktura, sastav i kvaliteta površine metala nakon obrade
- koncentracija vodikovih iona i koncentracija kisika u elektrolITU
- temperatura.

Prema geometrijskom obliku koroziskog razaranja razlikujemo slijedeće vrste korozije: opća, lokalna, selektivna i interkristalna korozija [4].

2.1. Opća korozija

Opću koroziju karakterizira ravnomjerno smanjivanje debljine metala. Korozija zahvaća čitavu izloženu površinu metala, a može biti ravnomjerna ili neravnomjerna.

Ravnomjerna opća korozija je najmanje opasna jer se proces može lako pratiti i na vrijeme predvidjeti kada korozijom napadnuti dio treba popraviti ili ga zamijeniti novim. Neravnomjernu opću koroziju karakterizira različita brzina korozije na pojedinim mikrolokacijama površine metala, što ju čini opasnijom od ravnomjerne.

Do opće korozije dolazi kad je čitava površina materijala izložena djelovanju agresivnog okoliša pod približno jednakim uvjetima obzirom na unutrašnje i vanjske čimbenike korozije, a najčešće se odvija na velikim površinama limova. Tijekom procesa ovog tipa korozije dolazi do zamjene anodnih i katodnih mesta zbog čega je rastvaranje metala približno jednako po čitavoj njegovoj površini. Brzina odvijanja korozije predočava se dubinom prodiranja korozijskih procesa u metal u određenom vremenskom periodu. Ovaj oblik korozije je znatno manje opasan od raznih oblika korozije lokalnog karaktera jer omogućuje lako predviđanje vijeka trajanja konstrukcije. Primjer opće korozije na površini lima može se vidjeti na slici 2.1.



Slika 2.1. Opća korozija [9]

2.2. Lokalna korozija

Lokalna korozija nastaje na mikro-razini, često na granicama zrna materijala, i djeluje ubrzano na usko lokaliziranom području. Kristalna zrna predstavljaju katodu, a granice zrna anodu. Uslijed nedostatka kisika u području korozije, ona prodire dublje u metal stvarajući tako rupice u materijalu. U lokalne oblike korozije ubrajaju se: pjegasta, rupičasta, potpovršinska i kontaktna korozija.

2.2.1. Pjegasta korozija

Pjegasta korozija je najraširenija pojava lokalne korozije koja napada samo neke dijelove izložene površine materijala, što se može vidjeti na slici 2.2.

Pjegasta korozija zahvaća plitko samo anodna mesta na metalnoj površini i ostavlja karakteristične pjege na površini metala što rezultira lošim estetskim izgledom konstrukcije [2].



Slika 2.2. Pjegasta korozija [10]

2.2.2. Rupičasta korozija-pitting

Ovaj tip korozije nastaje u situacijama kad postoji velika katodna i mala anodna površina zbog čega je jačina napada anode velika, pa nastaju rupičasta oštećenja koja se protežu od površine metala u dubinu. Razlike elektrodnog potencijala mogu biti prouzročene mehaničkom korozijom, tankom prevlakom oksida, kiselim džepovima vode, korozijom zbog soli, rupica ili pukotina i djelomične uronjenosti metala. To je vrlo opasan oblik korozije čija se brzina značajno povećava s povećanjem temperature. Posljedice djelovanja rupičaste korozije mogu se vidjeti na slici 2.3.



Slika 2.3 Rupičasta korozija [11]

Uvjeti za nastajanje rupičaste korozije su:

- postojanje oksidnog filma na površini metala
- mora biti prisutna unutrašnja ili vanjska pokretačka sila
- prisutnost agresivnih iona u otopini
- potencijal mора barem na trenutak i na nekoj mikrolokaciji premašiti kritičnu vrijednost (kritični piting potencijal, odnosno potencijal inicijacije rupičaste korozije).

Rupice koje nastaju na površini najčešće ostaju skrivene slojem korozijskih produkata koji ne štite metal podloge od korozije, uslijed čega rupičasta korozija obično ostaje nezapažena sve dok ne dođe do perforacije stjenke. Ocjena stanja površine provodi se proučavanjem gustoće, veličine i dubine rupica (pitova).

2.2.3. Potpovršinska korozija

Kod ovog oblika korozije žarište pittinga širi se u dubini materijala raslojavajući ga, a taj efekt naziva se listanje ili eksfolijacija. Potpovršinska korozija najprisutnija je kod valjanih materijala u dodiru s morskom vodom ili s kiselinama, a na njezinu prisutnost ukazuju mjehuri koji se formiraju na površini metala jer se u njegovoj unutrašnjosti gomilaju čvrsti koroziski produkti kojima je volumen veći od volumena uništenog metala. Djelovanje potpovršinske korozije na materijal može se vidjeti na slici 2.4.



Slika 2.4. Potpovršinska korozija [12]

2.2.4. Galvanska korozija

Kad se dva različita metala dovedu u kontakt uz prisutnost elektrolita nastaje galvanski članak. Tada jedan metal postaje, pretežno ili u cijelosti, anoda i korodira brzinom većom od one kojom bi korodirao da nije spojen u galvanski članak. Drugi metal postaje, isti tako pretežno ili u cijelosti, latoda i korodira brzinom manjom nego što bi korodirao da nije spojen u galvanski članak. Plemenitiji metal galvanskog članka postat će katoda i bit će katodno polariziran u odnosu na

vlastiti korozijijski potencijal u istom korozijujskom okruženju. Smanjenje sklonosti galvanskoj koroziji može se postići odabirom kombinacije metala koji imaju relativno bliske korozijujske potencijale, izolacijom kontakta između različitih metala, te izolacijom anodnog metala od korozivnog okoliša. Djelovanje galvanske korozije na metale prikazano je slikom 2.5.



Slika 2.5. Galvanska korozija [13]

2.2.5. Korozija u procjepu

Korozija u procjepu može se okarakterizirati kao podoblik rupičaste korozije, samo što su umjesto rupica prisutni procjepi. Između dva konstrukcijska elementa, u procjepu, nastaje razlika u koncentraciji elektrolita, nastaju područja osiromašena kisikom što dovodi do stvaranja galvanskog članka na mikrolokaciji. Smanjenje sklonosti koroziji u procjepu može se postići izbjegavanjem uskih procjepa pri konstruiranju, izbjegavanjem stagnacije medija, boljom drenažom, izbjegavanjem naslaga, te katodnom zaštitom. Na slici 2.6. može se vidjeti uznapredovali slučaj korozije u procjepu na vijke od nehrđajućeg čelika izloženog djelovanju morske vode.



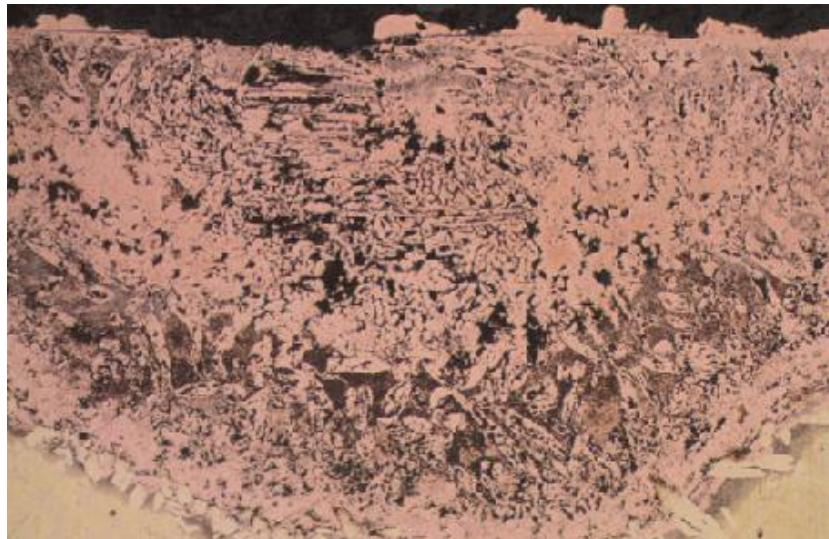
Slika 2.6. Korozija u procjepu [14]

2.3. Selektivna korozija

Selektivna korozija je takav oblik korozije kod kojeg dolazi do selektivnog rastvaranja manje plemenite komponente legure. Ovaj oblik korozije napada samo jednu od faza ili komponenti višefaznog ili višekomponentnog materijala. Može biti opća ili lokalna, i češće se javlja u elektrolitima nego u neelektrolitima. Najznačajniji su primjeri selektivne korozije decinkacija mjeri i grafitizacija sivog lijeva [4].

2.3.1. Decinkacija mjeri

Mjer je legura bakra i cinka, a kako je cink anodan prema bakru u morskoj vodi, on korodira ostavljujući šupljikavu masu mjeri nalik spužvi, kao što se vidi na slici 2.7. Kod mesinga sa većim sadržajem cinka decinkacija je izraženija, a prisustvo kloridnih iona i povećanje temperature još više ubrzava proces.



Slika 2.7. Decinkacija mjeri [15]

2.3.2. Grafitizacija sivog lijeva

Lijevano željezo sadrži do 3,5 % ugljika, uglavnom u obliku grafitnih pahuljica u metalnom kalupu. U morskoj vodi metalni kalup korodira jer je grafit plemenitiji materijal. Grafitizacija lijevanog željeza može stimulirati koroziju metala koje je lijevano željezo kao žrtvovana anoda trebalo zaštiti, a to su najčešće bronca i mjer. To se događa zato što se ugljik, za razliku od željeza, nalazi na višem mjestu u elektrokemijskom nizu elemenata i teže daje elektrone od bronce i mjeri. Slika 2.8. prikazuje grafitizaciju sivog lijeva na cijevi izloženoj djelovanju morske vode.



Slika 2.8. Grafitizacija sivog lijeva [16]

2.4. Interkristalna korozija

Interkristalna korozija je oblik lokalne korozije koja razara metal na granicama zrna šireći se na taj način u dubinu materijala. Najčešće se javlja kod nehrđajućih čelika i legura gdje dovodi do velikog pogoršanja mehaničkih karakteristika materijala i predstavlja najopasniji oblik korozije jer može dugo ostati nezamjećena.



Slika 2.9. Interkristalna korozija [17]

Konačna posljedica interkristalne korozije je lom ili čak raspad materijala u zrna. Interkristalne pukotine mogu nastati i kao posljedica napetosne korozije, kao što se može vidjeti na slici 2.9. [4].

3. ZAŠITNO PREVLAČENJE

Ako se pretpostavlja da odabrani konstrukcijski materijal neće imati zadovoljavajuću postojanost pri predviđenim uvjetima, potrebno je promijeniti uvjete ili nainjeti zaštitnu prevlaku. Nanošenje zaštitne prevlake na površinu proizvoda najraširenija je metoda zaštite materijala od korozije, kao i od nekih drugih vrsta oštećivanja (npr. od abrazijskog trošenja). Pri tom je potrebno osigurati dovoljnu postojanost same prevlake jer se u suprotnom neće postići trajnost i pouzdanost prevučenog proizvoda. Prema karakteru tvari koja čini povezani sloj na površini podloge razlikuju se s jedne strane metalne, nemetalne i konverzijske, a s druge strane organske i anorganske prevlake.

Metalne prevlake sa stanovišta zaštite od korozije mogu biti plemenite prevlake (katodne) ili žrtvovane prevlake (anodne). Plemenite prevlake su metalne prevlake čiji je elektrodni potencijal pozitivniji od elektrodnog potencijala metala kojeg se zaštićuje. U ovu skupinu spadaju npr. prevlake od kroma, nikla, srebra, olova i bakra na čeliku. Prevlake metala čiji je elektrodni potencijal u promatranim uvjetima negativniji od elektrodnog potencijala metala kojeg se zaštićuje nazivaju se žrtvovane prevlake. To su npr. prevlake cinka, aluminija i kadmija na čeliku.

Od nemetalnih prevlaka za zaštitu metala od korozije najčešće se koriste organske prevlake na bazi polimera, odnosno premazi. Metalne konstrukcije izložene atmosferskom djelovanju često se zaštićuju organskim premazima. U nemetalne prevlake ubrajaju se još metalni oksidi i keramike.

Konverzijske prevlake nastaju na površini metala kao rezultat kemijskih ili elektrokemijskih reakcija. Najčešće se koriste oksidne i fosfatne prevlake. U otopini koja sadrži metalne fosfate i fosfornu kiselinsku korodira stvarajući netopljive fosfate, kao i korozionske produkte koji čvrsto prijanjaju uz metal i štite ga od korozije. Oksidne prevlake na metalu nastaju kontroliranom oksidacijom, uranjanjem u određene otopine, npr. lužine, te elektrokemijski, anodnom oksidacijom, npr kod aluminija. Prilikom nastajanja oksidnih prevlaka metal se pasivira i posjeduje povećanu kemijsku otpornost sve dotle dok konverzijske prevlake održavaju metal u pasivnom stanju.

Prevlake veće debljine često se nazivaju oblogama, a tanje prevlake filmovima ili opnama. Iako je osnovna zadaća prevlake zaštita podloge, to ne mora biti jedina, pa čak ni glavna svrha prevlačenja. Prema tom kriteriju razlikuju se sljedeće skupine prevlaka:

Zaštitne prevlake u užem smislu riječi, a koje mogu biti antikorozionske prevlake (npr. cink, kositar, nikal, aluminij i dr. na ugljičnom čeliku, oksidi na aluminiju i ugljičnom čeliku i cinku, kromati na cinku, kadmiju i legurama magnezija, emajl na ugljičnom čeliku i sivom lijevu, boje, lakovi, plastične mase, bitumen, guma i katranske smole na ugljičnom čeliku i sivom lijevu i sl.), ili prevlake za zaštitu od mehaničkog trošenja (npr. krom na ugljičnom čeliku i aluminiju, oksid na aluminiju, ležajne legure, karbidi i nitridi na metalima itd.).

Dekorativne prevlake koje popravljaju estetski dojam, kao što su npr. dekorativni krom, galvanski nikal, anodne oksidne prevlake na aluminiju, plastične mase, emajli, boje, lakovi itd.

Funkcionalne prevlake kojima se postižu određena svojstva površine važna za primjenu proizvoda, npr. prevlake za toplinsku ili električnu izolaciju, prevlake bakra, srebra, zlata i rodija za postizanje bolje električne vodljivosti na elektroničkim elementima, prevlake selena, kadmija i SnPb legura za olakšano lemljenje, prevlake srebra, nikla i aluminija za refleksiju svjetla, razne crne prevlake za apsorpciju svjetla, prevlake olova za zaštitu od zračenja, antistatičke prevlake radi sprječavanja pojave statickog elektriciteta na plastičnim masama, feromagnetične prevlake u elektronici itd.

Reparturne prevlake kojima se modificiraju proizvodi pre malih dimenzija ili regeneriraju proizvodi istrošeni ili oštećeni u eksploataciji, kao što su prevlake tvrdog kroma, kemijski izlučenog nikla, monela nanesenog navarivanjem, prevlake dobivene metalizacijom prskanjem, organske prevlake za popunjavanje, kao što su kitovi te epoksidne i poliesterske smole itd.

Pri izboru prevlake s gledišta zaštitnog učinka potrebno je voditi računa o primjenjivosti materijala u određenom korozivnom mediju, a za dekorativne, funkcionalne i reparturne prevlake i posebnim zahtjevima zbog kojih se i nameće potreba prevlačenja. Kvaliteta prevlaka ovisi o njihovoj debljini i kompaktnosti, čvrstoći prianjanja na podlogu, o stanju površine podloge itd. Budući da na svojstva prevlake u velikoj mjeri utječe tehnologija nanošenja, potrebno je pažljivo odabrati postupak nanošenja koji se sastoji od pripreme podloge, prevlačenja u užem smislu, te eventualne naknadne obrade prevlake. Na izbor postupka značajno utječu veličina i oblik predmeta koji se prevlači [3].

3.1. Predobrada materijala za prevlačenje

Predobrada osnovnog materijala ima dvojaku svrhu: uklanjanje produkata korozije, starih prevlaka, masnih tvari i raznih nečistoća s površine predmeta, te postizanje željene kvalitete hrapavosti površine. Predobradom se osigurava što čvršće prianjanje prevlake uz osnovni materijal. Tim postupkom se sa površine podloge uklanjuju rahla i labava onečišćenja kao što su masne tvari koje potječu od tekućina za hlađenje i podmazivanje, od sredstava za konzerviranje ili od rukovanja predmetom. Proizvodi korozije najčešće također slabo prianjaju uz podlogu pa ih je potrebno ukloniti sa površine materijala koji se prevlači. Prilikom predobrade materijal se također čisti i od prašine, kamenca, čađi i pepela. Neke metode predobrade, npr. poliranje masnim pastama, rezultiraju onečišćenjem površine predmeta, pa je potrebno dodatno čišćenje. Različite tehnologije prevlačenja zahtjevaju određenu kvalitetu površine podloge, što se također postiže primjerenom predobradom. Prilikom popravljanja loših i obnavljanja dotrajalih podloga često se iste moraju djelomično ili potpuno ukloniti s površine osnovnog materijala. Kvalitetna predobrada često zahtjeva nekoliko operacija, a njihov izbor i redoslijed primjene ovisi o vrsti materijala, trenutnom stanju površine i o stanju koje je potrebno postići. U postupke predobrade spadaju operacije odmašćivanja, te mehaničke i kemijske operacije kojima se mijenja kvaliteta površine i uklanjuju proizvodi korozije i prijašnje prevlake [5].

