

Određivanje optimalnih parametara sušenja premaza IC zračenjem pomoću pretražne elektrokemijske mikroskopije

Jagodić, Noa

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:142311>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-25**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Noa Jagodić

Zagreb, 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Vesna Alar, dipl. ing.

Student:

Noa Jagodić

Zagreb, 2024.

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

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Vesni Alar, dipl.ing. na pomoći i savjetima tijekom izrade rada.

Zahvaljujem se mag.ing.nav.arch.Ivanu Fatoviću, dr. sc. Marinu Kuretli, dipl. ing. i dr.sc. Ivanu Stojanoviću, dipl. ing. na pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela rada.

Zahvaljujem se Marini Samardžiji, mag. ing. cheming. na pomoći i vodstvu kroz dio eksperimentalnog dijela rada.

Zahvaljujem se svim ostalim djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala koji su doprinijeli stvaranju ovog rada.

Zahvaljujem se svojoj obitelji na strpljenju i pruženoj podršci tijekom studija.

Noa Jagodić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne i diplomske 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: 602 – 04 / 24 – 06 / 1	
Ur.broj: 15 – 24 –	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Noa Jagodić** JMBAG: **0035231007**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Određivanje optimalnih parametara sušenja premaza IC zračenjem pomoću pretražne elektrokemijske mikroskopije**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Determining the optimal parameters of coating drying by IR radiation using scanning electrochemical microscopy**

Opis zadatka:

Kod ubrzanog sušenja tekućih premaza infracrvenim zračenjem, parametri kao što su intenzitet zračenja i debljina lima značajno utječu na potrebno vrijeme sušenja te u konačnici na kvalitetu premaza. Adhezija premaza na podlogu bit će ispitana pull-off metodom. Korozijska otpornost različito sušenih premaza ispitat će se pretražnom elektrokemijskom mikroskopijom. Cilj rada je na temelju provedenih eksperimenata donijeti zaključak o optimalnim parametrima sušenja tekućih premaza.

U radu je potrebno:

- opisati epoksidne premaze
- eksperimentalno odrediti parametre sušenja različitih premaza infracrvenim zračenjem
- ispitati kvalitetu prionjivosti premaza pull-off metodom te otpornost na koroziju pomoću pretražne elektrokemijske mikroskopije

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

Zadatak zadan:

30. 11. 2023.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Vesna Alar

V. Alar

Datum predaje rada:

1. rok: 22. i 23. 2. 2024.
2. rok (izvanredni): 11. 7. 2024.
3. rok: 19. i 20. 9. 2024.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 26. 2. – 1. 3. 2024.
2. rok (izvanredni): 15. 7. 2024.
3. rok: 23. 9. – 27. 9. 2024.

Predsjednik Povjerenstva:

D. Godec
Prof. dr. sc. Damir Godec

SADRŽAJ

SADRŽAJ	1
POPIS SLIKA	3
POPIS TABLICA.....	5
POPIS OZNAKA I KRATICA	6
SAŽETAK.....	7
1. UVOD.....	8
2. ANTIKOROZIVNA ZAŠTITA PREMAZIMA	9
2.1. Komponente premaza	10
2.2. Veziva	10
2.2.1. Otapala	10
2.2.2. Pigmenti	12
2.2.3. Punila	14
2.2.4. Aditivi	14
2.3. Vrste polimernih veziva u organskim prevlakama	16
2.4. Mehanizmi sušenja premaza	19
2.4.1. Fizikalno sušenje.....	19
2.4.2. Kemijsko sušenje (otvrdnjavanje).....	19
2.4.3. Ubrzano sušenje premaza infracrvenim (IC) zračenjem.....	20
3. EPOKSIDNI PREMAZI.....	22
3.1. Epoksidi	22
3.1.1. Bisfenol-A.....	24
3.1.2. Bisfenol-F	25
3.1.3. Novolac	26
3.2. Otvrdnjivači	27
3.2.1. Poliamini	27
3.2.2. Adukti amina.....	29
3.2.3. Poliamidi	29
3.3. Svojstva i područja primjene epoksidnih premaza	30
3.4. Vrste epoksidnih premaza.....	31
3.4.1. Epoksidni katran ugljen premazi.....	31
3.4.2. Praškasti epoksidni premazi.....	32
3.4.3. Epoksidni mastiks premazi	33
3.4.4. Epoksidna ljepila.....	33
3.4.5. Epoksidni podni premazi	35
3.4.6. Epoksidni premazi sa staklenim česticama.....	36
3.4.7. Epoksidi ojačani staklenim vlaknima	37
4. METODE PRIPREME POVRŠINE I NANOŠENJA PREMAZA	38
4.1. Metode pripreme površine	38
4.1.1. Operacije odmašćivanja	38
4.1.2. Mehaničke operacije	39
4.1.3. Kemijske operacije.....	42
4.2. Metode nanošenja premaza	42
5. EKSPERIMENTALNI DIO	47
5.1. Ispitivanje fizikalnih svojstava premaza	50

5.2.	Ispitivanje ubrzanim starenjem u slanoj komori	53
5.3.	Ispitivanje ubrzanim starenjem u vlažnoj komori	60
5.4.	Ispitivanje fizikalnih svojstava premaza nakon ubrzanog starenja	62
5.5.	Ispitivanje prionjivosti premaza pull-off metodom	63
5.5.1.	Ispitivanje prionjivosti neizlaganih uzoraka pull-off metodom	65
5.5.2.	Ispitivanje prionjivosti ubrzano starenih uzoraka pull-off metodom.....	69
5.6.	Ispitivanje korozijske otpornosti pretražnom elektrokemijskom mikroskopijom (SECM)	72
5.6.1.	Priprema uzoraka i ispitnog uređaja.....	73
5.6.2.	Ispitivanje tehnikom ic-AC SECM	77
5.6.3.	Rezultati ispitivanja	79
6.	ZAKLJUČAK.....	92
7.	LITERATURA	94

POPIS SLIKA

Slika 1. Troslojni sustav premaza [5].....	9
Slika 2. Prikaz epoksidne skupine [12].....	22
Slika 3. Struktura molekule bisfenol actona [13].....	24
Slika 4. Reakcija nastajanja diglicifil-estera bisfenol-A smole [14].....	24
Slika 5. Struktura bromirane bisfenol-A smole [14].....	25
Slika 6. Stuktura molekule bisfenol-F smole [15].....	26
Slika 7. Strukture fenol novolac (pod a)) i krezol novolac (pod b)) smola [14].....	27
Slika 8. Struktura dietilen triamina pod a) i hidrokisil dietilen triamina pod b).....	28
Slika 9. Molekula poliamida [14].....	30
Slika 10. Protupožarni aparati s epoksidnim praškastim premazom[20].....	32
Slika 11. Dvokomponentno ljepilo [23].....	34
Slika 12. Jednokomponentno ljepilo [24].....	34
Slika 13. Epoksidni pod u skladištu [26].....	35
Slika 14. Epoksidni premazom sa staklenim česticama nanesen na čeličnu cijev [29].....	36
Slika 15. Epoksidne cijevi ojačane staklenim vlaknima [32].....	37
Slika 16. Čišćenje suhim mlazom abraziva [35].....	41
Slika 17. Čišćenje mokrim mlazom abraziva [36].....	41
Slika 18. Pištolj korišten za zračno prskanje [37].....	43
Slika 19. Bezračno prskanje [38].....	44
Slika 20. Elektrostatsko prskanje [39].....	44
Slika 21. Postupak prelijevanja dijela transformatora [40].....	45
Slika 22. Elektroforeza dijelova radijatora [41].....	46
Slika 23. DeFelsko PostTector s nastavkom 6000 za mjerenje debljine suhog filma [42].....	50
Slika 24. uređaj Positector s nastavkom SHD za mjerenje tvrdoće.....	51
Slika 25. Elcometer 480 uređaj za mjerenje sjaja premaza.....	52
Slika 26. Slana komora.....	53
Slika 27. Uzorci 2 i 12 prije ispitivanja u slanoj komori.....	54
Slika 28. Uzorci 2 i 12 neposredno nakon ispitivanja u slanoj komori.....	54
Slika 29. Očišćeno mjesto zarezna na uzorku 2.....	55
Slika 30. Uzorak 2 – izgled površine za ispitivanje stupnja mjehuravosti i hrđanja.....	55
Slika 31. Očišćeno mjesto zarezna na uzorku 12.....	56
Slika 32. Uzorak 12 - izgled površine za ispitivanje stupnja mjehuravosti i hrđanja.....	56
Slika 33. Vlažna komora C&W AB6.....	60
Slika 34. Uzorci prije ispitivanja u vlažnoj komori.....	61
Slika 35. Uzorci nakon ispitivanja u vlažnoj komori.....	61
Slika 36. Elcometer uređaj za pull-off ispitivanje.....	64
Slika 37. Loctite 401 ljepilo za ispitne valjčice.....	64
Slika 38. Alat za zarezivanje.....	64
Slika 39. Pripremljeni uzorci prije pull-off ispitivanja.....	65
Slika 40. Pila za izrezivanje uzoraka.....	73
Slika 41. Uzorak pripremljen za ispitivanje.....	75
Slika 42. Osnovni dijelovi uređaja Scanning Electrochemical Workstation Model 470.....	75
Slika 43. Sustav pripremljen za ispitivanje.....	77
Slika 44. Sustav tijekom ispitivanja uzorka.....	78
Slika 45. Topografija uzorka 3.....	79
Slika 46. 3D prikaz raspona vrijednosti realne komponente impedancije Z_{real} na uzorku 3....	80
Slika 47. Prikaz Z_{real} u smjeru vertikalne osi na uzorku 3.....	80
Slika 48. Prikaz Z_{real} uzduž horizontalnih osi na uzorku 3.....	81

Slika 49. Topografija uzorka 7	82
Slika 50. 3D prikaz raspona vrijednosti realne komponente impedancije Z_{real} na uzorku 7....	83
Slika 51. Prikaz Z_{real} u smjeru vertikalne osi na uzorku 7	83
Slika 52. Prikaz Z_{real} uzduž horizontalnih osi na uzorku 7	84
Slika 53. Topografija uzorka 10	85
Slika 54. 3D prikaz raspona vrijednosti realne komponente impedancije Z_{real} na uzorku 10..	86
Slika 55. Prikaz Z_{real} u smjeru vertikalne osi na uzorku 10	86
Slika 56. Prikaz Z_{real} uzduž horizontalnih osi na uzorku 10	87
Slika 57. Topografija uzorka 11	88
Slika 58. 3D prikaz raspona vrijednosti realne komponente impedancije Z_{real} na uzorku 11 ..	89
Slika 59. Prikaz Z_{real} u smjeru vertikalne osi na uzorku 11	89
Slika 60. Prikaz Z_{real} uzduž horizontalnih osi na uzorku 11	90

POPIS TABLICA

Tablica 1. Premazana i nepremazana strana ispitnih uzoraka	48
Tablica 2. Mjerenje debljine suhog filma na uzorcima	50
Tablica 3. Rezultati mjerenja tvrdoće premaza	51
Tablica 4. Rezultati mjerenja sjaja premaza.....	52
Tablica 5. Stupanj mjehuranja pojedinog uzorka	57
Tablica 6. Stupanj hrđanja pojedinog uzorka	57
Tablica 7. Stupanj korozije oko zareza	58
Tablica 8. Stupanj korozije oko zareza	58
Tablica 9. Stupanj delaminacije oko zareza	59
Tablica 10. Stupanj delaminacije oko zareza	59
Tablica 11. Rezultati mjerenja debljine premaza nakon ubrzanog starenja	62
Tablica 12. Rezultati mjerenja tvrdoće premaza nakon izlaganja u slanoj komori.....	62
Tablica 13. Rezultati mjerenja sjaja uzoraka nakon straenja u komorama	63
Tablica 14. Rezultati pull-off ispitivanja na neizlaganim uzorcima	65
Tablica 15. Izgled površine ispitnog mjesta i ispitnog valjčića nakon pull-off ispitivanja.....	66
Tablica 16. Rezultati pull-off ispitivanja ubrzano starenih uzoraka	69
Tablica 17. Izgled ispitne površine i površine ispitnog valjčića nakon pull-off ispitivanja.....	70
Tablica 18. Izrezani uzorci za ispitivanje pretražnom elektronskom mikroskopijom	74
Tablica 19. Elektrode i držač ispitnog uzorka.....	76
Tablica 20. Rezultati mjerenja debljine premaza poslije ispitivanja.....	91

POPIS OZNAKA I KRATICA

Oznaka/Kratika	Jedinica	Opis
σ	[MPa]	Naprezanje
t	[min]	Vrijeme sušenja
p	[mbar]	Tlak plina IC emitera
d_f	[μm]	Debljina suhog filma premaza
\bar{d}_f	[μm]	Srednja debljina suhog filma premaza
H	[SHORE D]	Tvrdoća premaza
\bar{H}	[SHORE D]	Srednja vrijednost tvrdoće premaza
G	[GU]	Sjaj premaza
\bar{G}	[GU]	Srednja vrijednost sjaja premaza
C	[mm]	Stupanj korozije oko zareza
w	[mm]	Širina zareza
w_c	[mm]	Širina zone zahvaćene korozijom
\bar{C}	[mm]	Srednja vrijednost stupnja korozije oko zareza
d	[mm]	Stupanj delaminacije oko zareza
d_l	[mm]	Širina zone zahvaćene delaminacijom
\bar{d}	[mm]	Srednja vrijednost stupnja delaminacije oko zareza
σ_v	[MPa]	Vlačno naprezanje
$\bar{\sigma}_v$	[MPa]	Srednja vrijednost vlačnog naprezanja
f	[Hz]	Vibracijska frekvencija ultramikroelektrode
Z_{real}	[k Ω]	Realna komponenta impedancije
UV	-	Ultraviolet, ultraljubičasto zračenje
MIOX	-	Micaceous iron oxide, liskunasti željezov oksid
PTFE	-	Politetetrafluoretilen
IC	-	Infracrveno zračenje
PUR	-	Poliuretan
UME	-	Ultramikroelektroda
ΔZ_{bulk}	-	Amplituda vibracije sonde (UME)
ΔZ_{ic}	-	Udaljenost između vrha sonde (UME) i uzorka
$\Delta Z_{izmjereni}$	-	Izmjerena udaljenost između vrha sonde (UME) i uzorka

SAŽETAK

Rad se sastoji od teorijskog i eksperimentalnog dijela.

Teorijski dio sadrži opis antikorozivne zaštite premazima i njihovih komponenata. Opisani su i epoksidni premazi, njihova svojstva i navedeni su neki primjeri njihove primjene. Uz ovo, opisane su metode pripreme površine i načini nanošenja premaza.

Eksperimentalni dio opisuje ispitivanja provedena nad uzorcima na koje je nanesen epoksidni premaz sušen infracrvenim zračenjem. Provedena su ispitivanja fizikalnih svojstava premaza, ispitivanje određenih uzoraka ubrzanim starenjem u slanoj i vlažnoj komori i ispitivanje prionjivosti premaza pull-off metodom. Uz ovo, provedeno je ispitivanje korozijske otpornosti premaza metodom skenirajuće elektronske mikroskopije.

Ključne riječi: anitkorozivna zaštita premazima, epoksidni premazi, infracrveno zračenje, pull-off metoda, skenirajuća elektronska mikroskopija

1. UVOD

Korozija je proces kojim se različiti konstrukcijski materijali troše djelovanjem fluida (plinova ili kapljevina iz okoline). Njezina posljedica je razaranje površine materijala, što dovodi do pogoršanja mehaničkih svojstava materijala i narušava upotrebljivost, sigurnost i dugotrajnost konstrukcije [1]. U tehnici se razlikuju dvije osnovne vrste korozije: kemijska i elektrokemijska korozija. Kemijska korozija je proces između barem jedne faze (komponente) metala i okoline s vrućim dimnim plinovima ili nevodnim neelektrolitima (goriva, maziva). Posljedica su spojevi, najčešće oksidi ili sulfidi. Elektrokemijska korozija je češći oblik korozije u praksi i javlja se kao rezultat redoks-reakcija na površini metala izloženog elektrolitu. Oksidacijskom reakcijom atom metala postaje kation – gubi elektron, dok se redukcijskom reakcijom primaju slobodni elektroni. Najčešći elektroliti su tehnička i prirodna voda te vodene otopine kiselina, lužina, soli i drugih tvari [2].

Za zaštitu od korozije primjenjuje se nekoliko metoda [2]:

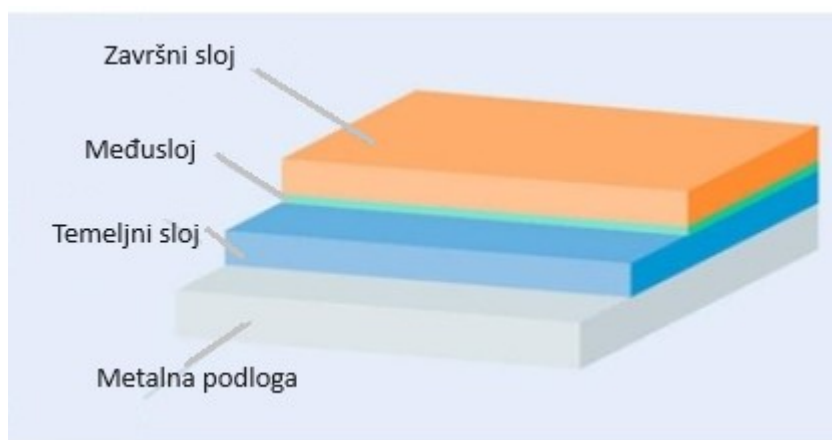
- zaštita od korozije nanošenjem zaštitnih prevlaka
- primjena korozijski postojanih materijala
- konstrukcijsko - tehnološke mjere
- električne metode zaštite
- zaštita promjenom okolnosti (npr. inhibitori)

Od spomenutih metoda, najčešće primjenjivana je upravo nanošenje zaštitnih prevlaka, odnosno odvajanje materijala konstrukcije od korozivnog okoliša. Pružaju dugotrajnu zaštitu konstrukcija u velikom rasponu korozijski agresivnih okoliša, od atmosferskog izlaganja do vrlo zahtjevnih uvjeta u postrojenjima u kemijskoj industriji. Zaštitne prevlake se dijele na dvije osnovne skupine: anorganske i organske prevlake. Anorganske prevlake mogu biti metalne (prevlake od cinka, zlata, nikla...) i nemetalne (anodizacijske prevlake, prevlake emajla, keramičke...). Organske prevlake sadrže polimere i u njih se ubrajaju premazi (boje i lakovi) i polimerne prevlake [2]. Kombinacijom metode zaštite od korozije nanošenjem zaštitnih prevlaka i neke druge metode, primjerice katodne zaštite, postiže se učinkovitija zaštita.

Smanjuje se negativan utjecaj nesavršenosti u premazu (rupice, pukotine) i povećava se vrijeme trajanja sigurne eksploatacije štice konstrukcije [3].

2. ANTIKOROZIVNA ZAŠTITA PREMAZIMA

Premazi predstavljaju fizičku prepreku između štícene konstrukcije i korozivne okoline. Usporavaju difuziju korozivnih produkata i agresivnih kemikalija iz iste i pružaju otpornost konstrukciji na vremenske uvjete, vlagu i abraziju. Obično se sastoje od više slojeva nanosenih na metalnu površinu. Temeljni premaz osigurava prijanjanje uz podlogu i sprječava koroziju. Jedan ili više međuslojeva povećavaju debljinu filma i daju neprozirnost. Završni sloj daje otpornost na abraziju i uvjete okoline te definira vanjski izgled (sjaj i nijansa boje). Slika 1 prikazuje troslojni sustav premaza.



Slika 1. Troslojni sustav premaza [5]

Postoji nekoliko postupaka nanošenja organskih prevlaka [8]:

- bojenje i lakiranje
- plastifikacija
- gumiranje
- bitumenizacija
- konzervacija

Pravilno izvedeni sustav premaza tvori homogenu, kontinuiranu prevlaku otpornu na pukotine i razgradnju strukture pri naprezanju, prodiranje vode i starenje kako bi pružali dugotrajnu zaštitu konstrukcije, zadržali izgled i opravdali troškove nanošenja. Osim u zaštitne svrhe, premazi se nanose iz estetskih razloga (dekorativni premazi) ili kako bi obavljali neku posebnu funkciju. Neki od njih su premazi za električnu izolaciju, protupožarni, antivegetativni, premazi za označavanje itd. [2,4,5,6].

2.1. Komponente premaza

Sastav premaza određuje stupanj zaštite konstrukcije od korozije. Premaz se sastoji od nekoliko osnovnih komponenti [7] :

- veziva
- otapala
- pigmenti
- punila
- aditivi

Kombinacijom ovih komponenti premaz dobiva zaštitno djelovanje [7].

2.2. Veziva

Veziva su organske tvari u tekućem ili čvrstom (praškastom) agregatnom stanju i čine nehlapivu komponentu premaza. Čine kontinuiranu polimernu fazu (matricu) u koju su ugrađene sve komponente premaza i nakon nanošenja stvaraju tvrdi zaštitni sloj. Sastav i gustoća veziva u velikoj mjeri određuju propusnost, korozijsku otpornost i otpornost finalnog premaza na UV zračenje. Često se koriste veziva na osnovi sušivih masnih ulja, celuloznih derivata, prirodnih i vodotopivih smola, prirodnog ili sintetičkog kaučuka, polimera i bituminoznih tvari. Kombinacijom različitih veziva postižu se željena svojstva premaza [6,7].

2.2.1. Otapala

Otapala su hlapivi organski spojevi u kojima se otapa vezivo, pri čemu ne dolazi do kemijskih promjena. Upotrebljavaju se kako bi se postigla određena viskoznost za lakše nanošenje zaštitnih sredstava na površinu. Najčešće je riječ o lako hlapivim smjesama niske viskoznosti na temelju alifatskih, aromatskih i kloriranih ugljikovodika, alkohola, ketona i estera. Ove organske kapljevine često nalaze primjenu kao razrjeđivači kako bi snizili viskoznost premaznih sredstava. Otapalo je komponenta koja se dodaje u proizvodnji boje, dok se razrjeđivač dodaje neposredno prije nanošenja prema potrebi. Bitno je da otapalo u potpunosti ispari nakon nanošenja kako ne bi došlo do prijevremenog pucanja stvaranjem mjehurića ili drugih oštećenja [6,7].

Alifatski ugljikovodici su organski spojevi sastavljeni od vodika i ugljika. Dobro otapaju mineralna ulja, masna ulja (osim ricinusovog ulja), parafin i voskove. U proizvodnji boja najčešće se koriste benzini kao otapala ili razrjeđivači za alkidne smole, katran, bitumen, klorkaučuk i neke kopolimere vinilklorida [6].

Aromatski ugljikovodici imaju veću sposobnost otapanja od alifatskih. Otapaju ricinusovo ulje, uljem zasićene alkidne smole i modificiran stiren, poliester, poliakrilat i zasićene poliesterske smole. Također se koriste kao razrjeđivači otopina, celuloznih etera i estera [6].

Alkoholi su najzastupljeniji u proizvodnji boja. Butanol se koristi zbog odlične sposobnosti otapanja većine prirodnih i sintetskih smola, ulja i masti, poboljšava razrjeđivanje otopine nitroceluloze s neotapalima, sprječava efekt magljenja i povoljno djeluje na razlijevanje. Propanol je lako hlapivi alkohol koji služi za vlaženje nitroceluloze u rukovanju i transportu te kao otapalo u nitrolakovima. Benzil alkohol je teško hlapivi alkohol s dobrom sposobnosti otapanja alkidne smole, ulja, masti, celulozne etere i estere. Djeluje kao omekšivač u zrakosušivim lakovima, a u malim količinama poboljšava razlijevanje i sjaj. Cikloheksanol se koristi u nitrolakovima i uljnim bojama. Zbog teške hlapivosti usporava sušenje. Sprječava magljenje i poboljšava razlijevanje i sjaj. Butil glikol je bezbojna, neutralna tekućina vrlo blagog mirisa. Nalazi na vrlo široku primjenu budući da se miješa s vodom i organskim otapalima [6].

Esteri su bistre i bezbojne tekućine, često ugodnog mirisa. U proizvodnji boja i lakova su najzastupljeniji acetati. Etil-acetat se primjenjuje kod brzосуšivih lakova, dok je umjerena hlapivost butil-acetata daje povoljan kompromis između vremena sušenja i kvalitete površine premaza (sprječavanje nedostataka u razlijevanju, kratere i magljenje) [6].

Ketoni su bistre, bezbojne i vrlo pokretne tekućine karakterističnog mirisa. Niži ketoni otapaju polarne smole, masti, ulja i manje polarne tvari. Viši ketoni posebno dobro otapaju nepolarne smole, polimere i kopolimere. Aceton odlično otapa veliki broj polarnih veziva, a zbog vrlo visoke hlapivosti ima važnu ulogu u brzосуšivim nitrolakovima. Metil izobutil keton otapa mnoge prirodne i sintetske smole, omogućujući dobra svojstva poput dobrog razlijevanja i višeg sjaja, a u nitrolakovima poboljšava otpornost na magljenje.

Cikloheksanon vrlo dobro otapa nitrocelulozu, kolofonij, šelak, alkidne smole, klorkaučuk, masti, ulja, voskove, itd. Izoforon nije topiv u vodi, ali otapa velik broj prirodnih i sintetskih veziva. Povećuje sjaj, poboljšava razlijevanje, prijanjanje i kvašenje, te se koristi u zrakosušivim i pečenim lakovima [6].

2.2.2. Pigmenti

Pigmenti su netopive čestice u obliku praha, paste ili vlakana koje su obično već u proizvodnji raspršene u premaznom sredstvu. Time se postiže neprozirnost i obojene površine, a također se poboljšava njihovo zaštitno djelovanje, otpornost na svjetlo i toplinu te mehanička svojstva. Mogu biti organskog ili anorganskog podrijetla te mogu biti obojene ili neobojene. Pigmenti mogu biti dekorativni (za pokrivne premaze), antikorozijski ili kombinirati obje funkcije. S obzirom na mehanizam zaštitnog djelovanja, postoje aktivni (temeljni premaz) i inertni (u svim premazima) zaštitni pigmenti. Aktivni pigmenti štite inhibicijom korozije, pasivacijom površine, katodnom zaštitom metalne podloge te neutralizacijom kiselih tvari iz okoline, dok se inertni pigmenti oslanjaju na barijerni učinak [6].

Bijeli pigmenti koriste se kako bi premazima pružili neprozirnost i svojstvo raspršivanja svjetlosti. U ovu grupu spadaju titanov (IV) oksid (TiO_2), bazični olovni karbonat (PbCO_3), cinkov (II) oksid (ZnO), cinkov (II) sulfid (ZnS) i litopon ($\text{BaSO}_4 + \text{ZnS}$). TiO_2 se pojavljuje u dvije kristalne modifikacije, rutil i anatas, a njegovim otkrićem značajno je smanjena potrošnja ostalih bijelih pigmenta. To se dogodilo zbog visokog indeksa loma (2,5 za anatas i 2,8 za rutil), dok se indeks loma ostalih bijelih pigmenta kreće od 1,94 do 2,37. Veća razlika u indeksu loma između pigmenta i medija u kojem je dispergirana rezultira većim efektom pokrivenosti. Nedostatak TiO_2 pigmenta je sklonost kredanju, stvaranju labavih pigmentnih čestica u premazu izloženom vanjskim utjecajima zbog erozije veziva fotodegradacijom [6].

Pigmenti željezova oksida (prirodni i sintetski) su inertni pigmenti koji blokiraju difuziju tvari kroz pore premaza i odlikuju se izvanrednom otpornošću. Od prirodnih željezovih oksida u primjeni su crveni (hematit, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), žuti (goetit, FeO(OH)), smeđi (magemit, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) i crni (magnetit, Fe_3O_4) pigmenti. Crveni željezni oksid koristi se u uljima, lakovima, alkidnim premazima te u epoksidnim shopprimerima za željezo i čelik. Sintetski proizvedeni transparentni željezno-oksidni pigmenti primjenjuju se u glazurama i metalik autolakovima.

Pigmenti željezova oksida laminarne strukture nazivaju se MIOX pigmentima (eng. Micaceous Iron Oxide) [6].

Olovne i kromatne pigmente često se koristilo kao inhibitorne pigmente koji pasiviraju metalnu površinu, ali se danas izbjegavaju zbog toksičnosti. Premazi koji sadržavaju takve pigmente moraju se posebno označiti [6].

Metalni cink koristi se zbog galvanskog djelovanja primarno u temeljnim premazima za željezo. Podloga mora biti očišćena mlazom abraziva kako bi se ostvario što bolji kontakt između metala podloge i cinka. Cinkom bogati premazi sadrže 92-95% cinka u vezivu [6].

Aluminijski listići su inertni pigmenti koji, zbog svog oblika i orijentacije paralelne s površinom premaza, stvaraju prepreku za tvari koje difundiraju kroz pore premaza prema metalnoj površini. Premazi s aluminijskim listićima imaju široku primjenu, uključujući industrijsku i morsku atmosferu. Aluminijski pigmenti dolaze u obliku paste [6].

Listići nehrđajućeg čelika su inertni pigmenti s dobrom kemijskom i toplinskom otpornošću, koji sprječavaju difuziju kroz pore premaza. Koriste se u premazima za brodske spremnike u kojima se prevoze jestiva ulja, za dalekovodne stupove u vrlo agresivnim sredinama, u nuklearnim elektranama i za ispušne sustave sportskih automobila [6].

Čađa zauzima posebno mjesto među pigmentima i punilima zbog svog kemijskog sastava (ugljik, C) i koloidne strukture. Apsorbira UV-zračenje i vidljivi dio spektra te je najstabilniji pigment u vanjskim uvjetima s većinom veziva. Proizvodi se postupkom djelomičnog izgaranja ili cijepanja zemnog ulja ili prirodnog plina. Ovisno o procesu proizvodnje, razlikuje se u veličini čestica i intenzitetu crne boje. Najsitnije čestice veličine 5-15 nm daju najintenzivniju boju, dok krupnije čestice veličine do 0,5 μm daju manji intenzitet crne boje pa se primjenjuju za sive nijanse [6].

Azo pigmenti su najzastupljenija grupa organskih pigmenata (80% svih proizvedenih pigmenata) jer omogućuju širok spektar jeftinih "živih" boja prihvatljivih svojstava. Karakteristična im je azo skupina (-N=N-).

U ovu grupu spadaju žuti, narančasti i crveni pigmenti, s velikim brojem međunijansi. Stabilnost na vanjske uvjete je dobra u punim tonovima, ali lošija u pastelnim bojama [6].

Ftalocijanin pigmenti karakteriziraju se odličnom svjetlostalnošću, intenzitetom, kemijskom otpornošću, toplinskom stabilnošću i izuzetno visokom moći bojenja. Ograničeni su na plavi i zeleni dio vidljivoga spektra, a glavni pigment u toj grupi je bakrov ftalocijanin. Obično se kombiniraju s drugim pigmentima, osobito s TiO_2 i žutim pigmentima, kako bi se dobile jake plave i zelene nijanse [6].

Kinakridon pigmenti primjenjuju se u visokokvalitetnim premazima. Njihova važnija svojstva su postojanost na otapala završnih premaza, tzv. nekrvarenje (engl. non-bleeding), toplinska i kemijska otpornost te svjetlostalnost. Na tržištu se nalaze kao narančasti, crveni, kestenjasti i ljubičasti pigmenti [6].

2.2.3. Punila

Punila su slabo obojene ili bijele organske tvari netopljive u primjerenom mediju. Dodaju se u premaz kako bi poboljšala mehanička svojstva, svojstva tečenja i mazivost, za promjenu sjaja i poboljšanja barijernih svojstva filma, odnosno zbog otpornosti filma na difuziju vode i agresivnih plinova. Dobivaju se iz prirodnih minerala ili sintetskim putem taloženjem iz vodenih otopina. Prema kemijskom sastavu mogu biti sulfati, karbonati, oksidi i silikati [6].