3.1.1. Mehanička predobrada

Mehaničkom predobradom nastoji se prvenstveno postići najpovoljnija kvaliteta površine podloge, odnosno smanjiti ili, u manjem broju slučajeva, povećati stupanj hrapavosti. Kvaliteta površine koju se želi postići ovisi o postupku prevlačenja. Pri galvanskom nanošenju metalne prevlake zahtjeva se glatka površina, dok je za metalizaciju prskanjem potrebna prilično hrapava površina osnovnog materijala. Mjeru kvalitete površine najčešće predočava prosječno odstupanje profila R_a , definirano apsolutnom vrijednošću prosječnog odstupanja profila od njegove srednje linije. Mehaničkom obradom također se uklanjuju proizvodi korozije i druge nečistoće s površine materijala. U mehaničku predobradu spadaju sljedeći postupci:

3.1.1.1. Brušenje i poliranje abrazivnim alatima i sredstvima

Brušenjem se poboljšava kvaliteta površine materijala i uklanjuju možebitni produkti korozije i druga onečišćenja skidanjem strugotine prilikom trenja između obrađivanog predmeta i zrnaca abraziva oštih rubova. Brušenje se redovito izvodi u stupnjevima upotrebom sve sitnijih zrnaca abraziva, pa razlikujemo predbrušenje, te grubo i fino brušenje kod kojeg se prosječno odstupanje profila može smanjiti na $1 \mu\text{m}$.

Poliranjem se postiže veća glatkoća površine pri čemu se, osim skidanja strugotine, neravnine uklanjuju utiskivanjem mikroizbočina uslijed snažnog pritiskanja. Ova se obrada također izvodi stupnjevito, pri čemu razlikujemo pretpoliranje, fino poliranje i posajivanje. Za fino poliranje i posajivanje upotrebljavaju se abrazivi vrlo sitnih zrnaca zaobljenih bridova pri čemu više do izražaja dolazi utiskivanje mikroizbočina, a manji je značaj skidanja strugotina tijekom obrade. Takvom se obradom prosječno odstupanje profila može smanjiti do $0,1 \mu\text{m}$.

Kao abrazivi koriste se prirodne, odnosno mineralne, te umjetne anorganske tvari koje posjeduju odgovarajuću tvrdoću. Tvrdoća abraziva izražava se mineraloškom Mohsovom ljestvicom koja mekšim materijalima dodjeljuje niži indeks (npr. bečko vapno 4 do 5), a tvrdim viši (npr. dijamant 10). Prilikom poliranja sa najčešće koristi glinica vrlo finih zrnaca zaobljenih bridova kojom se mogu polirati gotovo svi konstrukcijski materijali.

Abrazivi se najčešće primjenjuju u obliku alata i sredstava za brušenje i poliranje. Takvi alati i sredstva pored abraziva sadrže i veziva, a dijele se na:

- kompaktne brusne alate proizvedene industrijski
- lijepljene alate i sredstva
- paste za brušenje i poliranje [5].

Postoji veliki broj različitih izvedbi takvih alata i sredstava, a neke se može vidjeti na slici 3.1.



Slika 3.1. Alati i sredstva za brušenje i poliranje [18]

3.1.1.2. Brušenje i poliranje abrazivnim tijelima i zrncima

Predmeti malih dimenzija načelno se bruse i poliraju u rotacijskim ili vibracijskim uređajima rastresitim abrazivnim tijelima dimenzija 5-50 mm, ili eventualno zrncima abraziva. Jedan takav uređaj može se vidjeti na slici 3.2.



Slika 3.2. Vibracijski uređaj za čišćenje i poliranje [19]

Takva je obrada naročito prikladna u velikoserijskoj i masovnoj proizvodnji manjih predmeta kao što su vijci, matici, podložne pločice, zakovice, kopče i slično, premda se sve više koristi i za obadu većih predmeta, osobito duguljastog oblika. Kao rotacijski uređaji najčešće se upotrebljavaju bubenjevi, a nešto rijeđe zvona. Bubenjevi za poliranje i brušenje u većini slučajeva su valjkaste, te šesterokutne ili osmerokutne prizmatične posude s vodoravnim osovinom i ravnim dnom, odnosno s dnom u obliku krnje piramide. Bubenjevi se izrađuju od ugljičnog ili nehrđajućeg čeličnog lima, od brončanog lima ili od tvrdog drva, kao što je npr bukva ili javor. Zvona za brušenje i poliranje su, za razliku od bubenjeva, na gornjem kraju otvorena, a njihovo dno može biti ravno ili skošeno. Izrađuju se od istih materijala kao i bubenjevi, ali su redovito manjih dimenzija. Bubenjevi i zvona pune se predmetima i abrazivnim tijelima, a ponekad se dodaju voda, ulje ili vodene otopine. Suh postupak uglavnom služi za grublju obradu jer se pri tome plohe predmeta često lokalno oštećuju sudaranjem i struganjem. Ta se pojava uvelike smanjuje izborom mokrog postupka kod kojeg se smjesi za punjenje obično dodaju primjerene vodene otopine ili, ponekad, voda, odnosno mazivo ulje. Mokrim se postupkom postiže finija obrada ako je prisutno više tekućine, pa se uređaji za poliranje obično pune vodenim otopinama 50-200 mm iznad, a za brušenje jednako toliko ispod razine smjese predmeta i radnog medija. Obrada sporijom rotacijom traje nešto duže ali je opasnost od deformacije predmeta i oštećivanja njihove površine znatno manja, dok se sniženjem frekvencije vrtnje ispod 30 min^{-1} sudaranje može potpuno spriječiti.

Vibracijski uređaji za brušenje i poliranje također se pune abrazivnim tijelima, odnosno zrncima i nosivim tijelima, te predmetima koje se obradjuje, a odlikuju se brzinama 2-5 puta većim u odnosu

na obradu u bubenjevima i zvonima. Vibracijska obrada prikladna je za predmete koji se lako deformiraju, kao i za predmete sa oštrim i izbočenim bridovima [5].

3.1.1.3. Poliranje utiskivanjem

Za razliku od poliranja abrazivima, primjenom ovog postupka minimizira se ili u potpunosti izbjegava skidanje strugotina. Primjenjuje se redovito kod obrade sitnih predmeta u rotacijskim uređajima. Prepoliranje i fino poliranje utiskivanjem najčešće se obavlja u bubenjevima sa kuglama od kaljenog čelika promjera 0,6-10 mm poliranim do visokog sjaja, a mogu biti izrađene i od nehrđajućeg čelika, stakla, porculana i ahata. Poliranje kuglama provodi se suhim ili mokrim postupkom. Češće se primjenjuje mokri postupak uz dodatak slabo lužnatih otopina koje sadrže i ligande za vezanje iona metala, kao što su otopine sapuna i cijanida. Suhu postupak poliranja kuglama primjenjuje se pri obradi poliplasta i mehanički osjetljivijih metalnih predmeta, kao što su dijelovi mjernih instrumenata, kopče, nakit itd. Nakon poliranja kuglama predmete treba odvojiti, što se najčešće obavlja prosijavanjem. Predmeti od poliplasta i obojenih metala separiraju se pomoću magneta ukoliko je obrada provedena čeličnim kuglama.

Sitni predmeti koji su prethodno polirani abrazivima ili kuglama često se posjajuju utiskivanjem u rotacijskim uređajima uz dodatak komadića kože, tkanine, piljevine, tijela od tvrdog drva, smrvljenih orahovih lјuski ili kukuruznih klipova i slično. Ta se operacija najčešće provodi suhim postupkom. Dodaci za rotacijsko posjajivanje utiskivanjem mekši su od predmeta koji se obrađuju, za razliku od poliranja kuglama [5].

3.1.1.4. Četkanje

Četkanje, odnosno grebanje, izvodi se pomoću četki izrađenih od žica i vlaknastih materijala, a neke izvedbe mogu se vidjeti na slici 3.3.



Slika 3.3. Pribor za četkanje i grebanje [20]

Za izradu četki primjenjuju se žice od ugljičnog ili nehrđajućeg čelika, mjedi, novog srebra i fosforom dezoksidiranog bakra. Vlakna također mogu biti umjetnog, biljnog ili životinjskog porijekla, kao i od ambalažnog papira. Četkanje i grebanje može se izvoditi ručno ili strojno, a po načinu i rezultatima obrade slično je brušenju abrazivnim kamenjem, pa se ne može očekivati velika glatkoća karakteristična za polirane obratke.

Žičane četke upotrebljavaju se bez zrnaca abraziva primjenom suhog ili mokrog postupka koji se najčešće izvodi primjenom rotacijskih četki u prisutnosti otopine sapuna. Obrađivani materijali su redovito mekši od žičanih četki što rezultira skidanjem strugotine i utiskivanjem neravnina u površinu obratka. Četke od vlakana ili papira primjenjuju se sa ili bez zrnaca abraziva. Bez prisustva abraziva one uklanjaju samo rahle produkte korozije i slična onečišćenja, dok se na četke od fibera, sisala, čekinja i papira abrazivna zrna nanose u obliku pasta ili viskoznih vodenih, odnosno uljnih suspenzija. Četke od najlona i struna nisu pogodne za takvu obradu jer uslijed glatkoće vlakana abrazivna zrna slabo prijanju uz njih.

Četkanje se često kombinira s drugim mehaničkim postupcima, pa se tako često izvodi kao završna operacija nakon brušenja ili kao operacija koja prethodi poliranju [5].

3.1.1.5. Predobrada mlazom

Postupak se zasniva na mogućnosti iskorištavanja kinetičke energije suhog ili mokrog mlaza čestica u cilju čišćenja ili promjene stupnja hraptavosti površine obratka. Te čestice mogu biti mekše ili tvrde od obrađivanog materijala, te u oba slučaja mehanički uklanjaju rahla onečišćenja sa površine i utiskuju materijal uz otvrđnjavanje. Kao sredstva za obradu mlazom koriste se abrazivna zrna, te čestice metala i organskih materijala. Kremeni pijesak predstavlja najjeftiniji izbor abrazivnih zrnaca, međutim brzo se troši mravljenjem i prelazi u finu prašinu koja izaziva teške zdrastvene probleme kod radnika, poput silikoze koja je redovito praćena tuberkulozom. Problem se može gotovo potpuno anulirati primjenom obrade mokrim postupkom. Kremeni pijesak koristi se prilikom obrade poliplasta, obojenih metala i tvrde gume, a postupak se naziva pjeskarenjem. Za obradu mlazom pogodnija su oštrobridna zrna prirodnog ili umjetnog korunda jer se sporije troše mravljenjem, premda pri suhoj obradi korundom, kao i svim ostalim sredstvima, nastaje izvjesna količina za zdravlje štetne prašine. Ona ne izaziva silikozu poput kremene prašine, ali ipak uzrokuje lakše bolesti dišnih organa. Za obradu mlazom često se koristi i silicij-karbid koji, premda je krhak, ne daje mnogo prašine i ne otupljuje zaobljenjem bridova,

Metalne čestice, najčešće od lijevanog željeza ili ugljičnog čelika, tijekom obrade drobe se sporije, pa su pogodnije za neke postupke obrade mlazom. Čestice mogu biti zaobljene (sačma) ili oštrobridne (lomljevina).

Organski materijali rjeđe se primjenjuju za obradu mlazom i to uglavnom za obojene metale, a koriste se zrna poliplasta, rižine ljske, piljevinu, komadići drva, smrvljene voćne koštice ili orahove ljske i drugo. Obrada mlazom metalnih ili organskih čestica često se naziva sačmarenjem, a jedan takav uređaj može se vidjeti na slici 3.4.

Mlaz čestica dobiva se: pneumatičkim suhim ili mokrim postupkom (primjenom komprimiranog zraka), centrifugalnim suhim ili mokrim postupkom, te hidrauličkim postupkom (primjenom tlaka vode) [5].



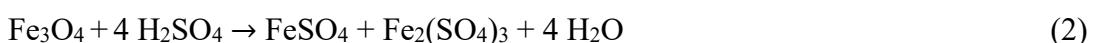
Slika 3.4. Uređaj za sačmarenje krupnih obradaka na rotirajućem stolu [21]

3.1.2. Kemijska predobrada

Kemijska predobrada materijala provodi se posredstvom kemijskih reakcija koje mogu biti spontane ili izazvane elektrolizom, pa razlikujemo kemijske i elektrokemijske postupke. Postupak kemijske predobrade uvelike ovisi o vrsti obradivog materijala.

3.1.2.1. Kemijsko i elektrolitičko nagrizanje

Kemijsko nagrizanje crnih metala najčešće se provodi u kiselim otopinama, a postupak se naziva kiselinsko nagrizanje. Takođe postupku podvrgavaju se prvenstveno niskolegirani i ugljični čelici, te lijevanje željezo, a nagrizaju se razrijeđenim anorganskim kiselinama od kojih su nsjzastupljenje sulfatna i kloridna kiselina. U postupku dolazi do otapanja hrđe i okujine uz nastajanje soli i vode. Osnovni sastojci hrđe i okujine, FeO(OH) i Fe_3O_4 reagiraju sa sulfatnom kiselinom na slijedeći način:



Kad otopina za nagrizanje prodre do metala nastaje korozija metala, što je nepoželjno jer dovodi do trošenja kiseline, oštećivanja metala uslijed smanjivanje dimenzija obratka, ohrapnjavanja površine metala i razvijanja vodika koji može dovesti do pojave vodikove bolesti. Nakon nagrizanja sulfatnom ili kloridnom kiselinom na površini predmeta ostaje mulj, a količina mulja može se smanjiti uporabom inhibitora. Nagrizanje niskolegiranih i ugljičnih čelika, te lijevanog željeza, može se provoditi i sa fluoridnom, fosfatnom i sulfaminskom kiselinom, ali proces otapanja hrđe i okujina traje duže nego kod prethodno navedenih kiselina. Kiselinsko nagrizanje najčešće se izvodi uranjanjem, a obrada se ubrzava gibanjem obratka ili strujanjem otopina. Radne kade izrađuju se od materijala obloženih tvrdom gumom ili odgovarajućim poliplastom, odnosno, osim u slučaju fluoridne kiseline, obloge mogu biti od keramičkih pločica. Nakon kiselinskog nagrizanja provodi se ispiranje obratka mlazom vode.

Crni metali mogu se, osim kiselim, kemijski nagrizati i lužnatim otopinama, različitim talinama, te plinovima. Nagrizanje lužnatim otopinama temelji se na reakciji njihovih sastojaka sa produktima korozije koji se uslijed toga oksidiraju, reduciraju ili daju topljive komplekse. Osnova lužnatih kupelji je otopina NaOH u koju se zatim dodaju oksidansi, reduensi ili ligandi. Nakon provedenog postupka na površini materijala ostaje lužnati mulj koji se teško uklanja, pa je potrebno temeljito ispiranje. Nagrizanje talinama također se temelji na njihovoj sposobnosti redukcije ili oksidacije produkata korozije crnih metala, a u tu svrhu najčešće se primjenjuju taline NaOH uz dodatak reducensa (npr. NaOH), odnosno oksidansa (npr. NaNO₃). Taline za nagrizanje razgrađuju i masne tvari redukcijom ili oksidacijom i pri tome gotovo uopće ne uzrokuju koroziju crnih metala.

Obojeni se metali se, kao i crni, kemijski nagrizaju kiselim ili lužnatim otopinama, odnosno talinama. Aluminij i aluminjske legure nagrizaju se najčešće lužnatom otopinama koje posjeduju i sposobnost odmašćivanja, ali pored produkata korozije otapaju i osnovni metal, pa obrada traje kratko i potrebno ju je na vrijeme prekinuti, kako ne bi došlo do oštećivanja obratka. Aluminjske legure teško se čiste od lužnatog mulja, pa se one nagrizaju najčešće razrjeđenom ili koncentriranom nitratnom kiselinom uz dodatak fluoridne kiseline. Proizvodi korozije bakra i bakrovih legura mogu se vrlo lako otopiti razrjeđenom sulfatnom kiselinom s dodatkom oksidansa (npr. HNO₃), a dobri se rezultati postižu i uranjanjem predmeta na nekoliko sekundi u koncentriranu nitratnu kiselinu, nakon čega ih je potrebno odmah temeljito isprati vodom. Prilikom obrade tom kiselinom potreban je oprez zbog razvijanja otrovnih nitroznih para.

Elektrolitičko nagrizanje metala provodi se električnom strujom u vodenim otopinama ili talinama. Postupak je prikladan prvenstveno za obradu predmeta jednostavnog oblika, kao što su žice, trake i limovi. Elektronagrizanje se provodi katodnim, anodnim, kombiniranim, te postupkom s izmjeničnom električnom strujom [5].