2.2.4. Aditivi

Aditivi su tvari koje, unatoč malom udjelu u premazu, imaju značajan utjecaj na njegova svojstva. Dodaju se kako bi se spriječili nedostaci u premazima (sedimentacija, pjenjenje, loše razlijevanje) ili kako bi se postigla određena mehanička svojstva (vatrousparenje, klizavost, stabilnost na svjetlu) koja bi se inače teško postigla. Pri njihovom dodavanju treba paziti na koncentraciju kako bi izbjegli neželjene nuspojave.

Prema nedostatku na kojeg djeluju, možemo ih podijeliti na:

- disperzante i okvašivače
- reološke aditive
- aditive protiv pjenjenja
- aditive za poboljšanje izgleda površine
- katalizatore i sušila
- konzervanse
- svjetlosne stabilizatore
- inhibitore korozije

Disperzanti i okvašivači imaju ulogu dispergirati pigmente i punila u tekućoj smjesi otapala i veziva. Omogućuju lakše kvašenje i bolje dispergiranje, a kasnije i stabilniju disperziju. Jedan od najpoznatijih predstavnika je soja-lecitin, koji je ekološki prihvatljiv i jestiv i zbog toga nalazi primjenu u prehrambenoj industriji. Rabi se u bojama koje nisu toliko zahtjevne.

Katalizatori su aditivi za ubrzavanje reakcije umrežavanja. Najčešće su to organski peroksidi. Sušila (sikativi) kataliziraju oksidativnu polimerizaciju.

Sredstva protiv koženja su aditivi koji se dodaju u boje koje se suše oksidiranjem kako bi spriječili sušenje na površini već u samoj ambalaži.

Aditivi za otpjenjivanje i odzračivanje koriste se pri proizvodnji i miješanju kako bi se spriječilo stvaranje pjene i ugradnja zraka u smjesu.

Aditivi za regulaciju površine su sredstva na bazi silikona korištena za povećanje glatkoće i poboljšanje općeg izgleda površine [6].

2.3. Vrste polimernih veziva u organskim prevlakama

Mnoge nehlapive organske tvari, primjerice smole ili viskozne tekućine, koriste se kao veziva za boje i lakove. Za postizanje željenih svojstva premaza, često se u premaznom sredstvu kombiniraju različita veziva. Vezivo premaznog sredstva bitno se razlikuje od tvari koja čini opnu prevlake ako ona nastaje kemijskim otvrdnjavanjem. Premazi se mogu podijeliti na više načina, ali u praksi je najčešća podjela premaza na osnovi vrste vezivnog sredstva. Prema toj podjeli, neke od najvažnijih skupine premaza su na osnovi [6,8]:

- Sušivih ulja
- Alkidnih smola
- Nezasićenih poliesterskih smola
- Epoksidnih smola
- Poliuretanskih smola
- Vinilnih smola
- Akrilata
- Politetraflouretilena (PTFE)
- Fenoplasta i aminoplasta
- Silikona
- Gumenih veziva na osnovi kaučuka

Sušiva ulja su najstarija veziva. Po kemijskom sastavu su esteri glicerola i karboksilnih kiselina, a dobivaju se iz sjemenki lana i nekih vrsta tropskog drveta (npr. tungovo drvo). Suše se otvrdnjavanjem, odnosno polimerizacijom djelovanjem kisika iz zraka. Za deblje slojeve do sušenje može trajati i nekoliko dana, pa se ubrzava dodatkom katalizatora (sikativa) -soli Co, Mn, Pb itd. s radikalima organskih kiselina, tzv. naftenatima. Dodatkom katalizatora ovakvi se premazi obično osuše na zraku za 24h. Primjenjuju se na metalnim i drvenim površinama, žilavi su i postojani čak i u nestabilnoj atmosferi (nagle promjene vlage i temperature), ali su mekani, nisu otporni na visoke temperature i nisu postojani u lužnatim otopinama i organskim otapalima. Poboljšana svojstva dobivaju se u kombinaciji s prirodnim ili umjetnim smolama (uljno-smolni premazi) [6].

Nezasićene poliesterske smole dobivaju se sintezom nezasićenih dvoprotonskih kiselina (npr. maleinska) s dvovalentnim alkoholima (npr. etilenglikol) uz pomoć stirena kao umrežavala. Umrežavaju u čvrste prevlake katalitički ili grijanjem. Suše se uz dodatak parafinskog voska na zraku ili uz pomoć UV svjetla ili aaminskih katalizatora. Vosak se akumulira na površini filma i stvara sloj koji sprječava kontakt s kisikom iz atmosfere i smanjuje hlapljenje stirena, smanjujući negativan utjecaj na okoliš. Zadržavaju postojanost u vodi, atmosferi, brojnim otapalima i slabo kiselim i slabo lužnatim otopinama. Mogu se upotrebljavati do temperature od 120 °C i ne mijenjaju boju prilikom izloženosti sunčevoj svjetlosti. Koriste se u lakovima za namještaj i u visokokvalitetnim kitovima za zaštitu kopnenih i morskih vozila te sanitarne keramike [6,9].

Alkidne smole su poliesteri viševalentnih alkohola (npr. glicerol) i dvovalentnih karboksilnih kiselina (npr. maleinska). Nisu sušivi na zraku i nakon isparavanja ih treba peći pri 120 do 200 °C kako bi kemijski otvrdnuli. Čiste alkidne smole daju tvrde i glatke prevlake postojane do 120 °C u slatkoj vodi i atmosferi. Dovoljan dodatak uljnog firnisa čini alkidne premaze sušivima na zraku, a dodatak masnih ulja čini ih mekšima i otpornijima na savijanje i udarce. Osim polusušivim i nesušivim uljima (npr. laneno, sojino, kokosovo), ponekad se modificiraju monomerima (npr. stirenom i metakrilnom kiselinom), koji sudjeluju u otvrdnjavanju premaza, melaminskim i karbamidnim smolama (aminoplasti), fenoplastima, epoksidnim smolama, poliuretanima (izocijanatne smole), celuloznim nitratima (nitroceluloza), kolofonijem (abietinska kiselina) i silikonima. Modifikacija epoksidnim smolama, poliuretanima i akrilatima povećava postojanost u blago kiselim i lužnatim otopinama, dok modifikacija fenoplastima i silikonima povećava otpornost na visoke temperature. Kombinacijom alkida s određenim vezivima postiže se veća tvrdoća, otpornost na abraziju, sjaj i trajnost premaza na otvorenim prostorima [6].

Poliuretanske smole su smole s -NH-COO- skupinama u makromolekulama, nastale reakcijama između organskih spojeva s izocijanatnim radikalima -N=C=O i viševalentnih fenola, alkohola i drugih spojeva s -OH skupinama. Premazi na bazi poliuretana mogu biti jednokomponentni ili dvokomponentni. Jednokomponentni premazi otvrdnjuju djelovanjem vlage iz zraka, pečenjem na temperaturi višoj od 85 °C ili su modificirani sušivim uljima, alkidima ili katranskom smolom. Najkvalitetnije prevlake daju dvokomponentni premazi od izocijanatnog

i poliesterskog (ili polieterskog) dijela koji reaktivno otvrdnjuju u premaze s lijepim izgledom, postojanom nijansom i sjajem, otpornima na abraziju i temperature do 170 °C [6].

Vinilne smole su termoplastični polimeri temeljeni na supstituiranom etilenu, tj. ugljikovodiku s dva ugljikova atoma spojena dvostrukom vezom. Često se modificiraju dodavanjem nezasićenih poliestera, alkida, akrilata i fenoplasta za prilagodbu svojstava premaza. Sušenje premaza s čistim vinilnim vezivima provodi se isparavanjem otapala. Otporne su do 70 °C, postojane u atmosferi, vodi te kiselim i lužnatim otopinama [6].

Akrilatna veziva mogu biti termoplastična ili duromerna i temelje se na polimerima akrilne kiseline i njezinih derivata. Premazi s termoplastičnim akrilatima otvrdnjuju isparavanjem otapala, imaju dobra mehanička svojstva i otpornost na UV svjetlo, ali nisu otporni na temperature iznad 70 °C. Duromerni slojevi su tvrdi, ali manje postojani u kiselim i lužnatim otopinama. Akrilati dobro prijanjaju na metale poput cinka i aluminija [6].

Fenoplasti i aminoplasti daju duromerna veziva koja se često modificiraju kolofonijem, sušivim uljima, vinilnim i akrilatnim smolama te alkidima i epoksidima zbog poboljšanja svojstava. Fenoplasti daju tvrđe premaze, otporne na mehaničko trošenje i visoke temperature (do 300 °C), nezapaljive su i postojane u atmosferi, vodi te neoksidativnim kiselinama i lužinama, ali tamne na svjetlu. Aminoplasti su povoljniji po tim svojstvima [6].

Silikonske smole temelje se na stabilnoj anorganskoj vezi (Si-O-Si) s organskim radikalom (metil ili fenil) vezanim na osnovni lanac preko Si-C veze. Ova struktura daje silikonskim vezivima vodoodbojnost, trajnost i paropropusnost. Otporne su na atmosferske uvjete i Sunčevo svjetlo, dobro prijanjaju na metale i građevinske materijale te imaju izvrsnu toplinsku stabilnost, što ih čini nezamjenjivima u termootpornim premazima, poput zaštite dimnjaka koji podnose temperature do 600 °C [6].

Klorkaučuk se proizvodi od prirodnog ili sintetskog kaučuka koji degradira do spojeva niske molekulske mase, otapa se u ugljikovu tetrakloridu i reagira s klorom, stvarajući dvostruke veze. Konačni proizvod sadrži 65-68% klora. Koristi se uglavnom u zrakosušivim premazima,

ali je prihvatljiv i u premazima koji suše na temperaturama do 120 °C, pri čemu na 135 °C pokazuje znatan raspad. Premazi na bazi klorkaučuka su otporni na jake i slabe kiseline, lužine, vodene otopine soli, te mineralna ulja, ali mekšaju pod utjecajem biljnih i životinjskih ulja. Zbog niske vodopropusnosti i svojstva barijere, koriste se u teškim uvjetima. Najčešće se primjenjuju u graditeljstvu, za horizontalnu signalizaciju, brodske boje i u kemijskoj industriji [6].

Bitumeni i katranske smole potječu iz nafte (bitumeni) i ugljenog katrana (katranske smole). Suše se isparavanjem otapala, čvrsto prijanjaju na metale i postojani su u vodi, tlu te slabo kiselim i slabo lužnatim otopinama. Njihov nedostatak je uski temperaturni raspon primjene od -10 °C do 40 °C; pri niskim temperaturama postaju krhki, a pri višim meki i ljepljivi. Nepostojani su u organskim otapalima i zbog crne ili tamnosmeđe boje nisu prikladni za svjetlije premaze. Zbog niske cijene koriste se za zaštitu podova, krovova i silosa [6].

2.4. Mehanizmi sušenja premaza

Nakon što se premaz nanese, slijedi proces sušenja. Osnovna je podjela mehanizama sušenja na fizikalno sušenje i kemijsko sušenje (otvrdnjavanje) [6].

2.4.1. Fizikalno sušenje

Kod ovog mehanizma sušenja filmovi se formiraju hlapljenjem otapala. Budući da je hlapljenje otapala fizikalna pojava, ovakvi su premazi fizikalno sušeni. Sušenje se odvija u tri faze [6]:

- 1. faza - brzo hlapljenje otapala s površine; povećavanje koncentracije polimera, smanjenje aktivne površine isparavanja
- 2. faza – hlapljenje otapala difuzijom kroz slojeve koncentrirane polimerne otopine; daljnje povećanje koncentracije polimera i nepokretnost prisutnih makromolekula
- 3. faza: hlapljenje preostalog otapala u filmu

Jako je bitan izbor otapala, budući da isključivo njegovim isparavanjem nastaje film. Ovim mehanizmom sušenja mogu se sušiti boje na bazi vode i otapala, kao i visokomolekulski termoplastični polimeri poput nitroceluloze, klorkaučuka, termoplastičnih akrilnih smola, vinilnih smola i bitumena [6].

2.4.2. Kemijsko sušenje (otvrdnjavanje)

Kemijsko sušenje je pojam koji obuhvaća oksidacijsko, dvokomponentno i sušenje s drugim polimerizirajućim reakcijama [6].

U oksidacijskom sušenju film nastaje isparavanjem otapala i reakcijom veziva s kisikom, stvarajući konačni film. Vrijeme sušenja ovisno je o temperaturi, pa se često koriste katalizatori za brže stvaranje filma na nižim temperaturama. Ovim načinom suše se uljna i modificirana uljna veziva, alkidi, uretan-alkidi i epoksi-esteri [6].

Dvokomponentnim sušenjem suše se premazi sastavljeni od baze i otvrdnjivača. Film nastaje hlapljenjem otapala i kemijskom reakcijom između veziva i otvrdnjivača. Baza i otvrdnjivač se zamiješaju neposredno prije nanošenja. Ovim načinom suše se epoksidi, epoksi-vinili, epoksi-akrili, PUR poliesteri, PUR akrilne i epoksi smole i PUR polieteri [6].

Druge polimerizirajuće reakcije obuhvaćaju reakciju veziva s vlagom u zraku (etil cinksilikat), reakcija s CO₂ u zraku (alkalni cinksilikat) i polimerizacija pri povišenim temperaturama u trajanju od nekoliko sati (silikon) [6].

2.4.3. Ubrzano sušenje premaza infracrvenim (IC) zračenjem

Infracrveno (IC, od eng. *Infra red*, IR) zračenje obuhvaća dio elektromagnetskog spektra između vidljive svjetlosti i mikrovalova. Valne duljine nalaze se u rasponu od 780 nm do 1 mm. Dio spektra koji ovo zračenje obuhvaća dijeli se na IR-A (780 nm-1,4 μm), IR-B (1,4-3 μm) i IR-C (3 μm-1 mm) zračenje [48]. Za infracrveno sušenje premaza upotrebljava se spektar valnih duljina od 1 do 15 μm. Zračenje kraćih valnih duljina od 1 do 3 μm karakterizira i jarka svjetlost koju odašilje emiter. Većinu energije apsorbira podloga i zbog toga se upotrebljava za sušenje dijelova kompleksnijih oblika, gdje nije moguće izravno izložiti svaki dio površine emiteru zračenja. Zračenje srednjih valnih duljina od 3 do 8, odnosno 10 μm koristi se najčešće, budući da premaz izravno apsorbira energiju zračenja. Zračenje iz ovog dijela spektra potiče reakcije umrežavanja zajedno s generiranom toplinom. Pri većim valnim duljinama do 15 μm premaz apsorbira mali dio energije zračenja, dok se veći dio troši na zagrijavanje okolnog zraka. Budući da je energija apsorbirana samo u gornjem sloju premaza, može doći do defekata u sušenju, primjerice stvaranja kože.

U sušenju premaza najčešće se koristi zračenje srednje i kratke valne duljine, ovisno o zahtjevima postupka [49].

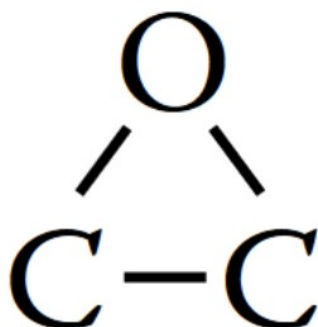
Emiteri IC zračenja mogu biti električni ili plinski. Električni emiteri sastoje se od reflektora i žarulje. Reflektori se koriste kako bi se fokusirala energija zračenja. Oplata komore za sušenje također može biti korištena kao sekundarni reflektor. Žarulja sadrži žarnu nit obavijenu kvarcnim staklom. Volframove žarne niti koriste se za kratke, a nikromove za srednje valne duljine zračenja. Plinski emiteri koriste propan, metan ili mješavinu propana i butana koji izgaraju i zagrijavaju keramičku ploču koja emitira IC zračenje. Postoje izvedbe sustava gdje gorivo sagorijeva bez plamena (eng. *flameless systems*) koji katalitički oksidiraju gorivo. Mogu emitirati zračenje srednje i velike valne duljine, često šireg spektra nego kod električnih IC emitera. Plinski IC emiteri često se koriste zajedno s tradicionalnim konvekcijskim grijalicama kako bi ubrzali sušenje premaza [49,50].

3. EPOKSIDNI PREMAZI

Epoksidni premaz je tip epoksidne smole dizajniran da pruži najvišu razinu izvedbe premaza. Epoksidna smola se dobiva kombinacijom reaktivnog polimera koji sadrži epoksidnu skupinu ($\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$) i otvrdnjivač, koji otvrdnjuje s epoksidnom smolom preko epoksidne ili hidroksilne ($-\text{OH}$) skupine. Nakon reakcije nastaje čvrsti film nalik plastici, otporan na vodu i mnoge kemikalije. Karakterizira ih kratko vrijeme sušenja, niska hlapljivost i dobra otpornost na abrazivno trošenje. Ovi premazi najčešće su dvokomponentni, a komponente se prodaju odvojeno i miješaju u pravilnim omjerima netom prije nanošenja. Dužina trajanja procesa polimerizacije i otvrdnjavanja ovisna je o nekoliko čimbenika: vrsti polimera u epoksidnoj smoli i otvrdnjivača, temperaturi okoline, relativnoj vlažnosti zraka i debljini sloja. Na temelju epoksidnih smola proizvode se jednokomponentni premazi koji se peku (s čistim epoksidnim ili epoksidno-fenolnim vezivima) i dvokomponentni premazi koji otvrdnjavaju katalitički ili pečenjem [6,10,11].

3.1. Epoksidi

Epoksid kao pojam se odnosi na termoreaktivne polimere nastale reakcijom epoksidne (oksidanske, glicidilne) skupine. Struktura u obliku troatomnog prstena, prikazanog na slici 2. , osigurava mjesto za umrežavanje s proton-donorima, najčešće aminima ili poliamidima [12].



Slika 2. Prikaz epoksidne skupine [12]

Zbog iznimne čvrstoće, kemijske otpornosti i vrlo dobrog prijanjanja na podlogu zauzimaju istaknuto mjesto među antikorozivnim premazima.

Odlikuju se sljedećim svojstvima:

- vrlo dobra mehanička svojstva
- izvrsna otpornost na razne kemikalije i vodu
- postojanost u kiselim i lužnatim sredinama
- sklonost degradaciji zbog djelovanja UV zračenja

Degradacija zbog djelovanja UV zračenja jedna je od glavnih negativnih karakteristika epoksidnih premaza. UV zračenje ima dovoljno energije za razaranje određenih veza u polimernoj strukturi veziva. Na početku je zahvaćen samo površinski sloj koji sadrži isključivo vezivo i rezultat degradacije je gubitak sjaja. Kako degradira sve deblji sloj premaza, dolazi do degradacije dijela premaza u kojemu su prisutni i pigmenti. Degradacijom veziva isti se oslobađaju i, zajedno s ostacima veziva, kontinuirano stvaraju fini prah koji podsjeća na kredu, od čega dolazi naziv kredanje. Tijekom vremena kredanje postaje problem, budući da se stanjuje sloj premaza. Kako bi ga spriječili, epoksidni sloj se prekriva premazom s vezivom otpornim na UV zračenje. Najčešće je to premaz na bazi poliuretana zbog strukture slične epoksidima. Epoksidi dolaze u različitim oblicima, ovisno o tome s kakvim otvrdnjivačem (karboksilnim, hidroksilnim, fenolnim ili aminskim) reagira smola [12].

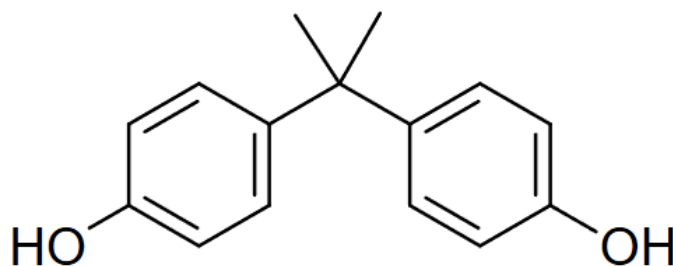
Ističu se tri najvažnije vrste epoksidnih smola [6]:

- Bisfenol A
- bisfenol-F
- novolac

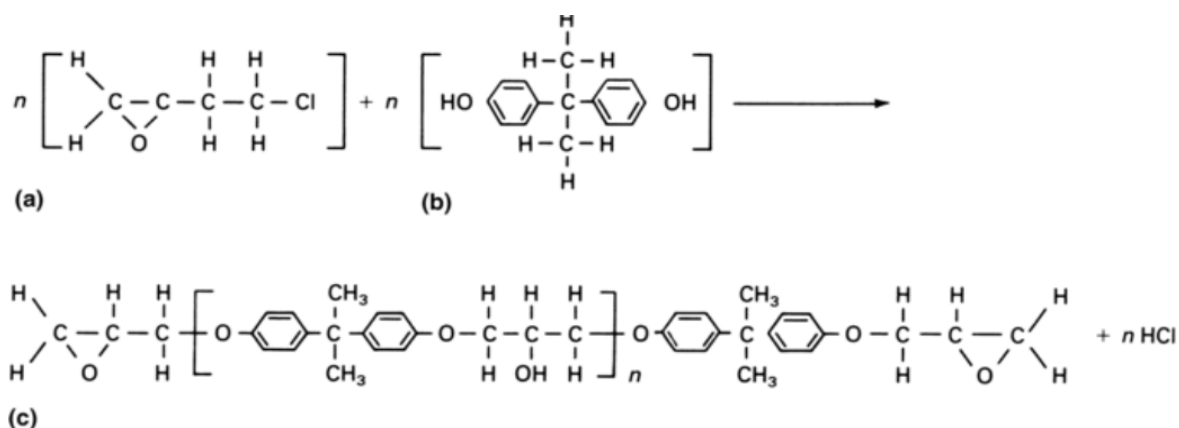
Bisfenol A smola se najčešće primjenjuje u industriji, ali se u zadnje vrijeme koristi sve manje, budući da bisfenol-F i novolac smole zbog svoje manje molekulske mase, omogućavajući veću fleksibilnost u formuliranju prevlaka u skladu s propisima o graničnim vrijednostima hlapljivih organskih spojeva (HOS). Pravilno umrežene bisfenol-F i novolac smole su otpornije na vlagu i kemikalije, kao i veće toplinske postojanosti od bisfenol A smola [6].

3.1.1. Bisfenol-A

Ove vrsta smole dobiva se kao produkt dvije reakcije. Prvom reakcijom između fenola i acetona nastaje bisfenol acetona, prikazan na slici 3. Njegovom reakcijom s epiklorhidrinom nastaje diglicidil-eter bisfenol-A smole, prikazano na slici 4.



Slika 3. Struktura molekule bisfenol actona [13]

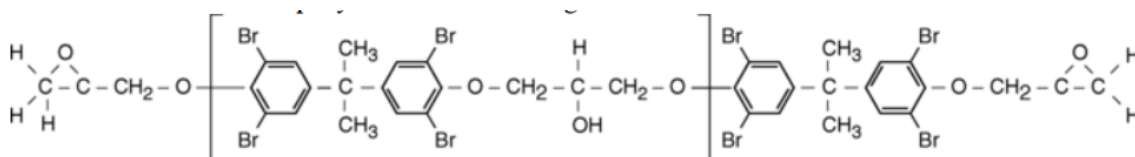


Slika 4. Reakcija nastajanja diglicidil-estera bisfenol-A smole [14]

Kada ponavljajuća jedinica n iznosi jedan ili manje, smola je tekućina viskoznosti slične medu. Ovi tekući epoksidi se koriste za epokside s visokim udjelom čvrste tvari, koji otvrdnjavaju na sobnoj temperaturi. Kada se prosječna molekulska masa smole poveća povećanjem n na približno 2, smola prelazi u kruto agregatno stanje i mora se otopiti odgovarajućim razrjeđivačima kako bi se mogla koristiti kao materijal za oblaganje. Epoksidne smole s n od približno 2 i molekulskom masom u rasponu 800 do 1000 koriste se za oblikovanje epoksida široke primjene u industrijskom održavanju i premazima za brodove [14].

Bisfenol-A epoksidi već dugo se koriste za proizvodnju premaza koji pružaju dugotrajnu zaštitu čelika i betona u industrijskom i morskom okruženju. Imaju vrlo dobru otpornost na vodu i kemikalije, čvrsti su i otporni na abraziju, nagle promjene temperature i udarna opterećenja. Međutim, budući da je smola u krutom stanju, mora se otopiti u otapalima kako bi bila prikladna za upotrebu kao boja ili premaz. Zbog toga se sve više koriste tekuće bisfenol-F i novolak smole koje imaju manju molekulsku masu [14].

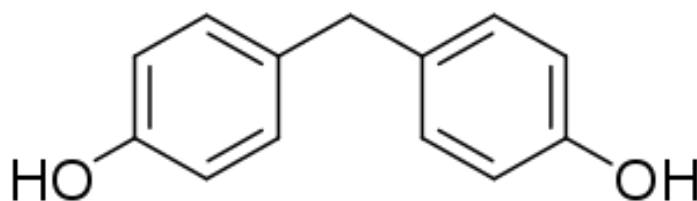
U primjenama gdje se od premaza očekuje vatrootpornost, bisfenol-A smole mogu biti modificirane dodatkom broma. Kada se plamen dovoljno približi premazu, on vezivo degradira i ispušta brom u plinovitom stanju, koji je teži od zraka i ne podržava gorenje. Struktura modificirane smole prikazana je na slici 5.



Slika 5. Struktura bromirane bisfenol-A smole [14]

3.1.2. Bisfenol-F

Ova smola ima približno 66% nižu molekularnu masu od smole bisfenol-A. Razlika između ova dva tipa smola je u reaktantima: proces započinje reakcijom fenola i formaldehida (umjesto acetona), zatim međuprodukt reagira s epiklorhidrinom i nastaje bisfenol-F smola, prikazana na slici 6.



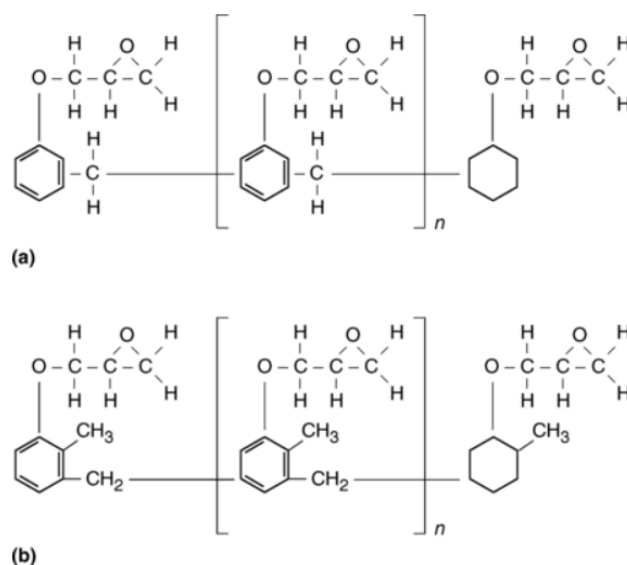
Slika 6. Struktura molekule bisfenol-F smole [15]

Pružaju bolju toplinsku otpornost i otpornost na kemikalije, ali su manje žilave i fleksibilne u odnosu na bisfenol A smole. Kombinacija povoljnih svojstava, manje molekulske mase (nije potrebno otapalo kako bi postale tekuće) i veća ekološka prihvatljivost povećali su njihovu upotrebu. Ako je potrebno postići epoksid s visokim udjelom čvrste tvari ili potpuno čvrst epoksid, to je moguće u reakcijom bisfenol-F smole s aromatskim aminima i njihovim aduktima [14].

3.1.3. Novolac

Novolac smole su modificirane bisfenol-F smole nastale uz suvišak fenola. bisfenol-F je najjednostavnija novolac smola i ostale novolac smole imaju znatno veću viskoznost. Isto tako, funkcionalnost u odnosu na bisfenol-F im je također veća zbog veće gustoće umrežavanja, što znači bolju toplinsku otpornost i otpornost na kemikalije. Slika prikazuje strukture dviju novolac smola [14].

Epoksi fenol novolac smole (slika 7. (a)) su vrlo viskozne tekućine i polučvrsti materijali, dok su epoksi krezol novolac smole (slika 7. (b)) čvrste tvari najčešće korištene u praškastim premazima. Ove epoksidne smole imaju veću epoksidnu funkcionalnost u usporedbi s bisfenol-A i bisfenol-F smolama. Zbog visoke gustoće umreženih veza izuzetno su otporne na toplinu, kemikalije, otapala i vlagu. Često se koriste gdje se traži otpornost na otapala i mineralne kiseline pri povišenim temperaturama. Posebno su formulirane za upotrebu u cijevima za vađenje nafte iz dubokih bušotina, gdje su izložene visokim temperaturama, kiselinama i lužinama, te velikom abrazivnom trošenju. Međutim, zbog veće gustoće umreženih veza, potrebno je pažljivo odabrati odgovarajući otvrdnjivač kako bi se izbjegla krhkost i pucanje premaza [14].



Slika 7. Strukture fenol novolac (a) i krezol novolac (b) smola [14]

3.2. Otvrđivači

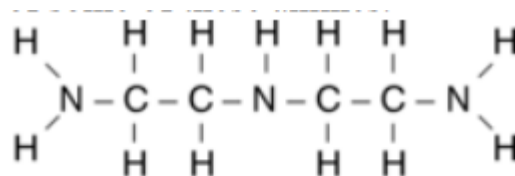
Ove molekule čine drugi dio dvokomponentnog epoksidnog sustava premaza. Kada se pomiješaju s epoksidnom smolom, stvaraju kemijsku vezu koja povećava molekulsku masu premaza. Reakcija umrežavanja je kopolimerizacija i se odvija prvenstveno kroz epoksidne skupine na krajevima ili hidroksilne skupine u sredini molekule smole. Sredstvo za otvrđivanje je obično amin ili poliamid, s umrežavanjem izvedenim kroz aktivne vodike vezane uz dušik na aminu. Najčešća sredstva za otvrđivanje su poliamini, adukti amina i poliamidi [14].

3.2.1. Poliamini

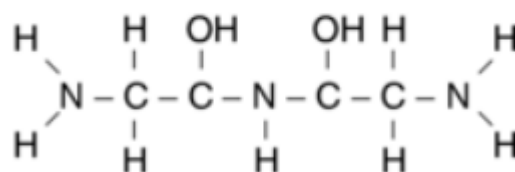
Poliamini imaju relativno nisku molekulsku masu u odnosu na epoksidnu smolu. Kada reagiraju, dovode do čvrstog umrežavanja i visoke kemijske otpornosti i otpornosti na vlagu. Međutim, tijekom reakcije umrežavanja, svaki nereagirani amin može biti istisnut iz umrežanog filma na površinu, dovodeći doaminskog cvata, mutnog bijelog sloja na površini premaza. Aaminski cvat nastaje reakcijom amina s ugljičnim dioksidom u zraku, formirajući amin karbonat.

Ako se nalazi na završnom sloju, cvat nije štetan i može se ostaviti na površini. Međutim, dobro je praksa isprati ili obrisati ga s površine prije nanošenja sljedećeg epoksidnog sloja, posebno za primjene premaza na uronjenim konstrukcijama. Kako bi se smanjilo stvaranjeaminskog cvata, mnogi proizvođači specificiraju indukcijsko razdoblje od 15 do 30 minuta nakon miješanja i prije nanošenja. To omogućuje da reakcija započne i da se inicijalno umrežavanje dogodi prije nego se boja nanese. Neki od amina djelomično se umrežavaju s molekulama epoksidne smole, povećavajući njihovu veličinu i smanjujući sklonost migraciji na površinu i formiranjuaminskog cvata [14].

Alifatski amini imaju visoku reaktivnost i stoga brzo očvršćuju na sobnoj temperaturi. Niska molekularne mase rezultira vrlo dobro umreženim premazom visoke funkcionalnosti. Međutim, fleksibilnost je ograničena i potencijalno nepotpunom kemijskom reakcijom s epoksidnom smolom zbog manje molekulske mase. Primjeri alifatskih amina su dietilen triamin, prikazan na slici 8. pod a) (pod b) je prikazan hidroksietil dietilen triamin), etilen diamin i trietilen tetramin. Alifatski amini veće molekulske mase su heksametilen diamin i trimetil heksametilen diamin. Pružaju veću fleksibilnost zbog veće udaljenosti između diaminskih reaktanata na oba kraja molekule [14].