3.1.2.2. Kemijsko i elektrolitičko poliranje

Djelovanjem nekih otopina na metalne obratke može se povećati glatkoća njihove površine pri čemu se u prvoj fazi obično postiže visoki sjaj. Kemijsko poliranje se osim kao predobrada može provoditi kao završna, fina obrada prevlaka ili neprevučenih predmeta. Postupak se zasniva na geometrijski uvjetovanom otapanju metala u agresivnim elektrolitima, odnosno na bržem otapanju izbočina nego udubina mikroprofila. Preduvjet za kemijsko poliranje je pojava viskoznih slojeva, odnosno površinskih filmova, pa očekivani učinak izostaje dok se oni ne formiraju. Postupak je otežan sa otopinama koje u dodiru sa metalom burno razvijaju vodik, pa se bolji rezultati postižu u elektrolitima koji sadrže HNO₃. Za razliku od mehaničkih postupaka najprije dolazi do uklanjanja finijih neravnina, pri čemu obično dolazi do posjajivanja, a tek nakon duže obrade nestaju grublje neravnine i nastaje učinak poliranja ili poravnavanja. Zbog toga se najčešće kemijski poliraju prethodno fino brušeni ili prepolirani predmeti, čime se izbjegava dugotrajnost postupka i time uzrokovano značajno otapanje materijala obratka. Nedostatak postupka je što nakon obrade u nekim otopinama na predmetima zaostaju površinski filmovi koji ometaju naknadno nanošenje nekih prevlaka, pogotovo metalnih. Zbog toga je u takvim slučajevima nakon kemijskog poliranja potrebno provesti dekapiranje, koje se u ovom slučaju naziva aktivacijom ili bistrenjem. Također, pri obradi višefaznih legura gotovo je nemoguće na površini obradaka postići ujednačenu glatkoću i sjaj. Postupak je pogodniji za obradu obojenih nego crnih metala, premda postoje recepture i za kemijsko poliranje ugljičnih i nehrđajućih čelika. Oprema za kemijsko poliranje vodenim otopinama odgovara opremi za kiselo nagrizanje, a otopine treba često mijenjati

uslijed onečišćenja ionima metala. Također, potreban je poseban oprez pri radu s kupeljima koje razvijaju nitrozne pare. Metali se mogu kemijski polirati i plinskim smjesama, što se primjenjuje u slučaju nehrđajućih čelika.

Elektrolitičko poliranje je anodna obrada kojom se u prikladnim elektrolitima može povećati glatkoća površine metala. Ovim postupkom mogu se ukloniti tanji slojevi produkata korozije i masnih tvari, ali se obradom onečišćenih predmeta postiže manja kvaliteta površine, pa se ne provodi za skidanje debljih slojeva nečistoća. Zbog izostanka katodnih reakcija elektropoliranjem se u pravilu postižu još sjajnije i još glađe površine nego kemijskim poliranjem, ali je investicijski nepovoljnije jer su potrebni izvori istosmjerne struje, električne armature itd. Elektrolitički se najčešće poliraju ugljični i legirani čelici te aluminij, bakar i njihove legure. Postupak se ne primjenjuje isključivo za predobradu, već i za završnu finu obradu prevlaka ili neprevučenih proizvoda, doradu, odnosno završno oblikovanje zupčanika, mlaznica, rukavaca vratila itd. te za oštrenje noževa i britvica, kso i za skidanje srha u metalografiji, istraživačkom radu i drugdje [5].

3.1.2.3. Jetkanje materijala

Jetkanje je postupak kojim se metalnim, odnosno nemetalnim predmetima povećava hraptavost površine što kod nekih tehnologija nanošenja prevlaka dovodi do povećanja čvrstoće prijanjanja. Kemijsko jetkanje provodi se u otopinama koje agresivno djeluju na obrađivane materijale, pa se metali često jetkaju otopinama za nagrizanje bez dodatka inhibitora. Takva se obrada najčešće provodi na čistim metalnim plohama nakon odmašćivanja i nagrizanja. Od metalnih materijala najčešće se jetkaju ugljični čelik, bakar i bakrove legure, a postupak se u nekim slučajevima primjenjuje i na anorganske nemetale, te na organske materijale.

Elektrolitičko jetkanje rjeđe se primjenjuje, i to samo za metale, a izvodi se anodnom obradom u slabo agresivnim otopinama. Prema načinu izvođenja jetkanje je vrlo slično kemijskom, odnosno elektrolitičkom nagrizanju u vodenim otopinama, pa i ovdje nakon obrade i ispiranja često na površini obratka ostaje mulj [5].

3.1.2.4. Kemijsko uklanjanje anorganskih onečišćenja

Površine materijala predviđene za prevlačenje mogu biti, osim masnim tvarima i produktima korozije, onečišćene anorganskim tvarima nastalim u tijeku izrade, skladištenja ili eksploatacije proizvoda. To može biti ljevački pjesak na odljevcima, troska nastala u procesu zavarivanja, tvrdog lemljenja ili termičke obrade, grafit koji služi za podmazivanje pri obradi deformiranjem, zaostala zrnca abraziva na površini metala nakon brušenja, mulj nakon jetkanja ili nagrizanja i drugo. Zatim, na površini predmeta mogu se taložiti prašina, pepeo i čada iz atmosfere ili iz dimnih plinova, a na površine koje su u dodiru sa vodom taloži se kamenac. Anorganska onečišćenja redovito se uklanjuju prije opisanim postupcima predobrade [5].

3.1.3. Odmašćivanje

Odmašćivanje je postupak predobrade kojim se sa površine obratka uklanjuju tekuće i čvrste masne supstance mineralnog ili biološkog porijekla, te njima srodnna organska onečišćenja. Razlikuju se postupci grubog i finog odmašćivanja, pri čemu se grubim postupkom uklanja glavnina masnih tvari s vrlo zamašćenih površina, a finim odmašćivanjem se u slučaju potrebe

potpuno uklanjaju sva onečišćenja te vrste. Odmašćivanje se provodi otapanjem masnih tvari u organskim otapalima, dispergiranjem i razgradnjom u vodenim otopinama te drugim metodama.

3.1.3.1. Odmašćivanje organskim otapalima

Otapala za odmašćivanje moraju imati prvenstveno veliku moć otapanja masnih tvari mineralnog i biološkog porijekla, a pri tom je poželjno da ne budu otrovna niti zapaljiva, da se mogu regenerirati destilacijom, da su kemijski postojana i neagresivna prema materijalima koji se odmašćuju, te da su što jeftinija i dostupna na tržištu. U tu svrhu najčešće se koriste ugljikovodici i halogenirani ugljikovodici, odnosno njihove vodene emulzije. Najveći nedostatak sredstava za odmašćivanje na bazi ugljikovodika, kao što su npr. benzin, petrolej i plinsko ulje, jeste njihova zapaljivost, a u slučaju benzinskih para i eksplozivnost. Zbog toga ih se ne smije upotrebljavati pri povišenim temperaturama čime bi se postiglo potpunije i brže odmašćivanje. Mogućnost regeneriranja također je kod njih ograničena jer je zbog sigurnosnih zahtjeva potrebno instalirati skupe, potpuno zatvorene uređaje, što dovodi do neekonomičnosti postupka.

Klorirani ugljikovodici nisu zapaljivi, pa se odmašćivanje može provoditi pri povišenim temperaturama, a regeneracija provesti destilacijom u jednostavnim uređajima. Nedostaci su u tome što im pare imaju narkotičko djelovanje, a neke su i otrovne, kemijski su nepostojani u određenim okolnostima, te djeluju agresivno na termoplaste pa se ne mogu upotrijebiti za njihovo odmašćivanje. Organska otapala nisu prikladna za fino odmašćivanje jer na obrađenim površinama uvijek ostaje film otopine koji sadrži male količine masnih tvari.

Odmašćivanje organskim otapalima provodi se na slijedeće načine:

- trljanjem krpama, spužvama ili četkama namočenim u otapalo
- uranjanjem u hladno, toplo ili vruće otapalo
- prskanjem mlazom hladnog ili toplog otapala
- izlaganjem hladnih obradakavrućim parama otapala
- kombiniranim postupcima [5].

3.1.3.2. Odmašćivanje vodenim otopinama

Za odmašćivanje se upotrebljavaju lužnate otopine, otopine površinski aktivnih tvari i kisele otopine jakih oksidansa.

Lužnate otopine za odmašćivanje priređuju se otapanjem hidroksida, karbonata, silikata, fosfata, borata, cijanida, natrija i kalija. Te otopine dispergiraju masne tvari mineralnog i biološkog porijekla, a potonje i osapunjaju ukoliko se postupak provodi na dovoljno visokim temperaturama i pH-vrijednostima. Osapunjavanjem se biološke masne tvari razgrađuju u sapune i glicerol, odnosno spojevetopljive u vodi.

Otopine površinski aktivnih tvari, odnosno sredstva za kvašenje, organske su tvari koje smanjuju napetost površine vode i vodenih otopina što znatno pospješuje dispergiranje masnih tvari u tim tekućinama povećavajući im time sposobnost odmašćivanja. Sredstva za kvašenje koriste se za odmašćivanje obojenih metala i poliplasta, ali se češće primjenjuju kao dodatak lužnatim otopinama, pa tako nastaju industrijski detergenti.

Lužnate otopine i otopine površinski aktivnih tvari najčešće se koriste za odmašćivanje uranjanjem i prskanjem na temperaturama 60 – 100 °C, a mnogo rjeđe trljanjem krpama, spužvama ili četkama. Otopine za odmašćivanje upotrebom se iscrpljuju pa im povremeno treba dodati svježe kemikalije. Nakon primjene bilo kojeg postupka odmašćivanja vodenim otopinama obratci se temeljito ispiru vodom, i to uranjanjem ili prskanjem, a nanošenje prevlaka se obavlja neposredno nakon toga, često i bez međufaznog sušenja.

U ostale metode odmašćivanja spadaju:

- odmašćivanje vodenim suspenzijama
- odmašćivanje spaljivanjem masnih tvari
- odmašćivanje mokrom vodenom parom [5].

3.1.4. Uklanjanje prevlaka

Ponekad je prije ponovnog prevlačenja potrebno s predmeta ukloniti stare ili neuspjele prevlake. U tu svrhu često se upotrebljavaju neki od postupaka mehaničke ili kemijske predobrade opisani u prethodnim poglavljima. Tako se, na primjer, metalne obloge mogu prebrusiti ili otopiti kemijskim, odnosno elektrolitičkim jetkanjem. Ipak, za kemijsko uklanjanje takvih prevlaka postoje i posebne otopine, koje pak ne smiju agresivno djelovati na osnovni materijal.

Metalne se prevlake s električki vodljivih podloga, osim kemijskom obradom, mogu odstraniti anodnim otapanjem, pri čemu je poželjno da se pri tom otopljeni metal katodno izlučuje i time ujedno čisti kupku. Prije kemijskog ili anodnog otapanja metalnih prevlaka često je potrebno provesti odmašćivanje. Prilikom uklanjanja skupih prevlaka, kao što su npr. plemeniti metali ili kositar, može se rekuperirati otopljeni metal, što se najjednostavnije postiže već prethodno spomenutim katodnim izlučivanjem.

Anorganske nemetalne prevlake također se mogu ukloniti postupcima mehaničke ili kemijske predobrade, odnosno kemijskim otapanjem. Deblji oksidni slojevi s metala se uklanjuju kemijskim nagrizanjem, a tanji filmovi dekapiranjem. Fosfatne prevlake otapaju se u kupkama za kiselinsko nagrizanje, a kromatne se najčešće odstranjuju kratkotrajnom obradom u kiselim otopinama. Prevlake emajla mogu se, osim kemijskim otapanjem, ukloniti mlazom abraziva ili termičkim šokom, pri čemu dolazi do pucanja podloge pa se nastali ostaci lako mehanički odstranjuju.

Organske se prevlake uklanjaju postupcima mehaničke predobrade, a u nekim slučajevima primjenjuju se i postupci odmašćivanja. Boje, lakovi i njima srodne prevlake mogu se odstraniti paljenjem uz naknadno uklanjanje karboniziranih ostataka četkanjem. Dobri se rezultati postižu obradom u talinama natrij-hidroksida, kao i u organskim otapalima. Predmeti se tim sredstvima obrađuju postupcima uranjanja ili premazivanja. Lužine se nakon obrade ispiru vodom, dok se, nakon dovoljno dugog djelovanja sredstava na osnovi organskih otapala, boje i lakovi jednostavno odstranjuju trljanjem krpama, struganjem lopaticama ili drugim mehaničkim metodama [5].

3.2. Nanošenje metalnih prevlaka

Nanošenje metalnih prevlaka često se naziva metalizacijom ili platiranjem, a provodi se fizikalnim, odnosno kemijskim postupcima koji se u načelu razlikuju po tome da li je metal prevlake već otprije prisutan ili tek nastaje ili tek nastaje nekom kemijskom, odnosno elektrokemijskom reakcijom u fazi obrade. U fizikalne postupke ubrajaju se vruće uranjanje, metalizacija prskanjem, platiranje, nataljivanje, navarivanje, oblaganje, lemljenje i lijepljenje, dok u kemijske spadaju galvanotehnika, ionska izmjena i redukcija u otopini. Dvije važne metode prevlačenja, difuzijska metalizacija i metalizacija naparivanjem, mogu imati bilo fizikalni, bilo kemijski karakter. Većina nabrojanih postupaka daju metalne prevlake koje uz podlogu prianjaju adhezijom, dok se nekim metodama prevlačenja dobijaju metalne prevlake koje prianjaju čvršće jer nastaje međusloj legure osnovnog i pokrivnog metala, tako da prevlake u neku ruku čine integralni dio obradivih predmeta [3, 5].

3.2.1. Vruće uranjanje

Metoda se zasniva na uranjanju osnovnog metala u talinu pokrivnog metala, pri čemu moraju biti zadovoljena dva uvjeta:

- osnovni metal mora imati mnogo više talište od pokrivnog
- mora doći do legiranja oba metala.

Prevlaka se sastoji od površinskog sloja koji odgovara sastavu taline i od međusloja legure u kojoj se udio osnovnog metala povećava s udaljenošću od površine prevučenog predmeta. Međusloj osigurava čvrsto prianjanje prevlake uz podlogu, ali je nastala legura obično krhka pa je poželjno da njezina debljina bude što manja.

Vruće uranjanje je visokoproduktivan postupak metalizacije jer se njime velikom brzinom mogu obraditi velike količine robe. Dobivene prevlake dobre su zaštitne moći i povoljnih mehaničkih svojstava, a predmetima često daju i ljepši izgled [3, 5].

3.2.2. Metalizacija prskanjem

Nanošenje metalnih prevlaka može se ostvariti prskanjem kapljica rastaljenog metala na površinu osnovnog materijala., po čemu je postupak i dobio ime. Skrućivanjem i hlađenjem naneseni se metal steže pri čemu spljoštene kapljice taline stisnu mikroizbočine podloge, što uvjetuje prianjanje podloge sidrenjem. Dalnjim prskanjem kapljice udaraju na djelomično skrutnute pločice prianjujući uz njih djelomično zavarivanjem, a djelomično sidrenjem. Prevlake dobivene prskanjem imat će dobru prionjivost samo ako je podloga mikrohrapava, što se obično postiže odgovarajućom predobradom. Postupak se često naziva šopiranjem, po izumitelju M. U. Schoopu ili naprsto metalizacijom u užem smislu riječi.

Metalizacija prskanjem najuniverzalniji je postupak prevlačenja metalima i vrlo je elastičan obzirom da je prikladan i za terenski rad. U dobre strane postupka spada i mogućnost regulacije debljine prevlake u relativno širokom rasponu vrijednosti. Najveći nedostatak šopiranja je gubitak metala prskanjem u okolicu, a dobivene prevlake su porozne i relativno slabo prianjaju uz podlogu. Problem slabog prianjanja moguće je ukloniti naknadnom termičkom obradom ili posebnom predobradom osnovnog metala, a poroznost se smanjuje nanošenjem slojeva debljih od 0,04 mm.

3.2.3. Platiranje

Platiranjem se naziva nanošenje metalnih prevlaka (obloga) na podlogu (jezgru) postupcima plastičnog deformiranja. U postupku se djelovanjem visokim tlakovima postiže tečenje pokrivenog, a ponekad i osnovnog materijala, pri čemu na međupovršini nastaje tanak sloj legure koji osigurava čvrsto prianjanje uslijed prožimanja prevlake i podloge. Platiranje je načelno srođeno tlačnom zavarivanju, a obično se koristi za nanošenje antikorozivnih metala i legura na jeftinije ili čvršeće jezgre manje korozijske postojanosti. Prema načinu postizanja radnog tlaka razlikuju se slijedeći postupci prevlačenja platiranjem:

- obično platiranje
- eksplozijsko platiranje
- platiranje prahom.

Obloge nanesene platiranjem potpuno su neporozne i vrlo dobro prianjavaju uz jezgru, a platirani materijali koriste se u procesnoj industriji, termoenergetici, nuklearnoj tehnici, elektrotehnici, građevinarstvu itd [3, 5].

3.2.4. Nataljivanje i navarivanje

Nataljivanjem se naziva postupak lijevanja metalne prevlake na osnovni metal pri temperaturi nižoj od njegovog tališta, pa je postupak tehnološki sličan lemljenju i vrućem uranjanju. Nataljene prevlake relativno dobro prianjavaju ako se između pokrivenog i osnovnog metala oblikuje međusloj legure. Nakon nataljivanja, valjanjem u topлом stanju smanjuje se poroznost i povećava čvrstoća prianjanja prevlaka.

Navarivanjem se metalna podloga prevlači drugim metalom pri temperaturi višoj od tališta obaju metala, pa je postupak tehnološki sličan zavarivanju. Navarivanje redovito služi, pored zaštite od korozije, povećanju otpornosti na abraziju, eroziju i udarce, pa se zato naziva i tvrdim oblaganjem. Navarivanjem je vrlo teško nanijeti prevlake tanje od 1 mm, a dobiveni slojevi izvrsno prianjavaju jer se između njih nalazi prijelazna zona legure s osnovnim metalom. Postupak je fleksibilan pa se može provoditi ne samo u radionici, nego i na terenu [3, 5].

3.2.5. Oblaganje, lemljenje i lijepljjenje

Oblaganjem se, u užem smislu riječi, naziva mehaničko prekrivanje jednog materijala drugim. Na taj se vrlo jednostavan način najčešće prekrivaju unutrašnjosti čeličnih, betonskih i drvenih spremnika olovnim limovima koji se međusobno spajaju mekim lemljenjem ili zavarivanjem. Obloge dobivene na ovaj način uopće ne prianjavaju uz podlogu.