(a)



(b)

Slika 8. Struktura dietilen triamina pod a) i hidroksil dietilen triamina pod b)

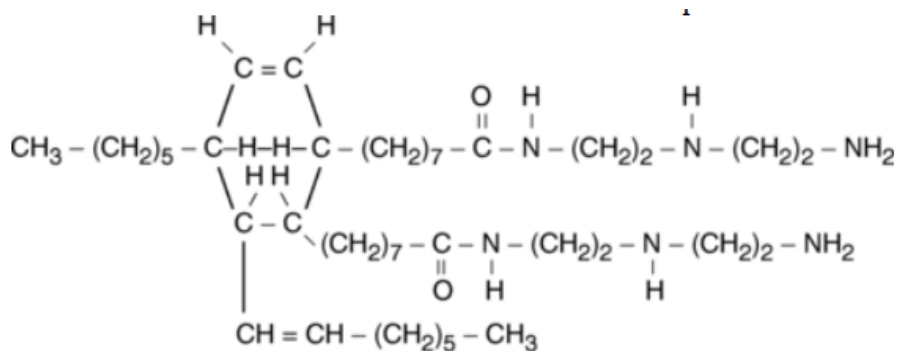
3.2.2. *Adukti amina*

Budući da mala molekulska masa reaktanta, odnosno poliamina, predstavlja problem, mnogi proizvođači premaza isporučuju amin kao predreagirani adukt amina. U ovom slučaju, epoksidni pigment i otapala se pakiraju kao i prije u jednom spremniku, ali višak amina predreagira s dijelom epoksidne smole kako bi se povećala njegova molekulska masa. Predreagirani amin adukt se tada pakira u zasebnom spremniku, ponekad s dodatnim pigmentom i otapalom. Prilikom primjene, miješaju se sadržaji oba spremnika i provodi se završna reakcija umrežavanja. Rezultirajući nanoseni film nije tako čvrsto umrežen kao nepredreagirani amin i kemijska otpornost je nešto manja. Međutim mnogo je lakši za nanošenje i nije toliko ovisan o temeljitom miješanju reaktanata i vremenu indukcije [14].

3.2.3. *Poliamidi*

Poliamidna sredstva za otvrdnjavanje, prikazana na slici, su kondenzacijski produkti reakcije dimera masne kiseline i poliamina. Poliamidi i druga sredstva za otvrdnjavanje na bazi amina, nastaju dodavanjem aminske skupine (NH_2) u strukturu masne kiseline. Rezultat je poboljšana fleksibilnost i vlažnost podloge, bolje prijanjanje i izvanredna vodootpornost. Amino skupina na kraju omogućuje umrežavanje kao kod običnog amina, iako je molekula poliamida, prikazana na slici 9. mnogo veća.

Umreženi film ima poboljšanu fleksibilnost, poboljšan sjaj i manju viskoznost, izvrsnu otpornost na vodu i dobru kemijsku otpornost. Međutim, premazi očvrtnuti poliamidima imaju nešto manju otpornost na otapala i lužine nego premazi otvrdnuti aminima i aduktima amina. Posebno formulirani epoksidi očvrtnuti poliamidima imaju sposobnost istiskivanja vode s podloge. Mogu se nanijeti i otvrdnuti pod vodom kako bi se stvorili antikorozivni premazi [14].



Slika 9. Molekula poliamida [14]

Uz gore opisane, najčešće korištene otvrdnjivače, značajni su još i amino amini i ketimini. Amino amini se koriste kako bi se postigla niska viskoznost premaza, što je poželjno za premaze s malim udjelom hlapivih organskih spojeva. Najčešće se kombiniraju s epoksidima niske molekulske mase i koriste u premazima s visokim udjelom krutih tvari. Ketimini omogućuju primjenu epoksidne smole visoke molekulske mase, visokog udjela krutih tvari ili smole bez otapala standardnom opremom za prskanje. Viskoznije epoksidne smole, pomiješane s ketiminom male molekulske mase, mogu se nanositi na podlogu prskanjem. Reakcija se odvija tek kad se ketimin razgradi u prisutnosti vlage u atmosferi na poliamin i keton. Keton isparava iz filma, a amin reagira kako bi umrežio epoksidnu smolu nakon nanošenja. Ovi sustavi rezultiraju čvrsto umreženim premazom, ali zahtijevaju relativnu vlažnost veću od 50% i dovoljan protok zraka kako bi izložili ketimin vlazi i uklonili zaostali keton i druga otapala iz filma boje [14].

3.3. Svojstva i područja primjene epoksidnih premaza

Kemijska struktura epoksidnih premaza može se prilagoditi promjenom duljine lanaca i različitim funkcionalnim skupinama u smoli i sredstvu za otvrdnjavanje. Nakon umrežavanja epoksidne smole, nastali premaz je vrlo izdržljiv i prikladan za primjenu u mnogim zahtjevnim okolinama. Kao što je prethodno navedeno, odlikuju ih vrlo dobra mehanička svojstva, otpornost na kemikalije i vodu te postojanost u sredinama širokog raspona pH vrijednosti. Od nedostataka se ističu osjetljivost na UV zračenje (kredanje) i smanjena fleksibilnost nakon umrežavanja u nekim slučajevima. Kako bi se riješio problem UV stabilnosti, za konstrukcije izložene sunčevoj svjetlosti se na temeljni epoksidni premaz nanosi akrilni poliuretanski premaz kao zaštitni sloj. Istaknuta područja primjene uključuju zaštitne premaze na

cjevovodima, praškaste premaze, podne premaze, ljepila, polimere ojačane staklenim vlaknima i izolacijske materijale u elektroindustriji [11,14].

3.4. Vrste epoksidnih premaza

Epoksidne smole, najčešće bisfenol-A, -F i novalac smole, koriste se u širokom rasponu molekulskih masa u različitim premazima.

Općenito, povećanjem molekulske mase epoksidnih smola povećavaju se fleksibilnost, prijanjanje, vlaženje podloge, vijek trajanja, viskoznost i žilavost. U isto vrijeme, povećanjem molekulske mase smola smanjuje se gustoća umrežavanja, otpornost na otapala i kemijska otpornost. Kako bi se osigurala svojstva potrebna za određenu vrstu premaza, miješaju se smole različitih molekulskih masa. Broj mogućih reakcija je praktički beskonačan i rezultira velikom raznolikošću epoksidnih premaza. Epoksidni premazi obuhvaćaju iznimno širok raspon, od brtvila vrlo male viskoznosti (kako bi bolje prodrjeli u pukotine) do iznimno debelih epoksidnih premaza [12].

3.4.1. Epoksidni katran ugljen premazi

Ovi premazi nastaju miješanjem epoksidne smole i katrana ugljena, pakiranih u zajedničkoj ambalaži. Premaz se najčešće otvrdnjava pomoću amina, aminskog adukta ili poliamida. Katran ugljena ima ulogu punila i daje premazu otpornost na vlagu. Nastali film ima dobru žilavost, prijanjanje, otpornost na UV svjetlo i toplinsku stabilnost. Aminima otvrdnuti premazi imaju veću otpornost na kemikalije i vlagu, ali su lomljiviji i teže se nanose od premaza sušenih aminskim aduktima i poliamidima. Poliamidima sušeni premazi fleksibilniji su, lakše je im je nanijeti završni sloj i imaju širi raspon uvjeta u kojima se mogu nanositi [14]. Najčešće se primjenjuju u zaštiti metalnih i betonskih offshore konstrukcija, konstrukcija u rafinerijama i industrijskim okruženjima i cjevovoda. Primjenjuje se i na konstrukcijama u kanalizacijskom sustavu za kako bi se suzbila pojava mikroorganizama [16]. Zbog prisutnosti raznih karcinogenih policikličkih aromatskih ugljikovodika ovi premazi su zabranjeni u razvijenim zemljama [11].

3.4.2. Praškasti epoksidni premazi

Prašasti epoksidni premazi su premazi u kojima je epoksidna smola u krutom stanju u obliku praha prije nanošenja. Prije nanošenja se miješa s otvrdnjivačima, aditivima, pigmentima i punilima. Nanošenje se provodi pištoljem, pri čemu je prah nosi negativan naboj, a dio na koji se nanosi je uzemljen. Između suprotno elektrostatički nabijenog dijela i čestica premaza postoji privlačna sila i čestice ostaju na površini dijela. Nakon nanošenja, dio se stavlja u peć kako bi se praškasti premaz rastalio i kako bi se odvila reakcija umrežavanja. Nakon što se ohladi, premaz prijanja uz površinu [18]. Budući da nema otapala, proces emitira malo hlapivih organskih spojeva. Odsutnost otapala također omogućuje stvaranje debljih slojeva premaza bez stvaranja kapljičastih tragova (eng. *runs*) ili progiba, što znači minimalne razlike u izgledu vodoravnih i okomitih obloženih površina [19]. Pružaju izvrsnu antikoroziivnu zaštitu i otpornost na kemikalije gdje se ne očekuje dugotrajno izlaganje UV svjetlu ili atmosferskim uvjetima, poput ventila u zatvorenim prostorijama ili aparatima za gašenje požara, prikazanih na slici 10. [17].



Slika 10. Protupožarni aparati s epoksidnim praškastim premazom[20]

3.4.3. Epoksidni mastiks premazi

Ovi premazi visoke čvrstoće s visokim udjelom čvrste tvari (70-99 %) koriste se kada površina nije dobro pripremljena. Zbog toga se još nazivaju i „površinski tolerantni“ premazi, budući da pružaju zadovoljavajuću zaštitu na površinama koje su, primjerice, samo brušene ili kontaminirane uljem. Nakon sušenja formiraju uniformni, čvrsti sloj velike debljine koji ne prodire u ostale slojeve premaza. Svijetla nijansa omogućuje bolje uvjete bojanja i identifikaciju. Epoksidni mastiksi imaju raznoliku primjenu u proizvodnji premaza, smola i ljepila i drugih tvari koje se koriste u zaštiti protiv korozije. Mastiksi s listićavim aluminijskim pigmentima su popularni kao spot primeri ili kao temeljni premazi zbog vrlo dobre otpornosti na vlagu. Ako sadrže slaba otapala, mogu se nanositi preko starog premaza (nužno za spot primere). Koriste se na metalnim površinama različitih vozila i strojeva za zaštitu protiv korozije [12,21].

3.4.4. Epoksidna ljepila

Epoksidna ljepila su smjese smole i otvrdnjivača koja se koriste za pričvršćivanje ili spajanje različitih ili istih površina jakom i izdržljivom vezom otpornom na različite okolišne uvjete. Mogu se koristiti i kao punila: ulijevaju se u prazninu koju treba popuniti i nakon kemijskog očvršćivanja, odnosno umrežavanja, zadržava isti volumen. Dostupna su kao dvokomponentna, prikazana na slici 11., sa smolom i otvrdnjivačem u zasebnim spremnicima, i kao unaprijed pomiješana, jednokomponentna epoksidna ljepila, prikazana na slici 12.

Jednokomponentna epoksidna ljepila potrebno je zagrijati kako bi se aktivirao otvrdnjivač i počela reakcija umrežavanja. Dvokomponentna ljepila umrežavaju na sobnoj temperaturi nakon miješanja smole i otvrdnjivača.

Umrežavanje može trajati od nekoliko sati do nekoliko dana (ovisno o sastavu) i može se ubrzati zagrijavanjem. Ovakva ljepljiva imaju široko područje primjene i postoje posebne vrste za spajanje drva, metala, betona, polimera, keramike i drugih materijala. Jednokomponentna ljepljiva mogu izdržati maksimalna naprezanja σ u iznosu od 35 do 40 MPa, dok dvokomponentna mogu izdržati naprezanja malo iznad 30 MPa. Mnogi proizvođači objavljuju tablice tehničkih podataka za lakši izbor prikladnog ljepljiva [22].



Slika 11. Dvokomponentno ljepljivo [23]



Slika 12. Jednokomponentno ljepljivo [24]

3.4.5. Epoksidni podni premazi

Epoksidni podni premazi, prikazani na slici 13., su zaštitni premazi koji se nanose na betonsku podlogu, najčešće u industrijskim, skladišnim i drugim komercijalnim objektima. Dolaze kao dvokomponentni sustav smole i otvrdnjivača koji se miješaju i nanose na očišćenu, odmašćenu i pobrušenu betonsku podlogu. Nakon što se komponente pomiješaju, reakcija umrežavanja stvara tvrdi i čvrsti premaz koji je također otporan na razne kemikalije i dobro prijanja uz podlogu. Ovakvi podovi se često mogu vidjeti u skladištima, automehaničarskim radionicama i laboratorijima. Jedan od većih nedostataka, uz potrebu za temeljitom pripremom podloge, im je dugo vrijeme sušenja: potrebno je otprilike sedam dana kako bi se podni premaz potpuno osušio [25].



Slika 13. Epoksidni pod u skladištu [26]

3.4.6. Epoksidni premazi sa staklenim česticama

Epoksidni premazi sa staklenim česticama (glass flake epoxy coatings) kao punilom koriste se za zaštitu čelika u izuzetno agresivnim okruženjima. Originalno su bili ograničeni na primjenu na offshore konstrukcijama, ali danas se koriste i na ostalim konstrukcijama. Staklene čestice su velike i vrlo tanke. Formiraju gusto slagane slojeve s velikim stupnjem preklapanja. Ovo stvara vrlo učinkovitu barijeru protiv prodora vlage i kemikalija jer je put između internih staklenih čestica izuzetno dugačak. Čestice također mogu povećati otpornost na udarce i abraziju te mogu pomoći u ublažavanju unutarnjeg naprezanja u osušenom premazu [12].

Dodatne prednosti su mali udio hlapivih organskih tvari, lako nanošenje tanjih i debljih slojeva i kompatibilnost sa sustavima katodne zaštite. Dodatak staklenih čestica često smanjuje fleksibilnost premaza, ali pažljivim izborom debljine sloja u mnogim se slučajevima se može postići potrebna fleksibilnost [27]. Najčešće se koriste na offshore i ukopanim konstrukcijama te na mostovima i ostaloj cestovnoj infrastrukturi [28]. Slika 14. prikazuje cijev na koju je nanosena ova vrsta epoksidnog premaza.



Slika 14. Epoksidni premazom sa staklenim česticama nanosen na čeličnu cijev [29]

3.4.7. Epoksidi ojačani staklenim vlaknima

Epoksidi ojačani staklenim vlaknima (*eng. glass reinforced epoxies*) su kompozitni materijali. Matricu čini epoksidna smola, dok staklena vlakna pružaju ojačanje. Mehanička svojstva ovise o vrsti epoksidne smole i o vrsti, količini i orijentaciji vlakana (kutu namatanja). Ovi kompoziti se najčešće koriste kao alternativa ugljičnom čeliku u industrijskim cjevovodima zbog bolje otpornosti na koroziju, kemikalije, manje toplinske vodljivosti, dobrih mehaničkih svojstava i manje težine. Cijevima, brtvama, kućištima i spojevima izrađenih od ovog materijala se lakše rukuje i lakše se ugrađuju od čeličnih zbog manje mase. Bolje štite opremu od oštećenja nastalih u korozivnim okruženjima te pri visokim temperaturama i tlakovima. Najveći problem koji se javlja kod ovakvih materijala je starenje. Starenjem u agresivnim uvjetima značajno smanjuje savojnu čvrstoću, što može dovesti do mikropukotina i delaminacije. Takva oštećenja dovode do propuštanja, pogoršanja svojstava i potpunog otkazivanja materijala u krajnjem slučaju. Slika 15. prikazuje cijevi od epoksida ojačanog staklenim vlaknima. [30,31].