Lemljenje je postupak u kojem se metalna obloga spaja s podlogom međuslojem lema, metala ili legure, relativno niskog tališta. Postupak se provodi zagrijavanjem iznad tališta lema, ali ispod tališta obloge i podloge. Međusloj legure ili metala za lemljenje mora biti što tanji, ali je u praksi teško postići da njegova debljina bude manja od 0,2 mm.

Lijepljjenje metalnih obloga na metalne i nemetalne podloge vrši se organskim ili anorganskim ljepilima. Anorganska ljepila redovito sadrže vodeno staklo i daju krhke međuslojeve, ali su postojanija na višim temperaturama. Usprkos tome, češće se u praksi koriste organska ljepila. Prianjanje se može povećati hrapavljenjem površine podloge, čime se povećava stvarna ploština

površine koja se lijepi. Prednost lijepljenja pred lemljenjem je u tome što se redovito provodi pri niskim temperaturama, tako da nema opasnosti od izobličenja predmeta niti struktturnih promjena u materijalu [3, 5].

3.2.6. Difuzijska metalizacija

Difuzijska metalizacija temelji se na visokotemperaturnom spontanom miješanju nekog kemijskog elementa s metalnom podlogom, pri čemu nastaju legure ili intermetalni spojevi u kojima udio elementa koji čini prevlaku opada s udaljenošću od površine obratka. Više o postupcima difuzijske metalizacije biti će rečeno u slijedećem poglavljju.

3.2.7. Metalizacija naparivanjem

Metalizacija naparivanjem provodi se kondenzacijom para metala na obrađivanim podlogama ili kemijskom reakcijom para nekog spoja kojom na podlozi nastaje metal ili spoj metalnog karaktera. Ako se naparivanje provodi pri sniženom tlaku, takav se postupak naziva metalizacija u vakuumu.

Fizikalno naparivanje najčešće se provodi termičkim vakuumskim postupkom, premda se sve češće primjenjuju i metode raspršivanja uz električno izbijanje u vakuumu. U vakuumskim komorama, nakon evakuiranja rezidualnog plina između 0,1 i 50 mPa, pokrivni metal zagrijavanjem prelazi u paru koja na hladnjem predmetu kondenzira i oblikuje prevlaku.

Kemijsko ili reaktivno naparivanje provodi se izlaganjem zagrijanih predmeta pri atmosferskom ili sniženom tlaku, spojevima u obliku para ili plinova koji kemijskim reakcijama tvore prevlake. Proces kemijskog naparivanja može se aktivirati termičkim postupkom ili električnim izbijanjem u vakuumu.

Metalizacija naparivanjem se, zbog skupe opreme, primjenjuje prije svega ukoliko se zbog karaktera pokrivenog, odnosno osnovnog materijala, te zbog složenog profila obrađivanih predmeta, ostalim postupcima ne postiže tražena kvaliteta određene vrste prevlake ili se ona čak uopće ne može izlučiti [3, 5].

3.2.8. Kemijska metalizacija u otopini

Metalizacija u vodenim elektrolitima koji sadrže ione metala prevlake može se, osim postupkom galvanizacije, provesti i kemijskim postupcima bez primjene električne struje, i to ionskom izmjenom i kemijskom redukcijom.

Metalizacija ionskom izmjenom temelji se na spontanom izlučivanju prevlake plemenitijeg metala iz vodene otopine njegovih iona na podlogu od neplemenitijeg metala koji se istodobno otapa ionizacijom. Za ionsku je izmjenu karakteristična veća brzina prevlačenja što uzrokuje slabo prianjanje prianjanje, pa čak i izlučivanje praškastog, odnosno spužvastog taloga. Prednosti postupka su mala investicija, jednostavno provođenje, kratko vrijeme obrade i dobivanje prevlaka ravnomjerne debljine. Nedostaci su otežano održavanje kupke zbog brzih promjena sastava u toku rada, mala debljina prevlaka, njihova sklonost poroznosti i slabom prianjanju, te mogućnost izlučivanja spužvastih ili praškastih taloga.

Metalizacija kemijskom redukcijom provodi se djelovanjem reducensa na ione metala prevlake, pri čemu su oba reaktanta u elektrolitu. Takva se obrada provodi običnom i katalitičkom redukcijom. Prevlake izlučene običnom redukcijom imaju prilično ravnomjernu debljinu, ali su mehanički dosta neotporne i imaju relativno malu prionjivost, pogotovo kod debljih prevlaka. Prednost postupka su male investicije. Za katalitičku je metalizaciju karakteristična ravnomjerna debljina prevlaka, pa je postupak prikladan za obradu predmeta komplikiranog profila i elemenata s navojima. Prevlake čvrsto prianjaju na podlogu, mogu se lemiti i nemaju pora ako su dovoljno debele, no kao i kod galvanskog postupka prisutan je problem otpadnih voda [3, 5].

4. DIFUZIJSKA METALIZACIJA

Difuzija je fizikalna pojava spontanog miješanja međusobno topljivih tvari kroz njihovu dodirnu površinu, a posljedica je toplinskog gibanja čestica unutar svake tvari u svim smjerovima prostora. S obje strane dodirne plohe rezultante svih toplinskih gibanja jedne tvari usmjerene su prema drugoj tvari tako da se svaka od njih kreće od područja veće prema području manje koncentracije, što rezultira težnjom ka izjednačavanju koncentracije obiju tvari unutar cijelog volumena. Proces površinskog legiranja, odnosno nanošenja difuzijskih prevlaka, zasniva se upravo na toj fizikalnoj pojavi. Tijekom difuzijske metalizacije kroz kristalnu rešetku osnovnog metala difundiraju metalni ili nemetalni elementi i tako nastaju prevlake koje se sastoje od legura, odnosno od dvokomponentnih i višekomponentnih tvari metalnog karaktera kao što su supstitucijske ili intersticijske čvrste otopine elemenata, intermetalni spojevi, neki spojevi metala s nemetalima te čvrste otopine spomenutih spojeva.

Debljina difuzijske prevlake definirana je dogovorno tako da se granicom prevlake smatra ploha na kojoj je udio elementa koji difundira dovoljan da značajno promijeni tehničko ponašanje materijala. U difuzijsku metalizaciju, u užem smislu, spadaju samo oni postupci u kojima se prevlake oblikuju difuzijom. Slojevi istog karaktera mogu nastati i naknadnom termičkom obradom predmeta nakon prevlačenja bilo kojom drugom metodom, pa u širem smislu difuzijska metalizacija obuhvaća i takve postupke.

Sredstvo za metalizaciju može biti čvrsto, kapljivo ili plinovito. U njemu je element koji tvori prevlaku u slobodnom stanju ili se oslobađa iz nekog spoja kemijskom reakcijom na površini obratka, pa razlikujemo fizikalnu i kemijsku difuzijsku metalizaciju. Najvažniji postupci difuzijske metalizacije su:

- šerardiziranje, prevlačenje legurama cinka
- alitiranje, prevlačenje legurama aluminija
- inkromiranje, prevlačenje legurama kroma
- termosiliciranje, prevlačenje legurama silicija i silicidima
- termoboriranje, prevlačenje legurama bora i boridima.

Difuzijsko je prevlačenje moguće samo ako su elementi podlage i prevlake, odnosno njihovi spojevi međusobno topljni. Difuzija unutar čvrstih tvari vrlo je spora, a ubrzava se zagrijavanjem zbog povećanja koeficijenta difuzije. Zbog toga se difuzijska metalizacija uvek provodi pri visokim temperaturama, ali toliko da se podloga ne rastali i da može nastati legura u čvrstom stanju.

Difuzijskom metalizacijom nastaju prevlake koje vrlo čvrsto prianjavaju za podlogu i posjeduju visoku otpornost na smicanje. One su ravnomjerno raspoređene po mikroprofilu, kao i po makroprofilu predmeta, pa je difuzijska metalizacija pogodna za prevlačenje predmeta složena oblika, poput navoja. Debljina difuzijskih prevlaka može se dosta precizno regulirati, ali je njihov rast spor, što rezultira niskom produktivnošću. Najjednostavnija je obrada malih obradaka u šaržama, ali je takav diskontinuirani proces ekonomski također nepovoljan. Uvođenje metalizacije iz plinske faze omogućilo je razvoj kontinuiranih metoda difuzijskog prevlačenja u automatskim uređajima, čime je taj nedostatak ublažen. Kao podloga za difuzijsku metalizaciju u obzir dolaze svi tehnički metali i legure, te grafit, odnosno amorfni ugljik, ali premda je načelno izbor elemenata koji tvore difuzijske slojeve vrlo širok, njihov je broj u industrijskoj praksi prilično ograničen, pa se već radi na razvoju novih vrsta difuzijskih prevlaka sa titanom i cirkonijem [3, 5].

4.1. Difuzijska metalizacija iz čvrsta faze

Difuzijska metalizacija iz čvrste faze redovito se izvodi fizikalnim postupkom, i to najčešće dužim zagrijavanjem predobrađenih predmeta u praškastoj radnoj smjesi s velikim udjelom aktivne tvari, odnosno elementa koji legiranjem tvori prevlaku. U tijeku obrade taj element na mjestima dodira s podlogom difundira u nju. Tom se metodom pretežno provodi šerardiziranje, a rjeđe neki drugi postupci, kao termoboriranje i inkromiranje.

Kod difuzijske metalizacije iz čvrste faze treba osigurati što veću dodirnu površinu između predmeta i aktivne tvari kako bi se ubrzala difuzija i dobio sloj približno ravnomjerne debljine. Zbog toga se obrada izvodi vrlo finim zrncima ($10\text{-}60 \mu\text{m}$) metala koji tvori prevlaku, i to u elementarnom stanju ili u obliku nekog spoja. Za šerardiziranje se, npr. koristi čisti ili tvrdi cink, odnosno legura s 4 % Fe i 1,2 % Pb. Proces se pospješuje relativnim gibanjem predmeta i praškaste radne smjese, čime se omogućuje da svaki dio obrađivane površine bude bar neko vrijeme u direktnom kontaktu sa prahom, odnosno izravno izložen procesu difuzije. Kako bi se sprječila pojava sinteriranja, odnosno sljepljivanja pojedinih zrnaca u grudice, u praškastu radnu smjesu se dodaje 10-50 % sitnozrnatog vatrostalnog nemetalnog materijala, npr kremen, šamot, aluminij-oksid, cink-oksid itd. Dodavanjem manje količine ugljenog praha koji u tijeku obrade veže kisik iz zraka zaostalog u uređaju, sprječava se oksidacija podloge i aktivnog dijela radne smjese. Obzirom na relativno gibanje predmeta i radne smjese, razlikujemo dinamički i statički postupak.

Dinamički postupak provodi se u horizontalnim rotacijskim bubnjevima od običnog ili vatrostalnog čelika kojima se do dvije trećine volumena ispuni predmetima i radnom smjesom u omjeru 5:1 do 10:1. Bubnjevi rotiraju brzinom približno 10 min^{-1} i to u pećima u kojima se zagrijavaju prvo samo na $120\text{-}160^\circ\text{C}$ kako bi se njihov sadržaj potpuno osušio. Nakon toga temperatura se podesi na radnu vrijednost koja varira ovisno o postupku. Tako se npr. čelik šerardizira pri $350\text{-}410^\circ\text{C}$, a termoborira pri 1000°C . Obrada traje 1-10 h, a rotacija bubnjeva dodatno sprječava sinteriranje i uzrokuje mravljenje praha, pospješujući tako prevlačenje i poboljšavajući kvalitetu prevlaka. Bubnjevi se nakon vađenja iz peći brzo hlade i tek onda prazne, pri čemu se predmeti prosijavanjem odvajaju od radne smjese koja se povremeno regenerira dodavanjem aktivnog sastojka i, eventualno, ugljene prašine. Deblje prevlake mogu se dobiti dužom obradom na višim temperaturama, ali znatnije produžavanje obrade nije racionalno, jer debljina prevlake pri konstantnoj temperaturi raste usporeno. Debljina prevlake najčešće iznosi $10\text{-}500 \mu\text{m}$, a na njihovoj se površini ponekad nalaze sinteriranjem slijepljena zrnca aktivnog dijela radne smjese. To se događa prilikom dugotrajne obrade na temperaturi malo ispod tališta aktivne tvari u smjesi s malim udjelom vatrostalnog praha. Sinteriranjem se povećava debljina prevlaka, ali je tada njihov vanjski dio porozan i po sastavu jednak aktivnim zrncima radne smjese.

Statički postupak ima ograničenu primjenu, a provodi se u čeličnim sanducima koji se pune predmetima i radnom smjesom, zatim se zatvaraju i zagrijavaju u pećima bez pomicanja.

Difuzijska metalizacija iz čvrste faze može se provoditi u reduktivnoj atmosferi (vodiku ili amonijaku), u inertnom plinu (heliju ili argonu) ili u vakuumu, čime se sprječava oksidacija kisikom iz zraka i tako poboljšava kvaliteta prevlaka [3, 5].

4.2. Difuzijska metalizacija iz tekuće faze

Difuzijska metalizacija iz tekuće faze nije osobito raširena, a moguće ju je provesti dugotrajnim zadržavanjem obratka u talini pri vrućem uranjanju, ali pri tom nastaju krhke prevlake i postupak je preskup. Druga je mogućnost primjena sredstva za metalizaciju iz čvrste faze, ali na temperaturama iznad tališta elementa koji tvori prevlaku ili njegove legure. Takav je pristup rizičan jer postoji opasnost ocjeđivanja tog elementa ili legure, pa se udio vatrostalnog elementa u smjesi povećava na 50 % i više, kako bi se to spriječilo. Ponekad se difuzijske prevlake nanose iz taline soli kemijski, (ionskom zamjenom), ili elektrolitički, (galvanskim postupkom), pri čemu se obično koriste kloridne ili fluoridne smjese koje moraju sadržavati i sol elementa prevlake, npr. kemijsko inkromiranje i galvansko alitiranje [3, 5].

4.3. Difuzijska metalizacija iz plinske faze

Danas se difuzijska metalizacija najčešće vrši iz plinske faze, premda se i za tu svrhu pretežno koriste čvrsta sredstva iz kojih nastaju pare elementa koji s podlogom tvori leguru, odnosno pare spoja tog elementa koje reagiraju na površini obratka oslobađajući dotični element. Prevlačenje ustvari počinje fizikalnim ili kemijskim naparivanjem, a prevlaka nastaje kasnijom difuzijom. Fizikalnom plinskom difuzijom vrši se inkromiranje i alitiranje u vakuumskim pećima uz tlak 0,1-15 Pa i pri temperaturi 1300 °C i više. Kemijska plinska difuzijska metalizacija služi za nanošenje raznovrsnih prevlaka statičkim, dinamičkim i kombiniranim postupkom.

Statički je postupak vrlo sličan difuzijskoj metalizaciji iz čvrste faze, a obavlja se nakon pakiranja predmeta i radne smjese u sanduke. Smjesi se dodaje 0,1-10% aktivatora, odnosno soli koja omogućuje izlučivanje obradne pare prilikom grijanja. Neke smjesi sadrže oksid elementa koji tvori prevlaku, a grijanjem taj oksid s aktivatorom daje pare iz kojih se na površini obratka oslobađa element koji difundira. U novije vrijeme rabe se i smjese za statičku plinsku metalizaciju bez aktivatora u kojima se već nalazi hlapivi halogenid elementa koji tvori prevlaku.

Dinamički ili protočni postupak za difuzijsku metalizaciju iz plinske faze obavlja se izlaganjem predmeta struji radnog plina koji prolazi ili kruži kroz postrojenje i reagira s površinom obratka, pri čemu se radni plin priprema u istom ili odvojenom uređaju. U primjeni je češći drugi slučaj, odnosno posebna peć za grijanje zrnaca elementa koji tvori prevlaku ili njegove legure u struji nosivog plina (argon, vodik ili amonijak) i aktivnog plina (klorovodik, fluorovodik ili klor), odnosno za grijanje praškastog halogenida elementa koji tvori prevlaku u struji nosivog plina.

Kombinirana, statičko-dinamička plinska difuzijska metalizacija provodi se propuhivanjem vrućih plinova kroz čvrstu smjesu s pakiranim obratcima. Ako smjesa sadrži aktivatore, kroz nju se propuhuje reduktivni ili inertni plin (vodik ili argon), odnosno njihova smjesa. Ako u čvrstoj smjesi nema aktivatora, plinu za propuhivanje mora se dodati aktivni sastojak (Cl_2 , HCl ili HF). Tom je postupku srodnna difuzijska metalizacija fluidizacijom, odnosno uranjanje obratka u turbulentni sloj koji se dobije snažnim puhanjem vrućeg nosivog plina kroz praškastu smjesu s aktivatorom.

Difuzijska metalizacija može se provoditi i izlaganjem predmeta niskotemperaturnoj plazmi koja se dobija električnim izbijanjem u vakuumu iz smjese koja je po sastavu srodnna onoj za plinsku difuzijsku metalizaciju. Ovaj postupak je u početnom stadiju razvoja, a najčešće se primjenjuje za nitriranje u kombinaciji s naknadnim nanošenjem nitrida, kao što je TiN, na alate. Izlaganje metala plazmi ubrzava difuziju, pa se može raditi na nižoj temperaturi [3, 5].