Slika 15. Epoksidne cijevi ojačane staklenim vlaknima [32]

4. METODE PRIPREME POVRŠINE I NANOŠENJA PREMAZA

4.1. Metode pripreme površine

Priprema površine obuhvaća čišćenje i kondicioniranje površine na koju se premaz nanosi kako bi čvrsto prijanjao. Čišćenje uklanja sva labava i rahla onečišćenja, poput masnih tvari, korozijskih produkata, valjaoničke okujine, prašine, čađe, koksnog praha i pepela. Kondicioniranjem se osigurava odgovarajuća kvaliteta površine, odnosno potrebna hrapavost. Kako bi postigli optimalni vijek trajanja premaza ključno je pravilno provesti pripremu površine, budući da nanošenje premaza na nepripremljenu površinu dovodi do nekvalitetne zaštite. Priprema površine se sastoji od nekoliko operacija koje ovise o odabranoj tehnologiji premazivanja. Njihov izbor i redoslijed uvelike ovise o vrsti materijala, razlici između postojećeg i željenog stanja površine te fazi izrade konstrukcije [6].

Operacije pripreme površine mogu se podijeliti na [6]:

- operacije odmašćivanja
- mehaničke operacije
- kemijske operacije

4.1.1. Operacije odmašćivanja

Operacije odmašćivanja uklanjaju masnoće biološkog i mineralnog podrijetla kako bi premaz dobro prijanjao. Masnoće mogu doći na površinu tijekom rukovanja, korištenja sredstva za hlađenje i podmazivanje tijekom mehaničke obrade i masnih prevlaka za privremenu zaštitu. Postoji nekoliko metoda odmašćivanja [6].

Fizikalno otapanje masnoća provodi se pomoću hlapivih organskih otapala poput benzina, petroleja i halogeniranih ugljikovodika (trikloretilena i trifluortrikloretana). Halogenirani ugljikovodici se izbacuju iz upotrebe, iako se mogu regenerirati destilacijom. Općeniti nedostaci ovakvog odmašćivanja su zapaljivost, emisija štetnih para u okoliš i slabo miješanje s vodom, što uzrokuje teškoće pri odmašćivanju mokrih i masnih ploha. Također se mogu upotrijebiti razrjeđivači organskih premaznih sredstava. Po sastavu su smjese različitih ugljikovodika, estera, ketona i alkohola. Također su zapaljivi i ne miješaju se s vodom. Površina se odmašćuje trljanjem natopljenom pamučnom tkaninom ili uranjanjem obradaka u otapalo [6].

Lužine se također mogu koristiti u operacijama odmašćivanja. Lužnate otopine su najčešće na bazi hidroksida, karbonata, silikata, borata i fosfata natrija i kalija. Primjenjuju se pri temperaturama između 50 i 100 °C uranjanjem obradaka 3 do 10 minuta (uz miješanje) ili prskanjem obradaka 30 sekundi do 3 minute [6].

Čišćenje mlazom vodene pare primjenjuje se za čišćenje vrlo prljavih predmeta na čijim su plohamasne tvari pomiješane s drugim onečišćenjima. Kapljice iz mlaza sudaraju se s masnom površinom i zagrijavaju masnih tvari kondenzacijom pare i dodiranjem s vrelom vodom. Zbog toga dolazi se masne tvari i voda cijede s obradaka [6].

Parno čišćenje provodi se izlaganjem obratka parama otapala koje kondenzira na površini obratka i otapa masne tvari [6].

Ultrazvučno odmašćivanje ubrzava proces odmašćivanja valovima frekvencije u rasponu 20 do 40 kHz koje stvaraju vibrator uronjeni u otapalo zajedno s obratkom. U tekućini se stvaraju mikroskopski mjehurići koji, jednom kad implodiraju, stvaraju udarne valove koji postupno uklanjaju sloj masnoće na površini [6, 33].

Odmašćivanje se također može provesti spaljivanjem masnoća pri temperaturama većim od 180 °C. Toplina se može dovoditi strujom vrućeg zraka, plamenom ili infracrvenim zračenjem. Potrebno je osigurati dovoljan dotok zraka kako ne bi došlo do stvaranja čađe koja se djelomično zadržava na predmetima [6].

4.1.2. Mehaničke operacije

Mehaničke operacije čišćenja mogu se provoditi ručno ili strojno. Ručno se primjenjuje samo kada premaz, hrđa ili kamenac labavo prijanjaju uz podlogu. Koristi se na određenim, manjim dijelovima površine zbog sporosti provedbe. U ručnom čišćenju se koriste alati poput strugala, dijetla, žičane četke itd. Strojno čišćenje se provodi korištenjem električnih ili pneumatskih uređaja na koje se montiraju mehanički alati. Imaju veću produktivnost u usporedbi s ručnim postupcima [6].

Za skidanje rahle korozije, strugotine, troske i sličnih oštećenja koriste se rotacijske četke, prikazane na slici. Četke s gušćim rasporedom vlakana i većom obodnom brzinom brže skidaju strugotine [6].

Brušenje uklanja korozijske produkte, metalne kapljice nastale pri zavarivanju, njime se zaobljuju rubovi, izravnavaju nadvišenja zavara i ispravljaju se druge nepravilnosti. Može se izvoditi brusnim diskovima koji se montiraju na električne ili pneumatske brusilice. Korund, kremen, troska, dijamant i drugi materijali koriste se kao abraziv. Ovisno o veličini zrnaca abraziva, brusni materijal dobiva oznaku od 8 za najveća do 3000 za zrnca najmanje veličine kojima se postiže visoki sjaj [6].

Čišćenje vodenim mlazom oslanja se na energiju udara vode u površinu obratka bez primjene abraziva. Izostanak abraziva čini ovu tehniku jednom od ekološki prihvatljivijih. Mlaz vode uklanja rahle korozijske produkte, masnoće, soli, stare premaze i druge nečistoće. Često se koristi u popravku starih sustava premaza budući da se tlak vode može regulirati tako da uklanja samo slabo prijanjajuće premaze. Također se koristi pri remontu konstrukcija (brodovi, cjevovodi, spremnici) gdje je potrebno djelomično popraviti sustav premaza budući da njime nije moguće postići veći profil hrapavosti podloge potreban za nanošenje premaza. Nedostatak je i da se na ugljičnim čelicima čišćenim ovim postupkom brzo pojavljuje površinska korozija (eng. *flush rust*), tako da je potrebno dodavati inhibitore u vodu ili premaz nanijeti neposredno nakon čišćenja. U vodu se mogu dodavati deterdženti kako bi se pospješilo čišćenje masnih podloga [6].

Čišćenje mlazom abraziva provodi se mokrim ili suhim mlazom čestica čija se kinetička energija pretvara u mehanički učinak u trenutku sudara s površinom. Uklanjaju rahla oštećenja s površine i uzrokuju površinsko otvrdnjavanje materijala zbog lokalne plastične deformacije. Učinak mlaza ovisi o brzini, obliku, kutu upada, veličini i tvrdoći abrazivnih čestica. Tvrde čestice s oštrim bridovima i malim kutem upada (do 30°) uglavnom skidaju strugotinu, dok povećanjem kuta upada i obliji abraziv dobivamo bolje lomljenje okujine i površinsko otvrdnjavanje. Okrugliji abraziv također se koristi za postizanje površine bez oštrih vrhova, nužno za nanošenje temeljnih radioničkih premaza. Manje čestice čiste brže i pliće od velikih, ali ne smiju biti premale kako bi se postigao željeni učinak sidrenja [6].

Postupak suhog abrazivnog čišćenja mlazom, prikazanom na slici 16, je najprikladnija i najučinkovitija metoda za pripremu čeličnih površina za premazivanje. Abrazivne čestice nalaze se struji zraka i udarcem o površinu uklanjaju postojeći premaz, hrđu, plijesan i druga onečišćenja. Uz čišćenje, ohrapavljuje površinu kako bi se osigurala kemijska veza i mehaničko sidrenje premaza. Potrebno je pažljivo odabrati abraziv, mlaznicu i opremu kako bi se postigli željeni rezultati. Zbog zaštite zdravlja i sigurnosti radnika, pri provođenju postupka obavezno je nošenje skafandera s dotokom čistog zraka. [6,34]



Slika 16. Čišćenje suhim mlazom abraziva [35]

Mokro abrazivno čišćenje mlazom, prikazano na slici 17., primjenjuje se uglavnom u finoj obradi predmeta koji su prije obrađeni suhim postupkom. Abrazivne čestice nalaze se u vodenoj suspenziji i time je eliminirano stvaranje prašine koja onečišćuje zrak i predstavlja opasnost za zdravlje radnika. Zbog toga je mnogi izvođači preferiraju ovaj postupak nad suhim. Finoća obrade može se podešavati upadnim kutem koji iznosi od 40 do 60° za grublju i 15 do 30° za finiju obradu. Vodi se dodaju inhibitori kompatibilni s premazima kako bi došlo do dobrog prijanjanja premaza i sprječavanja površinske korozije [6,34].



Slika 17. Čišćenje mokrim mlazom abraziva [36]

4.1.3. *Kemijske operacije*

Najvažniji postupak kemijskog odstranjivanja produkata korozije i okujine s lijevanog željeza, ugljičnih i niskolegiranih čelika je kiselinsko dekapiranje (nagrivanje). Provodi se u otopinama sumporne (H_2SO_4) i klorovodične (HCl) kiseline koncentracije od 3 do 20 %. Dodatak inhibitora u smanjuje nepoželjno djelovanje kiseline (smanjivanje dimenzija osnovnog materijala, vodikova krhkost, hrapavljenje površine) i smanjuje se upotreba kiseline, budući da koče razvijanje mjehurića vodika koji povlače kiselinu za sobom. Visokolegirani čelici se nakon zavarivanja, toplinske obrade ili vrućeg oblikovanja najčešće dekapiraju u smjesi dušične (HNO_3) i fluorovodične kiseline (HF) kako bi se uklonili oksidni slojevi koji nisu korozijski postojani. Dekapiranje lužinama provodi se najčešće kod aluminijskih i njegovih legura. Koristi se 10 % otopini NaOH pri 20 do 60 °C. Zbog toga što nagriva aluminij, a ne može se djelotvorno inhibirati, obrada se mora prekinuti nakon kratkog vremena, obično 1 do 3 minute nakon uranjanja obratka [6].

4.2. *Metode nanošenja premaza*

Pravilan izbor postupka nanošenja uvelike utječe na razinu zaštićenosti površine, kako brzinu zaštićivanja tako i kvalitetu zaštite. Odabir određenog postupka nanošenja ovisi o vrsti premaza, brzini rada, dostupnosti i obliku površine, razini ventilacije i utjecaju na okoliš. Najčešće se koriste četke, valjci i lopatice te postupci prskanja, prelijevanja i elektroforeze [6].

Nanošenje premaza četkama je spor, skup i dugotrajan proces. Najveća primjena četki je u tzv. flekanju (stripe coating), postupku kojim se dodatno štite kritična mjesta poput rubova, zavara, spojeva i provrta, kao i na grubim i rupičastim površinama i u popravcima slojeva premaza. U prostorima s otežanom ventilacijom i onima gdje postoji opasnost od požara ili eksplozije je jedini dopušteni način nanošenja premaza. Najveći nedostaci ove metode nanošenja su niska produktivnost i pojava tragova kista koji uzrokuju lokalnu neravnomjernost debljine sloja premaza [6].

Nanošenje premaza valjcima je produktivniji postupak od nanošenja četkama prikladan za upotrebu na širokim, ravnim površinama i žičanim pregradama. U odnosu na četke, valjcima se može nanijeti plići, ali glađi i ravnomjerniji sloj.

Problem je pojava tankog poroznog sloja i slaba penetracija. Zbog ovih nedostataka se ne preporučuje za nanošenje temeljnih premaza. Najčešće se primjenjuje za završno lokalno dotjerivanje sloja. Lopaticom se nanose premazi s visokim udjelom suhe tvari. Slojevi koji se nanose su većih debljina (više od 0,1 mm) i često su hrapave površine [6].

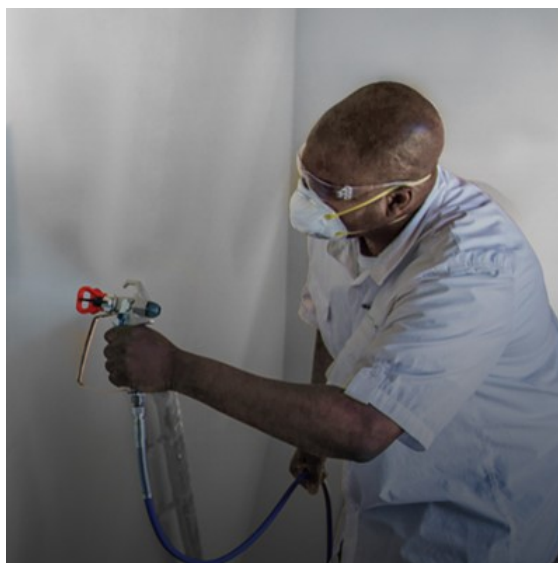
Postupak prskanja je visokoproduktivan postupak s mnogim prednostima nad ostalim postupcima. Može se izvoditi komprimiranim zrakom, bezračnim ili elektrostatskim postupkom [6].

Zračno prskanje koristi pištolje koji raspršuju boju uz pomoć zraka pod tlakom. Potrebno je prilagoditi viskoznost boje dodavanjem razrjeđivača, što produžuje sušenje i povećava rizik od eksplozije. Gubitak boje uslijed preprskavanja može iznositi od 20 do 50 %. Glavne prednosti su ravnomjerna debljina prevlake, visoka estetska vrijednost i produktivnost [6]. Postupak je prikazan na slici 18.



Slika 18. Pištolj korišten za zračno prskanje [37]

Bezračno prskanje koristi visokotlačne pumpe za raspršivanje boje bez zraka. Tlak može biti od 1 do 30 MPa, a uređaji daju usmjeren mlaz bez magle. Ovaj postupak omogućuje deblje prevlake i smanjuje broj slojeva, ali otežava dobivanje glatkih površina [6]. Postupak je prikazan na slici 19.



Slika 19. Bezračno prskanje [38]

Elektrostatičko prskanje koristi električno polje za privlačenje kapljica boje na površinu. Ovaj postupak smanjuje gubitke boje na 5-10 % i koristi se za zaštitu vodljivih podloga. Međutim, nije učinkovit za površine s dubokim udubinama zbog učinka Faradayevog kaveza, gdje se mora koristiti neki drugi postupak. Koristi se za plastifikaciju metalnih podloga i ekološki je prihvatljivo. Pravilno nanošenje, uključujući odgovarajuću udaljenost pištolja i radnog komada, ključno je za kvalitetu filma i kontroliranu potrošnju boje [6]. Postupak je prikazan na slici 20.



Slika 20. Elektrostatsko prskanje [39]

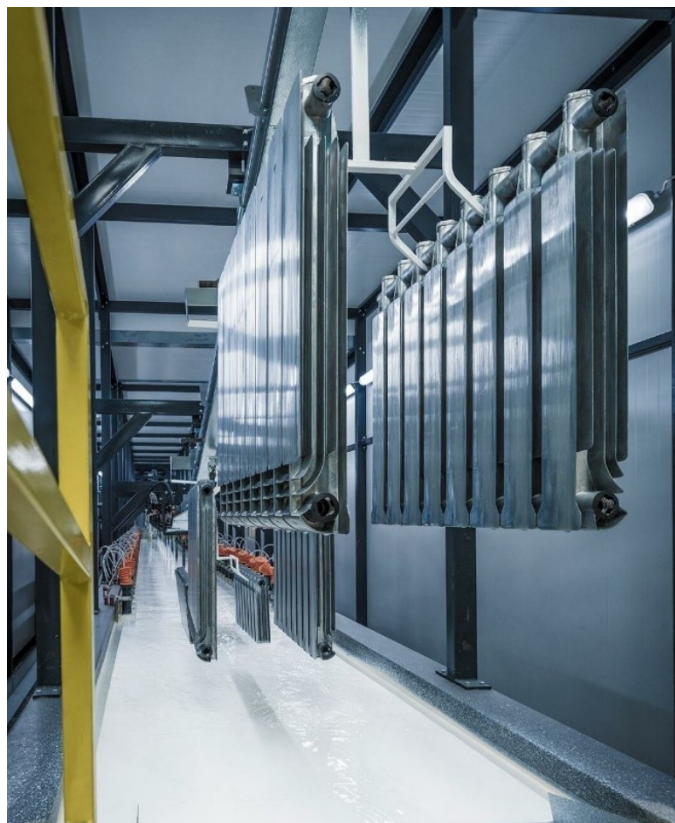
Uranjanje je postupak nanošenja premaza koji se koristi za manje predmete jednostavnog oblika koji se proizvode u velikim serijama. Nužna je upotreba razrjeđivača i ocjeđivanje viška boje nakon vađenja obratka. Iako su gubici boje minimalni, teško je postići jednolično debeli sloj premaza na predmetima kompliciranijeg oblika [6].