4.4. Naknadna obrada

Neposredno po završetku obrade prevučene predmete treba ohladiti, i to po mogućnosti bez izlaganja djelovanju zraka. Kod difuzijske metalizacije iz čvrste faze ohlađena se roba odvaja od praškaste radne smjese prosijavanjem. Ponekad se nanadno provodi i mehanička ili termička obrada metaliziranih proizvoda. Svrha mehaničke obrade je prvenstveno uklanjanje sinteriranog praška s površine predmeta, ali isto tako i rahlih površinskih slojeva eventualno nastalih tijekom hlađenja zbog napetosti koje se javljaju kao posljedica različitih koeficijenata termičke ekspanzije prevlake i podloge. Ta operacija obavlja se nekom od metoda za predobradu, kao što su četkanje čeličnim rotacijskim četkama, obrada suhim ili vlažnim mlazom abraziva ili sačme, a za sitnije predmete i obrada abrazivima u rotacijskim bubenjevima.

Uobičajeni postupci termičke obrade, kao što su npr kaljenje i žarenje, redovito se provode nakon inkromiranja i termoboriranja podloga od ugljičnog čelika, pa je tako npr. dugotrajnim žarenjem moguće smanjiti krhkost prevlaka. Difuzijske prevlake mogu se premazivati organskim premazima koji dobro prianjaju, a šerardizirani se predmeti u slučaju potrebe kromatiraju [3, 5].

4.5. Primjena i svojstva prevlaka

Difuzijskom metalizacijom pretežno se obrađuju predmeti manjih i srednjih dimenzija, a u novije vrijeme provodi se i obrada traka kontinuiranim postupkom iz plinske faze.

Šerardiziranje se uglavnom primjenjuje za obradu crnih metala radi zaštite od korozije u vlažnoj atmosferi, te u prirodnim i industrijskim vodama. Nanesene prevlake u takvim medijima s vremenom postaju žućkaste zbog nastajanja hrđe korozijom željeza prisutnog u površinskom sloju, pri čemu se ipak ne gubi njihova zaštitna sposobnost. Ovim se postupkom obrađuju vijci, matice, čavli, dijelovi brava, građevinski okovi, ianci, opruge, dijelovi motora i vozila itd. Prevlake dobivene šerardiziranjem obično su debljine 10-60 μm .

Alitiranje se izvodi radi zaštite raznih metala pretežno od oksidacije, sulfidne korozije ili drugih vrsta razaranja u vrućim plinovima. Alitiraju se dijelovi plamenika i peći, termoenergetskih postrojenja, motora itd. Crni metali se alitiranjem ne mogu zaštiti od korozije u vlažnoj atmosferi i vodenim otopinama, dok se bakru i mjedi povećava otpornost na vlažnu atmosferu, vodu, otopine soli i neoksidativne kiseline. Zato se alitirane mjestene cijevi ugrađuju u kondenzatore hlađene morskom vodom. Alitiranjem se dobivaju prevlake otporne na habanje koje su prilično krhke, pogotovo ako obrada traje predugo ili se provodi pri visokoj temperaturi. Debljina prevlaka na ugljičnim i kromnim čelicima, te na bakru i bakrovim legurama iznosi 0,2-1 mm, dok se na niklu, kobaltu, njihovim legurama i na austenitnim čelicima, uslijed sporije difuzije, redovito dobivaju prevlake tanje od 0,15 mm.

Inkromiranje se provodi radi zaštite raznih metala od djelovanja oksidativnih i drugih vrućih plinova, vlažne atmosfere, vode, oksidativnih kiselina itd. Inkromiraju se dijelovi postrojenja metalurške, prehrambene i kemijske industrije, sanitarnih uređaja, vozila, električnih instalacija itd. Zbog svojstva vatrootpornosti inkromirani čelični elementi često se upotrebljavaju umjesto obojenih metala. Na niskougljičnim čelicima i bijelom lijevu inkromiranjem se dobivaju prevlake debljine 25-100 μm koje su žilave i otporne na habanje. Na visokougljičnim čelicima, sivom lijevu i austenitnim čelicima postižu se tanje prevlake debljine 3-30 μm zbog vezanja kroma u karbide, odnosno zbog sporije difuzije u austenitu.

Termosiliciranje najčešće služi za obradu crnih metala, uglavnom niskougljičnih čelika i sivog lijeva. Dobivene prevlake postojane su u kiselinama, s izuzetkom fluoridne, otopinama soli, vrućim oksidativnim plinovima itd. Termosilicirani elementi, poput rotora pumpi, pretežno se koriste u postrojenjima kemijске industrije, a dobivene su prevlake obično debljine 0,4-0,8 mm i vrlo su krhke. Neki se metali, poput Mo, Ti, V, W, Zr i sličnih, pri termosiliciranju spajaju sa silicijem u vrlo tvrde silicide otporne na habanje i udar.

Termoboriranje se najčešće provodi radi povećanja čvrstoće i tvrdoće elemenata izrađenih od crnih metala, odnosno od nikla, kobalta i njihovih legura, ali se time ujedno poboljšava otpornost na koroziju. Nanešeni se slojevi ponašaju slično, pa čak i nešto bolje od prevlaka dobivenih termosiliciranjem, tako da postoje velike mogućnosti primjene u kemijskoj industriji. Termoboriranjem nastaju prevlake vrlo otporne na toplinski šok i na tarnu koroziju. Vatrostalnost podloga sve se češće povećava nanošenjem trokomponentnih, odnosno višekomponentnih difuzijskih prevlaka koje su u pravilu otpornije od uobičajenih dvokomponentnih. Tako se kromoalitiranjem postiže otpornost na koroziju više od one koja se može postići samo inkromiranjem ili alitiranjem [3, 5].

5. ŠERARDIZIRANJE

Šerardiziranje je toplinski proces difuzije u kojem se proizvod grije u prisutnosti šerardizacijske smjese koja se sastoji od cinkovog praha, sa ili bez inertnog materijala. Postupak se provodi u zatvorenim, sporo rotirajućim posudama pri temperaturama u rasponu od oko $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Uobičajena je temperatura obrade ispod temperature tališta cinka ($419\text{ }^{\circ}\text{C}$). Tijekom procesa, na površini obratka formira se zaštitna legura cinka i željeza debljine $10 - 75\text{ }\mu\text{m}$, a u slučaju potrebe mogu se postići i veće debljine. Debljina nanešene prevlake precizno se kontrolira količinom cinkovog praha, te vremenom i temperaturom obrade. Prevlaka pomno prati konture osnovnog materijala pa tako nastaje ujednačen zaštitni sloj na predmetima, uključujući i one nepravilnog oblika. Nakon šerardiziranja, kontejneri sa obratcima se ohlade, a zatim se u procesu separacije odvajaju prevučeni predmeti od neiskorištene radne smjese. Na površini radnih komada nastaje konverzijska prevlaka koja se u nastavku procesa, nakon ispiranja, obično podvrgava kemijskom procesu fosfatiranja, kromatiranja, ili nekom drugom pogodnom postupku pasivacije u cilju povećanja korozijske otpornosti cinka, kao i u svrhu poboljšanja dekorativnih svojstava. Na kraju se postiže od praha očišćena, pasivirana površina. Većina čelika i ljevova može se šerardizirati.

Zaštita koju šerardizirana prevlaka pruža obratku ovisi o metodi nanošenja prevlake, konstrukcijskim rješenjima primjenjenim u fazi projektiranja proizvoda, kao i specifičnom okruženju kojem će predmet biti izložen. Šerardizirani predmet može biti dodatno zaštićen naknadnim tretmanom, npr. organskim prevlakama, bojama ili praškastim prevlakama. Primjenom tog sistema izbjegava se mogućnost korozije željeza ispod prevlaka, koja efektom klina uslijed porasta volumena korozijskih produkata odvaja prevlaku od podloge. Takav način zaštićivanja naziva se „dvostruka zaštita“ (duplex system).

Pri projektiranju novog proizvoda potrebno je, pored funkcije proizvoda i načina izrade, voditi računa i o ograničenjima nametnutim od završnih obrada. Šerardizirati se mogu predmeti različitih veličina, ali postupak je razvijen prvenstveno za zaštitu manjih obradaka od korozije i trošenja. Standardna je veličina kontejnera $2000\text{ mm} \times 480\text{ mm} \times 400\text{ mm}$, dok se za obradu dugačkih cijevi za naftnu i procesnu industriju, kao i za obradu velikih proizvoda složenih oblika za automobilsku industriju, koristi specijalizirana oprema. Predmeti koji su prevelikih dimenzija ne mogu se šerardizirati parcijalno, dio po dio. Kod montažnih proizvoda sastavljenih rastavlјivim spojnim elementima prevlače se pojedinačni dijelovi zasebno, a zatim se proizvod sklapa. Ovo se načelo ne može primjeniti kod zavarenih spojeva. Unutrašnji navoji ili udubljenja mogu biti izrađeni prije postupka šerardiziranja jer prevlaka ujednačene debljine pomno prate konture predmeta koji se obrađuje. Kako bi se osiguralo da bude prevučena i unutrašnjost takvih proizvoda šupljine se popunjavaju radnom smjesom. Opruge treba šerardizirati u slobodnom, neopterećenom stanju, ukoliko je to moguće. Predmeti koji imaju meko lemljene ili ljepljene spojeve ne bi se trebali šerardizirati. Zavarivanje je poželjno provesti prije prevlačenja, a svi zavari bi trebali biti očišćeni od šljake. Točkasto zavarivanje je moguće nakon šerardizacije, ali u tom slučaju poželjno je da debljina prevlake bude manja od $15\text{ }\mu\text{m}$. Na dosjednim površinama, provrtima i navojima potrebno je osigurati dodatnu zračnost, uvezši u obzir zahtjevanu debljinu prevlake. Za navoje manje od M10 preporučena je debljina prevlake $10\text{ }\mu\text{m}$. Šerardizirani predmeti mogu biti tretirani lubrikantima koji smanjuju koeficijent trenja na njihovoj površini, što se često primjenjuje kod navoja i svornjaka.

Ukoliko proizvod dolazi na šerardiziranje sa prisutnim zaostalim unutrašnjim naprezanjima, to može prouzročiti deformacije prevučenog predmeta i pucanje prevlake. Zbog toga je neophodno prilagoditi konstrukciju proizvoda procesu šerardiziranja, pogotovo ukoliko se radi o vrlo

osjetljivim predmetima. Čelici za opruge i visokočvrsti čelici također su prikladni za prevlačenje šerardiziranjem. Kako se ne bi narušila mehanička svojstva tih čelika, postupak treba provesti na pri odgovarajućoj temperaturi, ovisno o temperaturi kaljenja tih materijala. Ovisno o toplinskoj obradi izradaka prije šerardizacije, postupak se može provesti i pri nižim temperaturama, između 320 °C i 380 °C. Međutim, vrijeme obrade će biti produženo ukoliko se postupak provodi pri nižim temperaturama. Nelegirani ugljični čelici, niskolegirani čelici, sinterirani materijali kao i lijevano željezo prikladni su za postupak šerardizacije, pri čemu njihov kemijski sastav nema praktični utjecaj na sastav ili na debljinu prevlake.

Oblik predmeta, kao i materijal od kojeg je izrađen, moraju omogućiti dobru pripremu podloge kao preduvjet za formiranje kvalitetne prevlake. Prevlačenje će biti učinkovito samo na površinama bez ulja, masti, korozijskih produkata, kamenca ili drugih nečistoća. Isto tako, potrebno je izbjegavati označavanje obradaka sredstvima na bazi lakova, voska, boja, ulja i masti.

Površine trebaju biti lišene svih nepravilnosti kako bi se formirala funkcionalno i estetski zadovoljavajuća prevlaka. Pjeskarenje je prikladna metoda predobrade jer izbrzdana površina vrlo dobro reagira na proces šerardiziranja, dok se istodobno na taj način izbjegava rizik od pojave vodikove krhkosti kod nelegiranih visokougljičnih čelika i čelika visoke čvrstoće, a zaobljavaju se eventualno oštri bridovi nastali uslijed primjenjene obrade prilikom izrade proizvoda. Kontaminacija površine koja se ne može ukloniti pjeskarenjem treba biti uklonjena nekim drugim mehaničkim postupkom predobrade. Sinterirani materijali trebaju biti očišćeni od ulja i smola prije slanja na šerardizaciju, a kod odljevaka je potrebno pjeskarenjem ukloniti kalupni pijesak. U posebnim slučajevima, npr kod uklanjanja kamenca, predmet treba nagrizati klorovodičnom kiselinom. Preporuča se da se kamenac ukloni prije slanja na prevlačenje kako ne bi došlo do eventualnog oštećivanja proizvoda uslijed tretmana kiselinom.

Prevlaka je mat sive boje, što je prirodna boja legure cinka i željeza, a naknadnim se pasiviranjem sprječavaju mrlje koje bi tijekom skladištenja u vlažnim uvjetima ili tijekom transporta mogle nastati uslijed slijevanja ili kondenzacije vlage na površini predmeta, a koje se često nazivaju „bijelom hrđom“. Zbog osobitosti sastava zaštitna prevlaka, koju sačinjava legura cinka i željeza, tijekom izlaganja vanjskim utjecajima može steći tamnu narančasto-smeđu patinu. To se ne smije miješati s korozijom osnovnog materijala, već je rezultat promjene početne boje legure cinka i željeza uslijed normalnog procesa oksidacije u uvjetima izlaganja predmeta vlažnim vanjskim utjecajima. Površinska hrapavost nema praktičan utjecaj na strukturu ili svojstva prevlake. Preporučuje se brušenje površine nakon rezanja plamenom, laserom ili plazmom.

Šerardiziranje se može provoditi u temperturnom intervalu od 300 °C do 500 °C. Predmeti se postepeno zagrijavaju do temperature obrade, obično ispod 419 °C. Vrijeme obrade kreće se između jednog i dva sata, kako bi se toplinskom difuzijom stigla formirati zaštitna prevlaka. Nakon šerardiziranja, predmete treba ostaviti da se ohlade na sobnu temperaturu. Ova obrada ne uzrokuje unutrašnja naprezanja u osnovnom materijalu, osim kod čelika koji su kaljeni na temperaturama koje spadaju u raspon temperatura obrade šerardiziranjem. Za te čelike potrebno je postupak provesti na donjem kraju raspona temperature obrade (320 °C - 380 °C). Za čelike kaljene ispod temperature 320 °C teško je provesti postupak šerardiziranja bez utjecaja na njihova mehanička svojstva. Očvrsnuti i visokočvrsti čelici mogu biti pod djelovanjem unutrašnjih naprezanja takvog intenziteta da se šerardiziranjem može povećati rizik od pucanja u tijeku procesa. Problem zaostalih naprezanja može se riješiti toplinskom obradom popuštanjem prije slanja predmeta na šerardiziranje.

Konstrukcijski čelici u uobičajenim uvjetima nisu podložni krhkosti zbog apsorpcije vodika tijekom nagrizanja u kiselini. Ako su čelici tvrđi od 34 HRC, potrebno je voditi računa da se minimizira apsorpcija vodika tijekom pripreme površina nagrizanjem u klorovodičnoj kiselini. Zavari i zone utjecaja topline (ZUT) kod konstrukcijskih čelika obično ne prelaze vrijednost tvrdoće 34 HRC, pa ne bi trebale postati krhke zbog apsorpcije vodika tijekom pripreme površine. Tijekom šerardiziranja predmeti se polako zagrijavaju do temperature obrade, a apsorpcija vodika može nastupiti eventualno prilikom formiranja prevlake, na temperaturi između 320 °C i 419 °C. Debljina stijenki i dimenzije čeličnih obradaka nemaju utjecaj na nastajanje, sastav i svojstva prevlake.

Šerardizirana površina je legura cinka i željeza i sadrži dominantno cink. Zbog sadržaja željeza u leguri prevlaka stječe osobita svojstva, kao što su otpornost na abraziju i visoka tvrdoća, dok je zbog cinka postignuta dobra otpornost prema koroziji. Šerardiziranje se često primjenjuje kao završna obrada u proizvodnji vijčane robe, čavla, lanaca itd. Prilično gruba pasivirana površina je dobra podloga za boje, organske praškaste prevlake, kao i za gumene obloge.

Kod zaštite predmeta duplex sustavom koji podrazumjeva uporabu praškastih prevlaka, preporuke i zahtjevi vezani za pripremu površine, nanošenje prevlake, debljinu i vrstu prevlake itd, dani su normama HRN ISO 13438 i HRN ISO 15773 [6, 7].

6. EKSPERIMENTALNI DIO

6.1. Uvod

Praktični dio završnog rada sastoji se od pripreme uzoraka od ugljičnog čelika za postupak nanošenja prevlake termalnom difuzijom - šerardiziranjem, te ispitivanjem debljine dobivenih prevlaka, kao i njihove korozijske postojanosti u slanoj komori. Priprema uzoraka, kao i postupak prevlačenja, provedeni su u tvrtki Omega d.o.o. Breznica. Budući da se u cinčaoni tvrtke osim pogona za šerardiziranje nalazi i pogon za vruće pomicavanje, ukazala se mogućnost da se paralelno sa ispitivanjem šerardiziranih provede ispitivanje i vruće cinčanih uzoraka, čime bi se mogle vidjeti komparativne prednosti i nedostaci jednog postupka u odnosu na drugi.

Eksperimentalni dio rada proveden je u Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

6.2. Predobrada uzoraka i postupci prevlačenja

Uzorci za prevlačenje sastoje se od vijčane robe različitih veličina, u rasponu od M16 do M32. Uzorci su izrađeni od ugljičnog čelika i upotrebljavani su u razne svrhe, tako da im je površina u vrlo lošem stanju, puna hrđe, masnoća i raznih nečistoća, kao što se može vidjeti na slici 6.1.