Postupak prelijevanja se koristi za veće rešetkaste i rebraste predmete, poput transformatorskih kotlova. Boja se prelijeva preko predmeta kroz mlaznice ili proreze, a višak se skuplja i ponovno koristi, što minimalizira gubitke. Premazna sredstva se razrjeđuju za ravnomjerno razlijevanje, a obradak se nakon prelijevanja drži iznad posude s razrjeđivačem kako bi se usporilo hlapljenje i postigla ravnomjerna i glatka prevlaka [6]. Postupak je prikazan na slici 21.



Slika 21. Postupak prelijevanja dijela transformatora [40]

Elektroforeza je postupak bojenja metala u vodenim disperzijama ili otopinama boja i lakova. Pozitivno ili negativno nabijene čestice polimernog veziva s pigmentima kreću se prema suprotno nabijenom obratku pod djelovanjem istosmjernog električnog polja, dok voda ide u suprotnom smjeru, što rezultira gotovo suhim naličjem. Postupak traje 1-5 minuta i daje jednolične prevlake debljine 20-35 mikrometara. Zbog toga se često koristi za temeljne premaze automobilskih karoserija. Najčešće korištena veziva uključuju akrilate, alkide, poliestere, epokside, aminoplaste i fenoplaste. Uređaji za elektroforezu slični su galvanskim uređajima, ali zahtijevaju viši napon (50-300 V) i gustoću struje do 1 A/dm² [6]. Postupak je prikazan na slici 22.



Slika 22. Elektroforeza dijelova radijatora [41]

5. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada provedeno je ispitivanje epoksidnog premaza sušenog infracrvenim (IC) zračenjem kako bi se utvrdili optimalni parametri sušenja. Epoksidni premaz je jednostrano nanesen na jedanaest pločica od ugljičnog čelika. Devet pločica je različitu duljinu vremena, označeno slovom t , bilo izloženo IC zračenju različitog intenziteta, izraženog tlakom plina p u IC emiterima. Preostale pločice su bile sušene u atmosferskim uvjetima. Pločice su bile označene brojem u uglu premazane strane i na poleđini, gdje je uz brojčanu oznaku bilo označeno koliko dugo je uzorak izlagan IC zračenju i koji je bio tlak plina u IC emiterima (intenzitet zračenja). Tablica 1. prikazuje premazanu i nepremazanu stranu pločice, na kojoj su naznačeni parametri sušenja. Provedena su mjerenja fizikalnih svojstava sloja premaza (debljina filma, tvrdoća i sjaj). Ispitana je prionjivost premaza pull-off metodom. Korozijska otpornost premaza bila je ispitana u slanoj i vlažnoj komori. Nakon ubrzanog starenja ponovno su ispitana fizikalna svojstva premaza. Dodatno ispitivanje korozijske otpornosti premaza bilo je provedeno pomoću pretražne elektrokemijske mikroskopije. Sva mjerenja i ispitivanja su provedena u Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

Tablica 1. Premazana i nepremazana strana ispitnih uzoraka





5.1. Ispitivanje fizikalnih svojstava premaza

Mjerenje debljine suhog filma bilo je provedeno na svih jedanaest uzoraka. Za postupak je korišten mjerni uređaj PosiTector proizvođača DeFelsko s nastavkom 6000 za mjerenje debljine suhog filma d_f , prikazan na slici 23. Na svakom uzorku je izvršeno deset mjerenja na različitim mjestima. Tablica 2. prikazuje rezultate mjerenja debljina filma pojedinog uzorka.

Tablica 2. Mjerenje debljine suhog filma na uzorcima

Oznaka uzorka	d_f [μm]			
	Minimum	Maksimum	Standardna devijacija	Srednja vrijednost \bar{d}_f
1	228,7	290,4	25,3	255,31
2	175,1	264,4	41,66	217,1
3	162,6	210,1	13,09	182,82
4	165	290,4	48,7	205,98
5	150	245,7	25,91	199,64
6	203,9	236,9	19,16	205,62
7	162,9	223	27,88	189,2
9	183,2	232,6	24,04	199,56
10	161,1	226,6	16,83	191,06
11	178,1	226,9	17,66	208,4
12	265	304,3	17,39	273,99



Slika 23. DeFelsko PosiTector s nastavkom 6000 za mjerenje debljine suhog filma [42]

Mjerenje tvrdoće premaza H bilo je provedeno na vizualno „lošijim“ uzorcima koji su imali veće površinske nepravilnosti od „boljih“ uzoraka izloženih istim, odnosno sličnim parametrima sušenja premaza. Za postupak je ponovno korišten mjerni uređaj PosiTector proizvođača DeFelsko, ovaj puta s nastavkom SHD za mjerenje tvrdoće po Shoreu s identorom (utiskivačem) tipa D, prikazanom na slici 24. Provedena su četiri mjerenja na različitim mjestima na uzorku. Tablica 3 prikazuje rezultate mjerenja tvrdoće po Shoreu D.

Tablica 3. Rezultati mjerenja tvrdoće premaza

Oznaka uzorka	H [Shore D]				Standardna devijacija	Srednja vrijednost \bar{H}
	1	2	3	4		
2	84	86	85	85	0,71	85
3	87	86	88	88	0,83	87,25
5	87	89	87	86	1,09	87,25
7	87	86	88	88	0,83	87,25
10	87	88	87	89	0,83	87,75
12	86	85	84	86	0,83	85,25



Slika 24. uređaj Positector s nastavkom SHD za mjerenje tvrdoće

Mjerenje sjaja premaza G bilo je provedeno na svih jedanaest uzoraka. Za postupak je korišten mjerni uređaj Elcometer 480, prikazan na slici 25. Na svakom uzorku je izvršeno pet mjerenja u duž središnje osi pojedinog uzorka paralelne s duljom stranicom. Tablica 4. prikazuje rezultate mjerenja sjaja pojedinog uzorka.



Slika 25. Elcometer 480 uređaj za mjerenje sjaja premaza

Tablica 4. Rezultati mjerenja sjaja premaza

Oznaka uzorka	G [GU]					Standardna devijacija	Srednja vrijednost \bar{G}
	1	2	3	4	5		
1	23,4	25,2	24,8	25,8	26,7	1,1	25,1
2	30,6	30,1	25,9	27,2	24,9	2,26	27,8
3	21,7	20,9	21,0	22,4	23,4	0,98	22,6
4	22,0	21,7	23,4	20,0	22,6	1,14	22,3
5	22,7	23,4	19,8	24,7	24,7	1,82	23,7
6	21,7	21,2	20,9	23,9	23,8	1,31	22,8
7	21,7	21,2	20,9	23,9	23,8	1,31	22,8
9	24,1	25,0	23,3	22,0	22,4	1,1	23,3
10	24,2	25,3	25,4	28,3	26,0	1,39	25,1
11	22,8	23,0	24,3	25,8	25,2	1,18	24
12	24,1	23,6	22,7	23,3	22,2	0,67	23,2

5.2. Ispitivanje ubrzanim starenjem u slanoj komori

Uzorci s oznakama 2 i 12 bili su podvrgnuti ubrzanom starenju u slanoj komori, prikazanoj na slici 26., prema normi HRN EN ISO 9227:2012 [51]. Ovim ispitivanjem simulira se izlaganje morskoj atmosferi prskanjem fine maglice vodene otopine NaCl na uzorke. Temperatura u komori iznosi $35 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, tlak zraka iznosi između 0,7 i 1,4 bara, a koncentracija vodene otopine NaCl je 5% [6]. Prije pokretanja ispitivanja pločice su zarezane kako bi se promatralo širenje korozije ispod oštećenog dijela premaza te mjehuranje i delaminacija premaza. Slika 27. prikazuje uzorke 2 i 12 prije ispitivanja u slanoj komori.

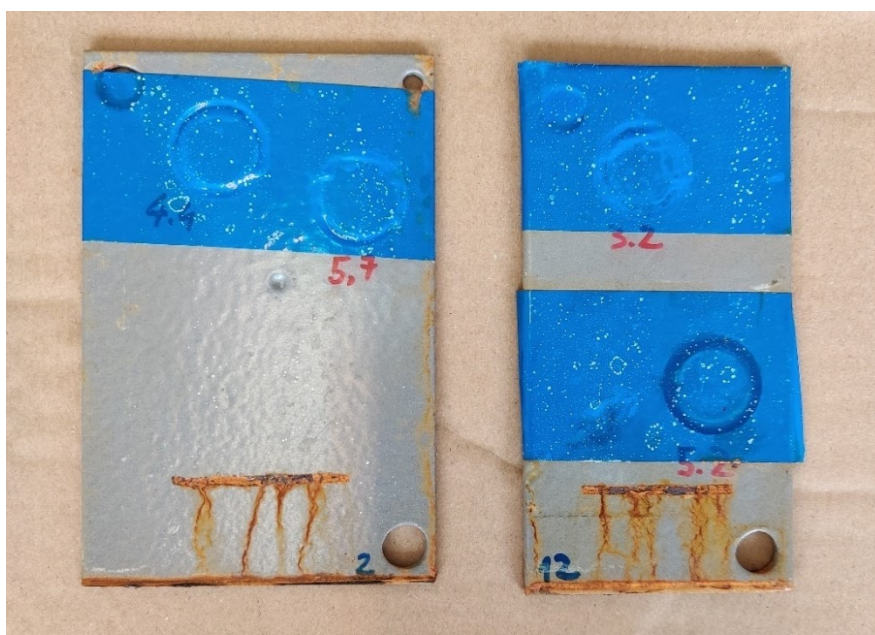


Slika 26. Slana komora



Slika 27. Uzorci 2 i 12 prije ispitivanja u slanoj komori

Pločice su u komorama provele ukupno 144 sata. Slika 28. prikazuje pločice nakon ispitivanja. Na oba uzorka vidljivo je stvaranje korozivskih produkata na mjestu zarez, ali mjehuranje i delaminacija je vrlo mala. Neposredna okolina zarez je očišćena od korozivskih produkata, premaz je odvojen čekićem i djetlom te skalpelom na mjestima gdje je bio labavo pričvršćen prema normi HRN EN ISO 4628-8:2013 [52].

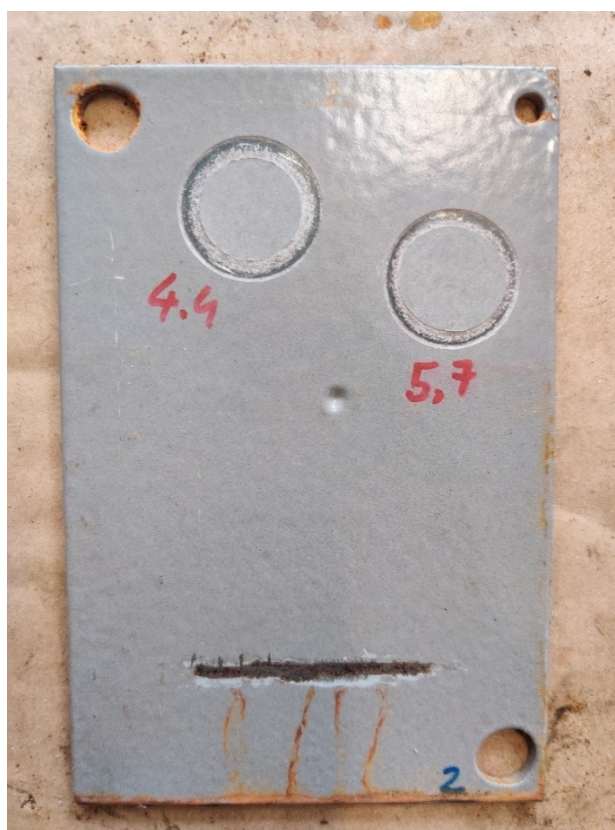


Slika 28. Uzorci 2 i 12 neposredno nakon ispitivanja u slanoj komori

Slike 29. i 31. prikazuju uzorke nakon pripreme mjesta zareza za ispitivanje delaminacije i korozije oko zareza, dok slike 30. i 32. prikazuju izgled površine za ispitivanje mjehuravosti i hrđanja.



Slika 29. Očišćeno mjesto zareza na uzorku 2



Slika 30. Uzorak 2 – izgled površine za ispitivanje stupnja mjehuravosti i hrđanja



Slika 31. Očišćeno mjesto zareza na uzorku 12



Slika 32. Uzorak 12 - izgled površine za ispitivanje stupnja mjehuravosti i hrđanja

Stupanj mjehuranja bio je ocijenjen sukladno normi HRN EN ISO 4628-2: 2016 [53]. Tablica 5. prikazuje rezultate procjene stupnja mjehuranja.

Tablica 5. Stupanj mjehuranja pojedinog uzorka

Stupanj mjehuranja uzorka	
Oznaka uzorka	ocjena
2	0
12	0

Niti na jednom uzorku nije uočeno mjehuranje nakon izlaganja u slanoj komori na oba je procijenjeni stupanj mjehuranja ocijenjen nulom.

Stupanj hrđanja bio je ocijenjen sukladno normi HRN EN ISO 4628-3: 2016 [54]. Tablica 6. prikazuje rezultate procjene stupnja hrđanja.

Tablica 6. Stupanj hrđanja pojedinog uzorka

Stupanj hrđanja uzorka	
Oznaka uzorka	Ocjena
2	Ri 0
12	Ri 0

Na oba uzorka je nakon izlaganja u slanoj komori procijenjen najniži stupanj hrđanja.

Stupanj korozije oko zareza bio je ocijenjen sukladno normi HRN EN ISO 4628-8: 2013 [52]. Stupanj korozije se računa prema izrazu:

$$C = \frac{w_c - w}{2} [mm] \quad (1)$$

- C – stupanj korozije
- w_c – širina zone zahvaćene korozijom
- w – širina zareza

Širina zareza w iznosi 2 mm . Širina zone zahvaćena korozijom mjerena je ravnalom. Provedeno je 10 mjerenja i izračunata je aritmetička sredina stupnja korozije za svaki uzorak. Tablice 7. i 8. prikazuju rezultate stupnja korozije oko zareza.

**Tablica 7. Stupanj korozije oko zareza
na uzorku 2**

Stupanj korozije oko zareza, uzorak 2		
Mjerenje	w_c	C
1	2	0
2	2	0
3	3	0,5
4	3	0,5
5	3	0,5
6	2	0
7	2	0
8	2	0
9	3	0,5
10	2	0
\bar{C}	0,2	

**Tablica 8. Stupanj korozije oko zareza
na uzorku 12**

Stupanj korozije oko zareza, uzorak 12		
Mjerenje	w_c	C
1	2	0
2	2	0
3	2	0
4	2	0
5	2	0
6	3	0,5
7	3	0,5
8	3	0,5
9	2	0
10	2	0
\bar{C}	0,15	

Rezultati ispitivanja stupnja korozije oko zareza kako premaz sušen na zraku, odnosno u atmosferskim uvjetima na pločici 12, daje bolju zaštitu od korozije ($\bar{C} = 0,15$) u odnosu na pločicu 2 ($\bar{C} = 0,2$), na kojoj je premaz bio sušen IC zračenjem 9 min pod tlakom plina od 10 mbar u emiteru.

Stupanj korozije oko zareza bio je ocijenjen sukladno normi HRN EN ISO 4628-8: 2013 [52]. Stupanj delaminacije se računa prema izrazu:

$$d = \frac{d_1 - w}{2} \text{ [mm]} \quad (2)$$

- d – stupanj delaminacije oko zareza
- d_1 – širina zone delaminiranog premaza
- w – širina zareza

Širina zareza w iznosi 2 mm . Širina zone delaminacije mjerena je ravnalom. Provedeno je 10 mjerenja i izračunata je aritmetička sredina stupnja delaminacije za svaki uzorak. Tablice 9. i 10. prikazuju rezultate stupnja delaminacije oko zareza.