Slika 6.1. Uzorci za prevlačenje [22]

Prije prevlačenja uzoraka cinkovim prevlakama, neophodno je potrebno provesti postupke odmašćivanja i mehaničke predobrade, kako bi se sa površine uzorka uklonile masnoće i nečistoće, kao i produkti korozije. Tako obrađeni uzorci slažu se u bubanj, pa u peć zajedno sa cinkom u obliku praška. Nakon što se bubanj zatvori, na poklopac se stavlja metalna strugotina, kako bi prilikom zagrijavanja reagirala s kisikom iz zraka zarobljenim u peći, te se na taj način spriječava nepoželjan utjecaj kisika na obratke koji se prevlače. Slika 6.2. prikazuje peć u kojoj se provodi postupak šerardiziranja.



Slika 6.2. Peć za šerardiziranje [22]

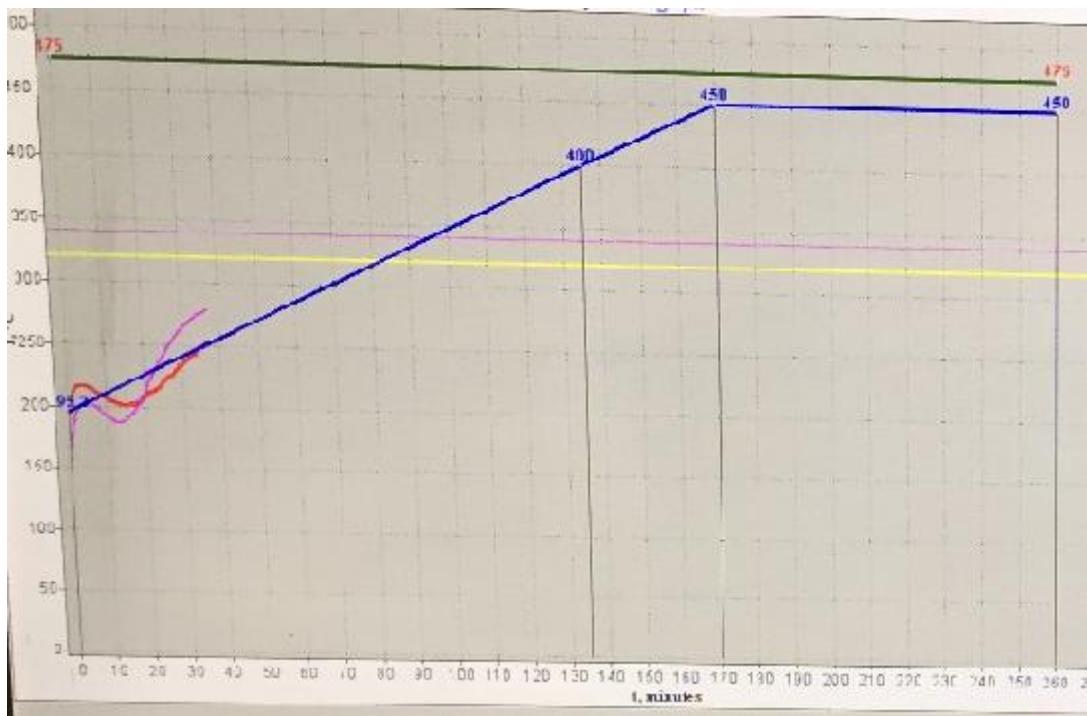
Postupak se provodi pri temperaturi od 450°C u trajanju od 260 minuta. Sadržaj peći zagrijava se polako i kontrolirano, tako da se radna temperatura postiže tek nakon 170 minuta. Tijekom procesa cink iz praška difundira kroz površinu uzorka u dubinu materijala pa na površini nastaje sloj legure cinka i željeza, čime se poboljšava korozionska postojanost uzorka od ugljičnog čelika. Debljina prevlaka ovisi o parametrima procesa, radnoj temperaturi duljini trajanja procesa, a dozirana količina cinkovog praška mora biti dosta na za formiranje prevlake zahtjevane i ujednačene debljine. Bubanj sa uzorcima u peći polako rotira kako bi radna smjesa došla u kontakt sa svim površinama obradaka podjednako, čime se osigurava ujednačenost dubine pokrivnog sloja. Na slici 6.3. vidi se prostorija iz koje računalima vodi i kontrolira proces prevlačenja, na slici 6.4. je upravljačka ploča jedne peći, a na slici 6.5. vide se parametri obrade.



Slika 6.3. Računalom vođen postupak prevlačenja [22]



Slika 6.4. Upravljačka ploča peći za šerardiziranje [22]



Slika 6.5. Parametri procesa na ekranu upravljačkog računala [22]

Nakon završetka prevlačenja, peć se gasi, poklopac se otvara i na bubanj sa obratcima se priključuje separator u kojem se radna smjesa odvaja od obradaka, a zaostala cinkova prašina odsisava se u struji zraka. Predmeti se hладе на собну temperaturu, ili malo iznad nje, te se uranjuju u spremnik sa radnom tekućinom u kojoj se istodobno vrши čišćenje obradaka i pasivacija. Nakon pasivacije predmeti se vade iz tekućine, te suše u grijanim i ventiliranim komorama. Na slici 6.6. može se vidjeti uređaj za separiranje, a na slici 6.7. uređaj za pasivaciju.



Slika 6.6. Uredaj za separiranje [22]



Slika 6.7. Uredaj za pasivaciju [22]

Na slici 6.8. vidi se uranjanje uzoraka u talinu cinka, a na slici 6.9. su uzorci neposredno nakon prevlačenja u košari koja služi za prevlačenje manjih rasutih predmeta, poput vijaka i matica.



Slika 6.8. Vruće poinčavanje [22]



Slika 6.9. Vruće poinčani uzorci [22]

Razlika između šerardiziranih i vruće cinčanih uzoraka najočiglednija je u boji površine. Šerardizirani uzorci su mat tamno sive boje, dok je površina vruće cinčanih uzoraka sjajna. Također, vidljive su razlike u kvaliteti površine uzoraka. Prevlaka nanesena toplinskom difuzijom ujednačena je i prati reljef površine materijala, dok su na vruće cinčanim uzorcima lako vidljive naslage cinka, izražena hrapavost i pojava grudičavosti. Sve navedeno se vrlo dobro može vidjeti na slikama 6.10. i 6.11. Vruće cinčanim uzorcima neophodna je naknadna obrada čišćenja navoja, dok je navoje šerardiziranih uzoraka dovoljno nauljiti kako bi postali funkcionalni.



Slika 6.10. Usporedba šerardizirane i vruće cinčane matice [22]



Slika 6.11. Usporedba šerardiziranog i vruće cinčanog vijka [22]

Na površini prevučenih uzoraka može se primjetiti nekoliko karakterističnih detalja. Oznake urezane na matice prije prevlačenja uočljivije su na šerardiziranim u odnosu na vruće cinčane uzorke, što se može vidjeti na slici 6.12. Na šerardiziranoj matici jasno se ističe tamnija oznaka na sivoj podlozi, a prevlaka prati reljef nastao utiskivanjem žiga. Na vruće cinčanoj matici nema razlike u boji oznaka u odnosu na tijelo matice, a otisak je ispunjen cinkovom talinom, što u kombinaciji s grudičavosti i cinkovim naslagama rezultira lošim raspoznavanjem oznaka. Također, na šerardiziranim uzorcima nema nusprodukata procesa prevlačenja, dok su na nekim vruće cinčanim uzorcima vidljivi uključci troske nastali na površini cinkove taline i preneseni na uzorke u procesu prevlačenja, što se može vidjeti na slici 6.13.



Slika 6.12. Oznake na uzorcima nakon prevlačenja [22]



Slika 6.13. Uključci troske na vruće cinčanom uzorku [22]

Osim funkcionalnih, postupcima prevlačenja postižu se i estetska poboljšanja. Premda se ovdje radi o vijčanoj robi namjenjenoj građevinskoj industriji, nemoguće je ne zamjetiti veliku razliku između vizualnog dojma koji uzorci ostavljaju prije i nakon postupaka prevlačenja, i to obje metode podjednako, kao što se može vidjeti na slikama 6.14. i 6.15.



Slika 6.14. Vijci prevučeni postupkom šerardiziranja [22]



Slika 6.15. Vijci prevučeni postupkom vrućeg cinčanja [22]

6.3. Ispitivanje debljine prevlaka

Debljina prevlaka ispitivana je prema normi HRN ISO 2808. Primjenjena je metoda broj tri, mjerjenje debljine suhog filma metodom brojača. Mjerenja su provedena uređajem marke Elcometer (slika 6.16.) , a namjera je ustanoviti prosječnu debljinu prevlake, kao i rasipanje rezultata oko aritmetičke sredine, te komparirati rezultate dobivene sa uzoraka dobivenih dvjema različitim metodama prevlačenja. Za ispitivanje debljine prevlake odabrani su po jedna matica i vijak iz obje skupine uzoraka. Na matici M 32 provedeno je po 25 mjerenja za svaku metodu prevlačenja, a na dijelu bez navoja vijka M 30 po 20 mjerenja.



Slika 6.16. Mjerni uređaj Elcometer [22]

Prilikom mjerjenja vodilo se računa da se mjerna stapka pravilno prisloni uz površinu uzorka kako bi se ostvario čvrst i stabilan kontakt nužan za dobivanje pouzdanih rezultata, što se može vidjeti na slici 6.17. Podaci dobiveni ispitivanjem nalaze se u prilogu i bit će detaljnije obrazloženi u analizi dobivenih rezultata.



Slika 6.17. Mjerenje debljine prevlake šerardizirane matice [22]

6.4. Ispitivanje u slanoj komori

Ispitivanje u slanoj komori je ubrzani test na koroziju u kojem se uzorak izlaže djelovanju fine maglici otopine natrijeva klorida, a upotrebljava se za ispitivanje koroziske postojanosti zaštitnih prevlaka. Prilikom ispitivanja provođenih u slanoj komori treba imati u vidu da se ne može uspostavidi jednoznačna i egzaktna veza između koroziske postojanosti uzorka na djelovanje slane maglice i otpornosti na koroziju u drugim medijima pri različitim koroziskim uvjetima. Ipak, metoda pruža mogućnost usporedbe koroziskog ponašanja materijala zaštićenih različitim postupcima prevlačenja, odnosno usporedbu prevlakama zaštićenih prema nezaštićenim uzorcima.

6.4.1. Prije slane komore

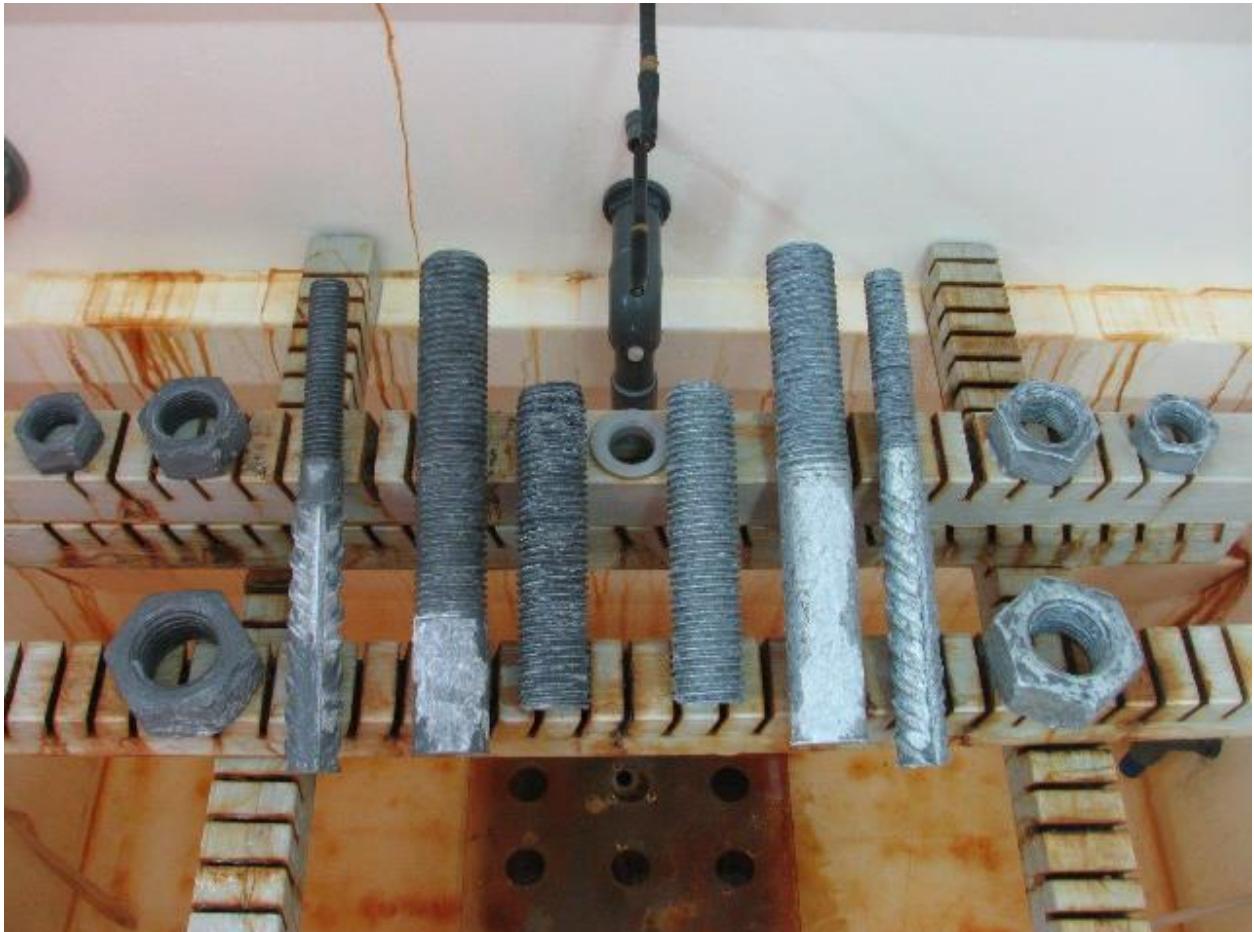
Ispitivanje u slanoj komori provedeno je u skladu s normom HRN ISO 9227 u komori model ASCOT S450. Uzorci su tretirani 5 %-tnom vodenom otopinom kuhinjske soli, NaCl, a temperatura u slanoj komori iznosila je 35 °C. Ispitivanje je provedeno na uzorku od tri matice i tri vijka prevučana postupkom šerardiziranja, te isto toliko postupkom vrućeg cinčanja. Ispitivanje je provedeno u vremenu trajanja od 72 sata, a raspored uzoraka u slanoj komori može se vidjeti na slici 6.18.



Slika 6.18. Raspored uzoraka u slanoj komori [22]

6.4.2. Nakon 24 sata u slanoj komori

Nakon 24 sata provedena je prva kontrola uzorka (slika 6.19.). Na uzorcima nisu primjećeni crveni tragovi koji bi ukazivali na koroziju osnovnog materijala. Bijele naslage vidljive na uzorcima mogu se pripisati tragovima soli iz maglice, a ne koroziji cinka iz prevlake.



Slika 6.19. Stanje uzoraka nakon 24 sata provedena u slanoj komori [22]

6.4.3. Nakon 48 sati u slanoj komori

Druga kontrola provedena je 48 sati nakon stavljanja uzorka u slanu komoru. Na vruće cinčanim uzorcima pojavljuju se bijele naslage koje bi mogle upućivati na koroziju cinka iz prevlake (slika 6.20.), dok su na šerardiziranim uzorcima vidljive i žuto-narančaste mrlje koje upućuju na koroziju željeza, također iz prevlake (slika 6.21.).



Slika 6.20. Bijela korozija cinka na vruće cinčanim uzorcima [22]



Slika 6.21. Žuti tragovi korozije na šerardiziranoj matici [22]

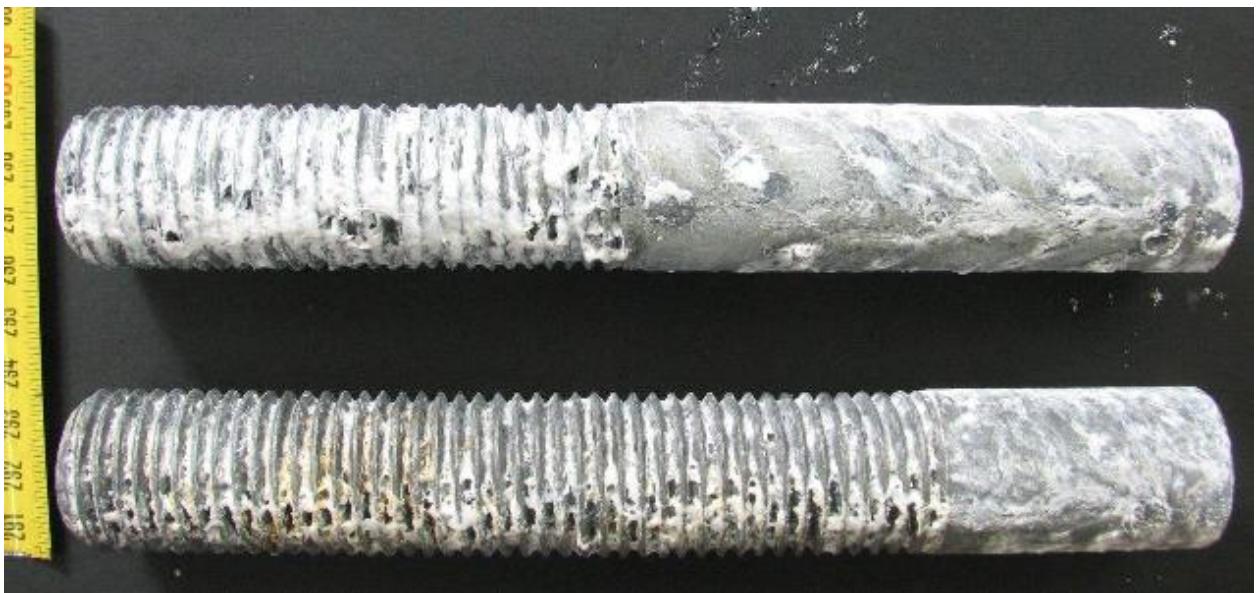
6.4.4. Nakon 72 sata u slanoj komori

Ispitivanje u slanoj komori završeno je nakon 72 sata, a na slici 6.22. mogu se vidjeti uzorci u slanoj komori, neposredno nakon otvaranja komore.



Slika 6.22. Stanje uzoraka nakon 72 sata provedena u slanoj komori [22]

Uzorci su izvađeni iz slane komore i pažljivo isprani laganim mlazom destilirane vode, čime su otopljene i odstranjene naslage soli sa površine uzoraka. Vizualnim ispitivanjem ustanovljene su znatne količine korozijskih produkata cinka na površini svih uzoraka, pri čemu se može vidjeti da su ipak te naslage u većoj mjeri prisutne na vruće cinčanom uzorku (na slici 6.23. gore).



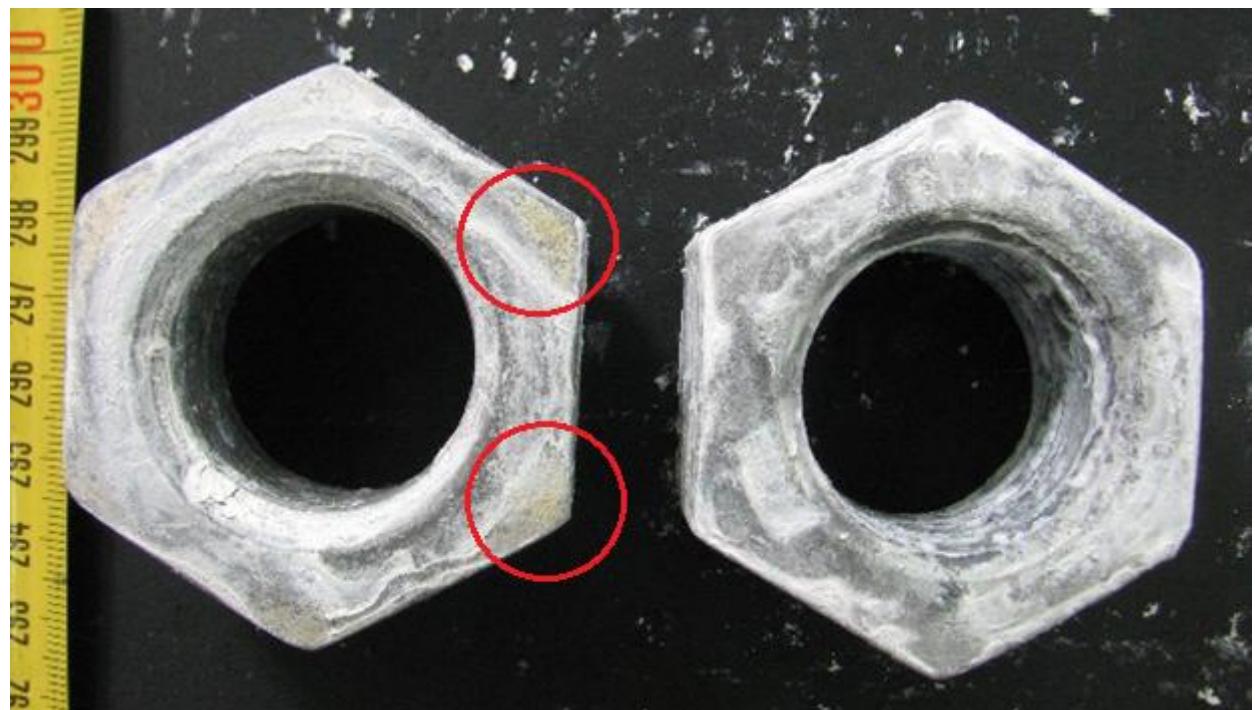
Slika 6.23. Korozijijski produkti na uzorcima [22]

Isti zaključak može se izvesti usporedbom šerardizirane (lijevo) i vruće cinčane (desno) matice na slici 6.24. Korozivne naslage bijele boje izraženije su na vruće cinčanom uzorku.



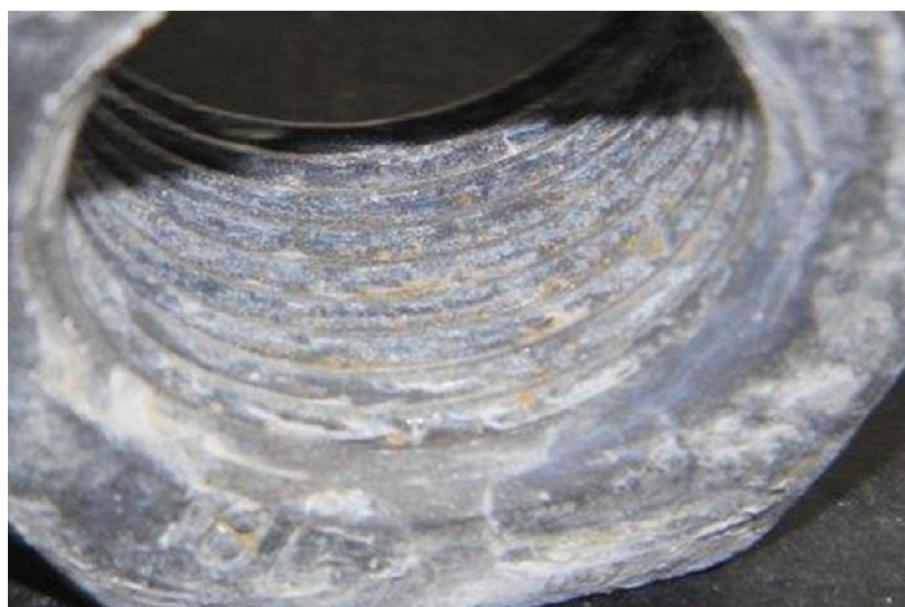
Slika 6.24. Usporedba šerardizirane i vruće cinčane matice [22]

Međutim, na šerardiziranim uzorcima uočljivi su žuto-smeđi tragovi koji ukazuju na koroziju željeza, a kojih na vruće cinčanim uzorcima nema (slika 6.23. dolje i slika 6.25. lijevo).



Slika 6.25. Tragovi korozije željeza iz prevlake na šerardiziranoj matici [22]

Tragovi korozije željeza na šerardiziranoj matici (slika 6.25.) ne ukazuju na neadekvatnu zaštitu nanesene prevlake, jer se ovdje radi o koroziji željeza prisutnog u vanjskim slojevima legure željeza i cinka koja čini zaštitnu prevlaku na šerardiziranim uzorcima. Prema normi HRN ISO 14713-3 [6], time nisu nimalo umanjena zaštitna svojstva šerardiziranih uzoraka. Međutim, na matici M20 prevučenoj šerardiziranjem, na unutrašnjuj strani primjećuje se nešto izraženija pojava korozije željeza. Kako bi se omogućila bolja preglednost tog područja, uzorak je još jednom podvrgnut ispiranju, ovaj put snažnijim mlazom vode. Tragovi korozije željeza vidljivi nakon sušenja prikazani su na slikama 6.26. i 6.27.



Slika 6.26. Tragovi korozije željeza na navoju matice M20 [22]



Slika 6.27. Detalj na matici M20 [22]

6.5. Analiza dobivenih rezultata

Rezultati dobiveni ispitivanjem debljine prevlake šerardiziranih uzoraka pokazali su slijedeće:

Na matici je izvršeno 25 mjerena, dobiveni su rezultati u rasponu vrijednosti između $33,2 \mu\text{m}$ i $74,3 \mu\text{m}$, pri čemu srednja vrijednost debljine prevlake iznosi $48,93 \mu\text{m}$.

Na vijku je izvršeno 20 mjerena, dobiveni su rezultati u rasponu vrijednosti između $38,1 \mu\text{m}$ i $65,0 \mu\text{m}$, pri čemu srednja vrijednosat debljine prevlake iznosi $47,55 \mu\text{m}$.

Na osnovu dobivenih rezultata može se zaključiti da je na oba uzorka nanešena zaštitna prevlaka ujednačene debljine, čije vrijednosti se kreću u granicama koje su normom [6] definirane kao uobičajene. Najniže izmjerene vrijednosti na oba uzorka premašuju minimalnu propisanu vrijednost od $10 \mu\text{m}$, dok u pogledu maksimalne vrijednosti debljine prevlake ne postoji ograničenje i ona je stvar dogovora između naručitelja i izvođača rada. Rasipanje rezultata oko aritmetičke sredine nije značajno, što potvrđuje tezu da se šerardiziranjem dobivaju prevlake ujednačene debljine.

Rezultati dobiveni ispitivanjem debljine prevlake na vruće cinčanim uzorcima pokazuju slijedeće:

Na matici je izvršeno 25 mjerena, dobiveni su rezultati u rasponu vrijednosti između $41,2 \mu\text{m}$ i $150 \mu\text{m}$, pri čemu srednja vrijednost debljine prevlake iznosi $66,82 \mu\text{m}$. Maksimalna izmjerena debljina prevlake za više od 50 % premašuje drugu najveću izmjerenu vrijednost, pa se može zaključiti da se ovdje radi o debljoj naslagi cinka koja je lokalnog karaktera i posljedica je grudičavosti, ili se radi o pogrešci prilikom mjerena.

Na vijku je izvršeno 20 mjerena, dobiveni su rezultati u rasponu vrijednosti između $34,1 \mu\text{m}$ i $66,9 \mu\text{m}$, pri čemu srednja vrijednost debljine prevlake iznosi $46,59 \mu\text{m}$.

Usporedbom rezultata dobivenih sa šerardiziranih uzoraka u odnosu na rezultate sa vruće cinčanim uzoraka može se zaključiti kako vjerojatno nema statistički značajne razlike u pogledu debljine zaštitne prevlake između te dvije kategorije, ukoliko zanemarimo podatak od $150 \mu\text{m}$ koji značajno odstupa od ostalih izmjerenih vrijednosti. Za testiranje te hipoteze bilo bi potrebno provesti statističke testove poput Studentovog testiranja hipoteze o jednakim aritmetičkim sredinama dvaju uzoraka, odnosno Fisherove analize varijance.

Detaljan izvještaj o dobivenim rezultatima mjerena debljine prevlake može se vidjeti u prilogu.

7. ZAKLJUČAK

Za predmete prevučene legurom cinka i željeza postupkom šerardiziranja može se konstatirati slijedeće:

- prevlaka precizno prati površinsku strukturu predmeta, uključujući i fine reljefe na površini, npr. oznake
- povećanje tvrdoće predmeta i otpornosti na trošenje, za razliku od drugih cinčanih prevlaka, uz istodobnu visoku otpornost na koroziju
- mogućnost precizne kontrole debljine prevlake koja se u praksi kreće između $20 \mu m$ i $100 \mu m$, a prevlaka je tamno sive boje i vrlo ujednačene debljine
- prevlaka nastala procesom toplinske difuzije ustvari je legura cinka i željeza sa većim udjelom cinka na površini, koji se zatim smanjuje prema dubini materijala, čime je izbjegnut problem loše prionjivosti prevlake
- nije potrebna naknadna obrada predmeta, a šerardizirana i pasivirana površina dobra je podloga za boje, organske praškaste prevlakte, kao i za gumene obloge u primjeni sustava dvostrukе zaštite (duplex system).

U usporedbi s uzorcima prevučenim postupkom vrućeg cinčanja dolazi do izražaja kvaliteta površine predmeta nakon prevlačenja, nema pojave grudičavosti niti tragova ocjeđivanja, pa je postupak šerardiziranja prikladan za prevlačenje finih profila kao što su navozi manji i od M10.

Ispitivanje u slanoj komori pokazalo je dobru koroziju postojanost uzorka zaštićenih vrućim cinčanjem, kod kojih je izraženija pojava korozije cinka iz prevlake, tzv „bijele hrđe“, dok do korozije željeza iz materijala podloge nije došlo.

Kod uzorka prevučenih postupkom šerardiziranja, nakon 48 sati ispitivanja u slanoj komori, osim „bijele“ korozije cinka iz prevlake primjećeni su žuto-smeđi tragovi koji upućuju na koroziju željeza. Prema normi HRN ISO 14713-3 [6], time nisu nimalo umanjena zaštitna svojstva prevlaka dobivenih šerardiziranjem jer se ovdje radi o koroziji željeza iz vanjskih slojeva prevlake, a ne o koroziji željeza iz podloge.

Iznimka bi mogla biti šerardizirana matica M20 na kojoj se primjećuje nešto izraženija pojava korozije željeza. Uzrok tome mogla bi biti nešto veća koncentracija difundiranog željeza u vanjskom sloju prevlake, ili se ovdje ipak radi o koroziji željeza iz dubljih slojeva podloge, do koje je eventualno moglo doći uslijed neadekvatne predobrade uzorka, obzirom na vrlo loše stanje uzorka prije prevlačenja. Za donošenje pouzdanog zaključka trebalo bi provesti dodatna ispitivanja na tom uzorku.

8. LITERATURA

- [1] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović: „Korozija i zaštita premazima“, Fakultet strojarstva i brodogradnje sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2014
- [2] E. Stupnišek Lisac: „Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala“, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2007
- [3] I. Esih: „Osnove površinske zaštite“, Fakultet strojarstva i brodogradnje sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2003
- [4] G. Jelić Mrčelić: „Korozija i zaštita materijala“,
<http://www.scribd.com/doc/147868108/skripta-Zastita-materijala>, (dostupno 15. 06. 2015.)
- [5] I. Esih, Z. Dugi: „Tehnologija zaštite od korozije 2“, Fakultet strojarstva i brodogradnje sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 1992
- [6] Norma HRN ISO 14713-3: „Cinkove prevlake – Smjernice i preporuke za zaštitu od korozije konstrukcija iz željeznog lijeva i čelika – 3. dio: Šerardiziranje“
- [7] General manual – Thermal diffusion coating of various steel and cast iron products by Distek technology; Distek, Israel 2013
- [8] Norma HRN ISO 9227: „Corrosion tests in artificial atmospheres - Salt spray tests“
- [9] <http://pierre.fkit.hr/korozija/ispitivanja.php>; (dostupno 12. 07. 2015.)
- [10] <http://www.pfst.unist.hr/hr/data/materijali/skriptaFSB.pdf>; (dostupno 12. 07. 2015.)
- [11] <http://honda-tech.com/honda-civic-del-sol-1992-2000-1/srp-piston-pitting-3031554/>; (dostupno 12. 07. 2015.)
- [12] <http://www.tun.sg/v3/tun-events/149-corrosion-corrosion-control-in-pipelines-topside-facilities-and-subsurface-equipment.html>; (dostupno 15. 07. 2015.)
- [13] <http://www.val-navtika.net/article/galvanska-korozija-okovja/>; (dostupno 15. 07. 2015.)
- [14] <http://www.alberg30.org/maintenance/Sterling/CreviceCorrosion/>; (dostupno 15. 07. 2015.)
- [15] <http://www.diehl.com/de/diehl-metall/unternehmen/marken/diehl-metall-messing/cuprin/werkstoff.html>; (dostupno 15. 07. 2015.)
- [16] <http://www.testing-engineers.com/case1.html>; (dostupno 15. 07. 2015.)
- [17] <https://www.nace.org/Corrosion-Central/Corrosion-101/Stress-Corrosion-Cracking-%28SCC%29/>; (dostupno 15. 07. 2015.)
- [18] http://www.brusnicentar.com/hr/oprema_za_fino_brusenje_i_poliranje/default.aspx; (dostupno 17. 07. 2015.)
- [19] <https://www.silver.ag/publicdoc/jewelry-cleaning-drum-machine-6.jpg>; (dostupno 17. 07. 2015.)
- [20] <http://www.trgostal-lubenjak.hr/strojevi.php?s=alati&grupa=32>; (dostupno 17. 07. 2015.)

[21] http://www.livnicaintegral.com/delatnost_sacmarenje.html; (dostupno 17. 07. 2015.)

[22] Vlastita arhiva fotografija

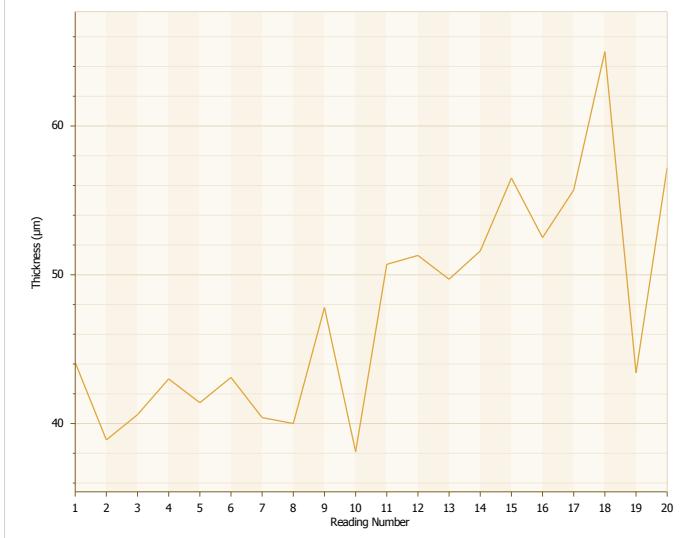
PRILOG

Rezultati ispitivanja debljine prevlake uzorka

Inspection Report - Dry Film Thickness

Hrgar\
Batch 310

Individuals / Run Chart



Project

Name	Hrgar
------	-------

Gauge

Type	Elcometer 456/4
PCB Serial #	
Serial #	MA06441
User ID	

Probe

Type	FNF1
Serial #	MA05743

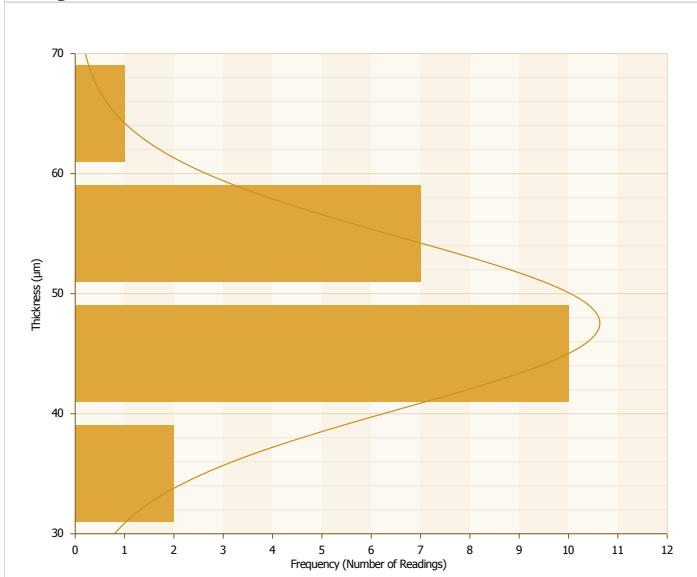
Calibration

Calibration Method	Smooth
Type	F1
Date	20.7.2015. 9:28
Thick Foil	51,6
Thin Foil	0,0

Batch

Name in Gauge	Batch 310
User ID	Batch 310
Created Date	20.7.2015. 9:30:16
Updated Date	20.7.2015. 9:30:16
First Reading Date	20.7.2015. 9:30:28
Last Reading Date	20.7.2015. 9:32:57

Histogram



Statistics

# Readings	20
Mean	47,55 μm
Maximum	65,0 μm
Minimum	38,1 μm
Standard Deviation (σ)	7,40 μm
Mean + 3 σ	69,76 μm
Mean - 3 σ	25,34 μm
Coefficient of Variation	15,6%

Inspection Report - Dry Film Thickness

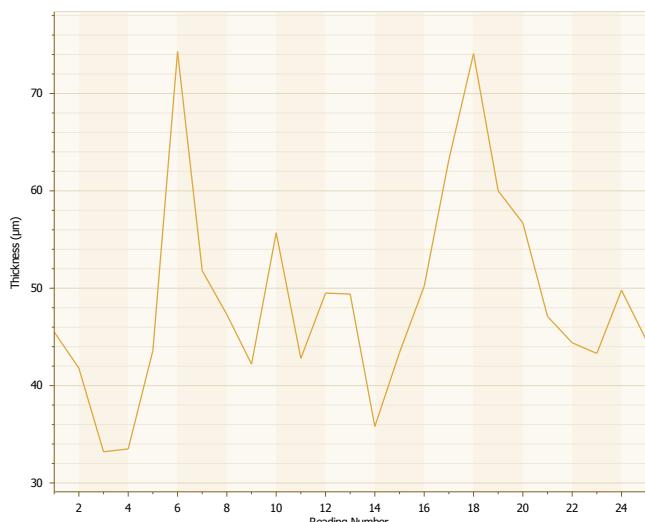
Hrgar\
Batch 310

Date & Time	#	Thickness (μm)
20.7.2015. 9:30:28	1	44,1
20.7.2015. 9:30:36	2	38,9
20.7.2015. 9:30:39	3	40,6
20.7.2015. 9:30:41	4	43,0
20.7.2015. 9:30:43	5	41,4
20.7.2015. 9:30:45	6	43,1
20.7.2015. 9:31:02	7	40,4
20.7.2015. 9:31:05	8	40,0
20.7.2015. 9:31:08	9	47,8
20.7.2015. 9:31:12	10	38,1
20.7.2015. 9:31:45	11	50,7
20.7.2015. 9:31:48	12	51,3
20.7.2015. 9:31:51	13	49,7
20.7.2015. 9:31:54	14	51,6
20.7.2015. 9:31:57	15	56,5
20.7.2015. 9:32:00	16	52,5
20.7.2015. 9:32:43	17	55,7
20.7.2015. 9:32:48	18	65,0
20.7.2015. 9:32:53	19	43,4
20.7.2015. 9:32:57	20	57,2

Inspection Report - Dry Film Thickness

Hrgar\
Batch 311

Individuals / Run Chart



Project

Name	Hrgar
------	-------

Gauge

Type	Elcometer 456/4
PCB Serial #	
Serial #	MA06441
User ID	

Probe

Type	FNF1
Serial #	MA05743

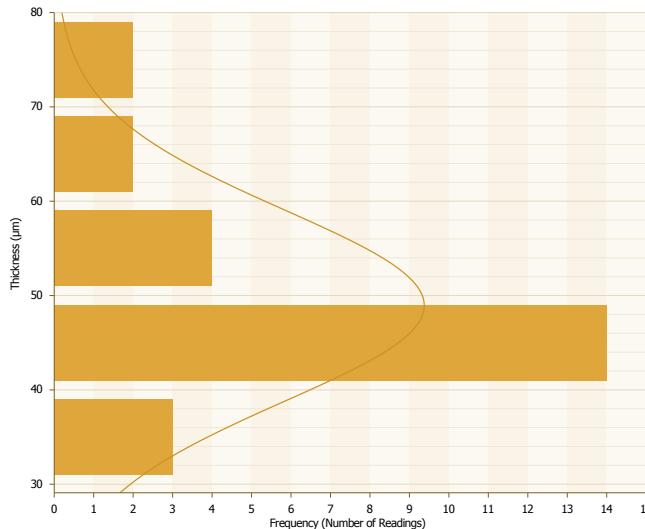
Calibration

Calibration Method	Smooth
Type	F1
Date	20.7.2015. 9:28
Thick Foil	51,6
Thin Foil	0,0

Batch

Name in Gauge	Batch 311
User ID	Batch 311
Created Date	20.7.2015. 9:34:39
Updated Date	20.7.2015. 9:34:39
First Reading Date	20.7.2015. 9:35:11
Last Reading Date	20.7.2015. 9:38:00

Histogram



Statistics

# Readings	25
Mean	48,93 μm
Maximum	74,3 μm
Minimum	33,2 μm
Standard Deviation (σ)	10,53 μm
Mean + 3 σ	80,51 μm
Mean - 3 σ	17,35 μm
Coefficient of Variation	21,5%

Inspection Report - Dry Film Thickness

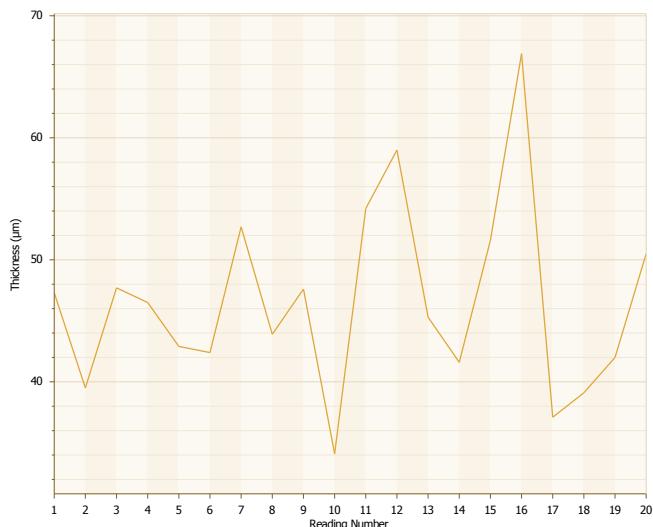
Hrgar\
Batch 311

Date & Time	#	Thickness (µm)
20.7.2015. 9:35:11	1	45,5
20.7.2015. 9:35:15	2	41,8
20.7.2015. 9:35:18	3	33,2
20.7.2015. 9:35:24	4	33,5
20.7.2015. 9:35:29	5	43,6
20.7.2015. 9:35:39	6	74,3
20.7.2015. 9:35:46	7	51,8
20.7.2015. 9:35:51	8	47,3
20.7.2015. 9:35:54	9	42,2
20.7.2015. 9:36:02	10	55,7
20.7.2015. 9:36:13	11	42,8
20.7.2015. 9:36:17	12	49,5
20.7.2015. 9:36:20	13	49,4
20.7.2015. 9:36:23	14	35,8
20.7.2015. 9:36:27	15	43,4
20.7.2015. 9:37:20	16	50,2
20.7.2015. 9:37:23	17	63,2
20.7.2015. 9:37:27	18	74,1
20.7.2015. 9:37:30	19	60,0
20.7.2015. 9:37:37	20	56,7
20.7.2015. 9:37:49	21	47,1
20.7.2015. 9:37:52	22	44,4
20.7.2015. 9:37:55	23	43,3
20.7.2015. 9:37:57	24	49,8
20.7.2015. 9:38:00	25	44,7

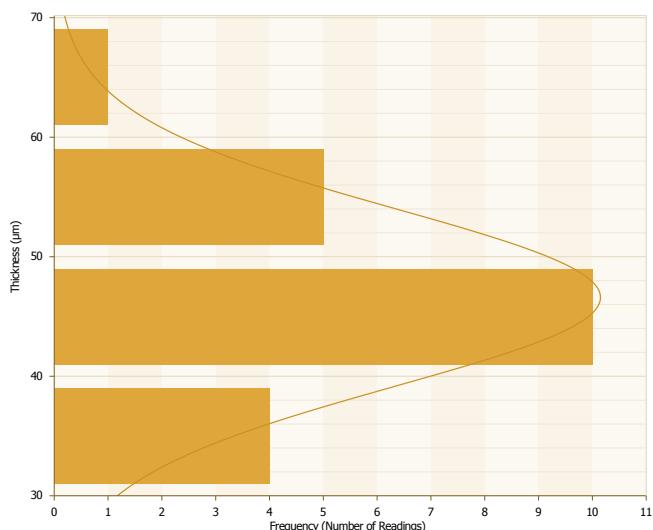
Inspection Report - Dry Film Thickness

Hrgar\
Batch 313

Individuals / Run Chart



Histogram



Project

Name	Hrgar
------	-------

Gauge

Type	Elcometer 456/4
PCB Serial #	
Serial #	MA06441
User ID	

Probe

Type	FNF1
Serial #	MA05743

Calibration

Calibration Method	Smooth
Type	F1
Date	20.7.2015. 9:28
Thick Foil	51,6
Thin Foil	0,0

Batch

Name in Gauge	Batch 313
User ID	Batch 313
Created Date	20.7.2015. 9:41:09
Updated Date	20.7.2015. 9:41:09
First Reading Date	20.7.2015. 9:41:39
Last Reading Date	20.7.2015. 9:42:45

Statistics

# Readings	20
Mean	46,59 μm
Maximum	66,9 μm
Minimum	34,1 μm
Standard Deviation (σ)	7,76 μm
Mean + 3σ	69,87 μm
Mean - 3σ	23,32 μm
Coefficient of Variation	16,7%

Inspection Report - Dry Film Thickness

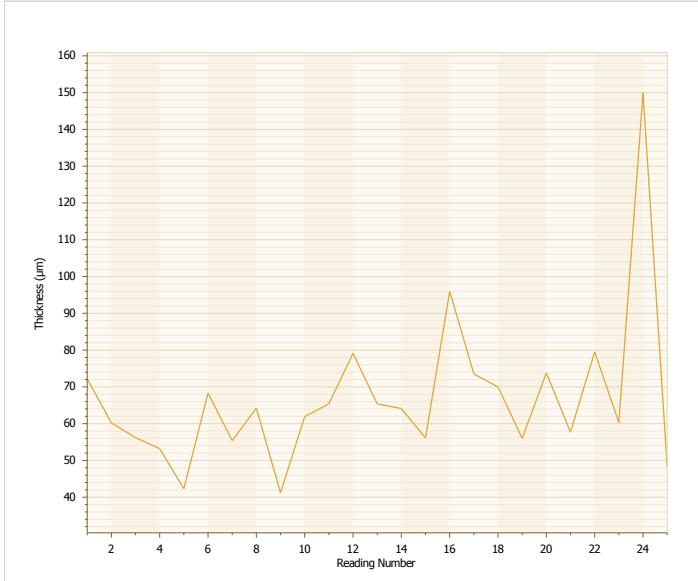
Hrgar\
Batch 313

Date & Time	#	Thickness (μm)
20.7.2015. 9:41:39	1	47,3
20.7.2015. 9:41:43	2	39,5
20.7.2015. 9:41:48	3	47,7
20.7.2015. 9:41:50	4	46,5
20.7.2015. 9:41:54	5	42,9
20.7.2015. 9:41:56	6	42,4
20.7.2015. 9:42:00	7	52,7
20.7.2015. 9:42:04	8	43,9
20.7.2015. 9:42:09	9	47,6
20.7.2015. 9:42:11	10	34,1
20.7.2015. 9:42:16	11	54,2
20.7.2015. 9:42:18	12	59,0
20.7.2015. 9:42:23	13	45,3
20.7.2015. 9:42:25	14	41,6
20.7.2015. 9:42:30	15	51,6
20.7.2015. 9:42:32	16	66,9
20.7.2015. 9:42:37	17	37,1
20.7.2015. 9:42:38	18	39,1
20.7.2015. 9:42:43	19	42,0
20.7.2015. 9:42:45	20	50,5

Inspection Report - Dry Film Thickness

Hrgar\
Batch 314

Individuals / Run Chart



Project

Name	Hrgar
------	-------

Gauge

Type	Elcometer 456/4
PCB Serial #	
Serial #	MA06441
User ID	

Probe

Type	FNF1
Serial #	MA05743

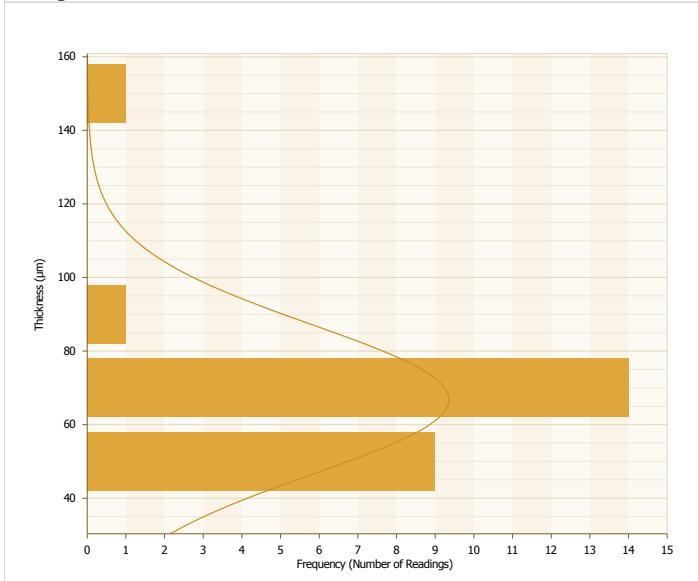
Calibration

Calibration Method	Smooth
Type	F1
Date	20.7.2015. 9:28
Thick Foil	51,6
Thin Foil	0,0

Batch

Name in Gauge	Batch 314
User ID	Batch 314
Created Date	20.7.2015. 9:43:19
Updated Date	20.7.2015. 9:43:19
First Reading Date	20.7.2015. 9:43:31
Last Reading Date	20.7.2015. 9:45:22

Histogram



Statistics

# Readings	25
Mean	66,82 µm
Maximum	150,0 µm
Minimum	41,2 µm
Standard Deviation (σ)	21,10 µm
Mean + 3 σ	130,12 µm
Mean - 3 σ	3,51 µm
Coefficient of Variation	31,6%

Inspection Report - Dry Film Thickness

Hrgar\
Batch 314

Date & Time	#	Thickness (μm)
20.7.2015. 9:43:31	1	72,2
20.7.2015. 9:43:37	2	60,2
20.7.2015. 9:43:40	3	56,2
20.7.2015. 9:43:43	4	53,2
20.7.2015. 9:43:48	5	42,3
20.7.2015. 9:43:56	6	68,3
20.7.2015. 9:44:00	7	55,4
20.7.2015. 9:44:04	8	64,2
20.7.2015. 9:44:10	9	41,2
20.7.2015. 9:44:12	10	61,9
20.7.2015. 9:44:23	11	65,4
20.7.2015. 9:44:26	12	79,1
20.7.2015. 9:44:28	13	65,4
20.7.2015. 9:44:31	14	64,1
20.7.2015. 9:44:33	15	56,1
20.7.2015. 9:44:48	16	96,0
20.7.2015. 9:44:51	17	73,5
20.7.2015. 9:44:53	18	70,0
20.7.2015. 9:44:56	19	56,0
20.7.2015. 9:45:01	20	73,8
20.7.2015. 9:45:08	21	57,7
20.7.2015. 9:45:10	22	79,5
20.7.2015. 9:45:13	23	60,3
20.7.2015. 9:45:18	24	150,0
20.7.2015. 9:45:22	25	48,4