Tablica 9. Stupanj delaminacije oko zareza na uzorku 2

Stupanj delaminacije oko zareza, uzorak 2		
Mjerenje	d_1	d
1	4	1
2	5	1,5
3	5	1,5
4	5	1,5
5	6	2
6	6	2
7	5	1,5
8	6	2
9	6	2
10	4	1
\bar{d}	1,6	

Tablica 10. Stupanj delaminacije oko zareza na uzorku 12

Stupanj delaminacije oko zareza, uzorak 12		
Mjerenje	d_1	d
1	4	1
2	5	1,5
3	5	1,5
4	6	2
5	5	1,5
6	6	2
7	6	2
8	5	1,5
9	4	1
10	3	0,5
\bar{d}	1,45	

Rezultati ispitivanja pokazuju kako se premaz sušen na zraku, odnosno u atmosferskim uvjetima na uzorku 12 manje odvojio ($\bar{d} = 1,45$) u odnosu na uzorak 2 ($\bar{d} = 1,6$), na kojoj je premaz bio sušen IC zračenjem 9 min pod tlakom plina od 10 mbar u emiteru.

5.3. Ispitivanje ubrzanim starenjem u vlažnoj komori

Pločice s oznakama 1 i 11 bile su ispitivane u vlažnoj komori Humidity Cabinet Model AB6 proizvođača C&W, prikazanoj na slici 33. , kako bi se odredilo ponašanje premaza u vlažnoj i toploj atmosferi uz kondenziranje vode. Temperatura ispitivanja bila je $(40 \pm 3) ^\circ\text{C}$ i relativna vlažnost zraka bila je oko 100 % s orošavanjem uzoraka. Slika 34. prikazuje pločice prije ispitivanja.

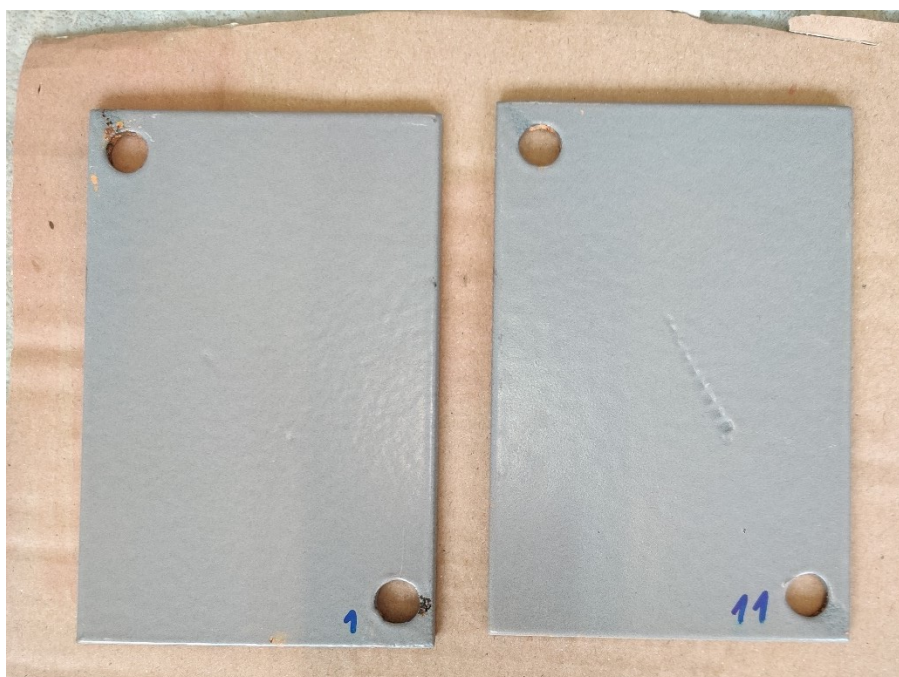


Slika 33. Vlažna komora C&W AB6



Slika 34. Uzorci prije ispitivanja u vlažnoj komori

Ispitivanje u vlažnoj komori je trajalo 144 sata. Slika 35. prikazuje uzorke nakon vađenja iz vlažne komore. Na površini uzorka nema vidljivog bubrenja, ljuštenja niti pucanja premaza prema normama HRN EN ISO 4628-2:2016 [53] i HRN EN ISO 4628-3:2016 [54]. Vidljiva je pojava korozijskih produkata u gornjem lijevom i donjem desnom uglu pločice 1, gdje je sloj premaza nije ravnomjeran.



Slika 35. Uzorci nakon ispitivanja u vlažnoj komori

5.4. Ispitivanje fizikalnih svojstava premaza nakon ubrzanog starenja

Ispitana su fizikalna svojstva premaza nakon ubrzanog starenja na uzorcima 1 i 11 ispitanimima u vlažnoj i uzorcima 2 i 12 ispitanimima u slanoj komori. Tablica 11. prikazuje rezultate mjerenja debljina premaza d_f pojedinog uzorka nakon ubrzanog starenja i prije starenja.

Tablica 11. Rezultati mjerenja debljine premaza nakon ubrzanog starenja

Oznaka uzorka	d_f [μm]				
	Minimum	Maksimum	Standardna devijacija	Srednja vrijednost \bar{d}_f	Srednja vrijednost prije starenja \bar{d}_f
1	212,9	309,0	29,46	260,54	255,31
2	183,8	289,6	32,83	226,06	217,1
11	175,8	240,9	20,32	200,84	208,4
12	276,1	308,6	13,51	284,18	273,99

Debljina sloja premaza nije se puno promijenila nakon ubrzanog starenja. Prevlake su pokazale postojanost na agresivne uvjete izlaganja. Sve srednje vrijednosti debljine pojedinog uzorka su unutar 5 % odstupanja od srednje vrijednosti debljine premaza prije starenja.

Tablica 12. prikazuje rezultate mjerenja tvrdoće premaza H po Shoreu D nakon izlaganja u slanoj komori.

Tablica 12. Rezultati mjerenja tvrdoće premaza nakon izlaganja u slanoj komori

Oznaka uzorka	H [Shore D]				Standardna devijacija	Srednja vrijednost \bar{H}	Srednja vrijednost prije izlaganja \bar{H}
	1	2	3	4			
2	85	86	85	85	0,5	85,25	85
12	83	85	84	84	0,82	84	85,25

Rezultati mjerenja tvrdoće premaza pokazuju kako slana komora nije imala veliki utjecaj na tvrdoću premaza. Premaz sušen u zraku na uzorku 12 iskusio je blagi pad tvrdoće, dok je tvrdoća premaza sušenog IC zračenjem na uzorku 2 ostala gotovo ista kao prije izlaganja.

Tablica 13. prikazuje rezultate mjerenja sjaja pojedinog uzorka G nakon izlaganja u vlažnoj, odnosno slanoj komori.

Tablica 13. Rezultati mjerenja sjaja uzoraka nakon starenja u komorama

	G [GU]							
Oznaka uzorka	1	2	3	4	5	Standardna devijacija	Srednja vrijednost \bar{G}	Srednja vrijednost prije izlaganja \bar{G}
1	23,9	22,6	23	22,4	23,4	0,61	23,06	25,1
2	22,4	23,7	23,2	20,8	22,8	1,11	22,58	27,8
11	23,5	22,6	23,1	22,2	22,6	0,5	22,8	24
12	17,9	18	19,1	16,7	17,1	0,93	17,76	23,2

Rezultati mjerenja sjaja premaza pokazuju kako vlažna i slana komora nisu imale veliki utjecaj na sjaj premaza. Nakon ubrzanog starenja u komorama, na svim je uzorcima zabilježen pad sjaja premaza. Uzorci 1 i 2 sušeni IC zračenjem imaju veći sjaj u odnosu na atmosferski sušene uzorke 11 i 12.

5.5. Ispitivanje prionjivosti premaza pull-off metodom

Pull – off metoda ispitivanja prionjivosti premaza provedena je prema normi HRN EN ISO 4624: 2003 [55] uređajem proizvođača Elcometer, prikazanom na slici 36. Prije ispitivanja površina uzorka je na dva mjesta nahrapavljena brusnim papirom i očišćena kako bi ispitni metalni valjčići bolje prianjali uz površinu. Na površinu valjčića nanesen je tanak, ravnomjieran sloj ljepila Loctite 401, prikazanog na slici 37. Valjčić se zalijepi na pripremljeno mjesto i drži 15 sekundi. Nakon pripreme svih uzoraka, ostavljeni su 24 sata kako bi se ljepilo u potpunosti osušilo. Nakon sušenja ljepila, područje oko ispitnog valjčića zarezano je do podloge alatom prikazanim na slici 38. Ispitivanje se provodi tako da se glava ispitnog uređaja pričvrsti na valjčić i postupno se povećava vlačna silu kojom on djeluje okretanjem ručke. Test je gotov kada dođe do odvajanja ispitnog valjčića od uzorka. Uređaj prikazuje vrijednost vlačnog naprežanja σ_v u MPa pri kojoj se dogodilo odvajanje. Kako bi rezultat bio valjan, minimalno 50 % površine dna ispitnog valjčića mora biti prikriveno premazom.



Slika 36. Elcometer uređaj za pull-off ispitivanje



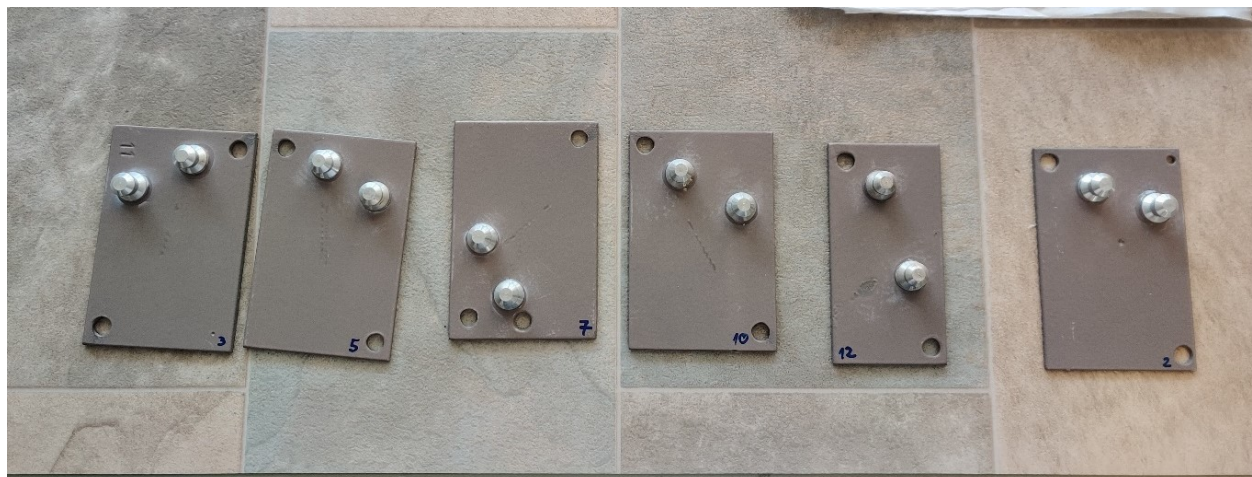
Slika 37. Loctite 401 ljepilo za ispitne valjčice



Slika 38. Alat za zarezivanje

5.5.1. Ispitivanje prionjivosti neizlaganih uzoraka pull-off metodom

Ispitivanje je provedeno na vizualno „lošijim“ uzorcima. Pripremljeni uzorci su prikazani na slici 39. Tablica 14. prikazuje rezultate vlačnog naprezanja σ_v pull-off ispitivanja na ovim uzorcima.





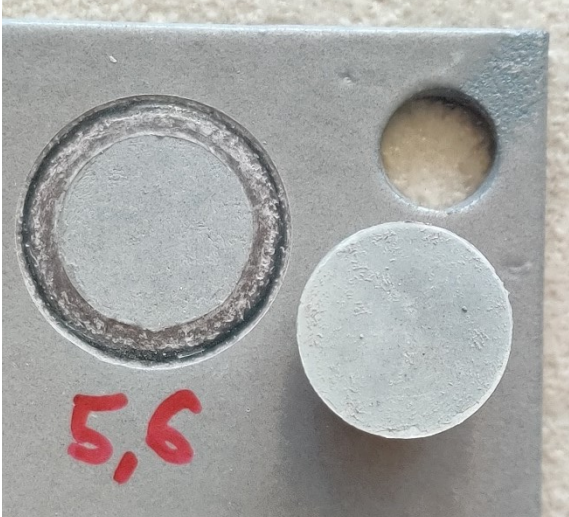

Slika 39. Pripremljeni uzorci prije pull-off ispitivanja

Tablica 14. Rezultati pull-off ispitivanja na neizlaganim uzorcima

Oznaka uzorka	σ_v [MPa]		Srednja vrijednost $\overline{\sigma_v}$
	1	2	
2	5,7	4,4	5,05
3	5,6	6	5,8
5	6,4	5,4	5,9
7	3,6	4,8	4,2
10	5,3	5,6	5,45
12	5,2	3,2	4,2

Prema rezultatima ispitivanja, uzorak 5 ima najbolju prionjivost budući da je izdržao najveće srednje vlačno naprezanje $\overline{\sigma_v}$ prije odvajanja od 5,9 MPa. Prema ISO 4624:2003, premaz treba izdržati srednje vlačno naprezanje od najmanje 5 MPa. Premazi na uzorcima 7 i 12 nisu zadovoljili ovaj kriterij, budući da im je srednje vlačno naprezanje iznosilo 4,2 MPa. Tablica 15. prikazuje izgled površine valjčića i ispitnog mjesta pull-off ispitivanja neizlaganih uzoraka.

Tablica 15. Izgled površine ispitnog mjesta i ispitnog valjčića nakon pull-off ispitivanja

	
Uzorak 2 $t = 9 \text{ min}$ i $p = 10 \text{ mbar}$	Uzorak 2 $t = 9 \text{ min}$ i $p = 10 \text{ mbar}$
	
Uzorak 3 $t = 6 \text{ min}$ i $p = 10 \text{ mbar}$	Uzorak 3 $t = 6 \text{ min}$ i $p = 10 \text{ mbar}$



Uzorak 5
 $t = 4 \text{ min}$ i $p = 10 \text{ mbar}$



Uzorak 5
 $t = 4 \text{ min}$ i $p = 10 \text{ mbar}$



Uzorak 7
 $t = 4 \text{ min}$ i $p = 15 \text{ mbar}$



Uzorak 7
 $t = 4 \text{ min}$ i $p = 15 \text{ mbar}$



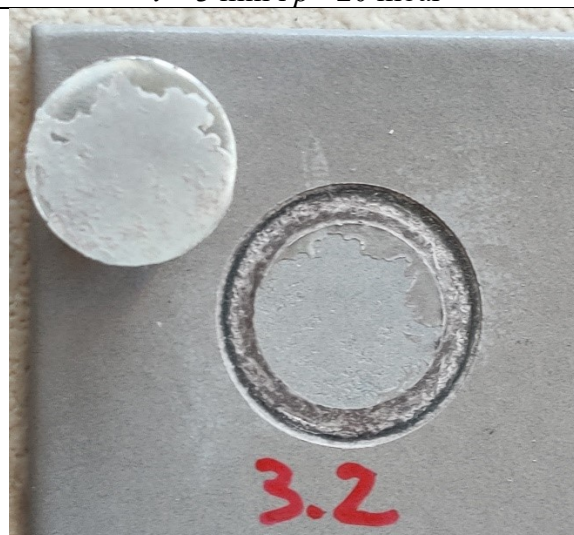
Uzorak 10
 $t = 3 \text{ min}$ i $p = 20 \text{ mbar}$



Uzorak 10
 $t = 3 \text{ min}$ i $p = 20 \text{ mbar}$



Uzorak 12
Premaz sušen na zraku



Uzorak 12
Premaz sušen na zraku

U većini slučajeva ispitivanja prionjivosti odvajanje se dogodilo u gornjem sloju premaza. Prekrivenost dna ispitnog utega premazom u svim slučajevima gdje se dogodilo odvajanje u gornjem sloju premašivalo je 70 %. Jedno ispitivanje na uzorku 2 ($\sigma_v = 5,7 \text{ MPa}$) je rezultiralo odvajanjem utega u ljepilu.

5.5.2. Ispitivanje prionjivosti ubrzano starenih uzoraka pull-off metodom



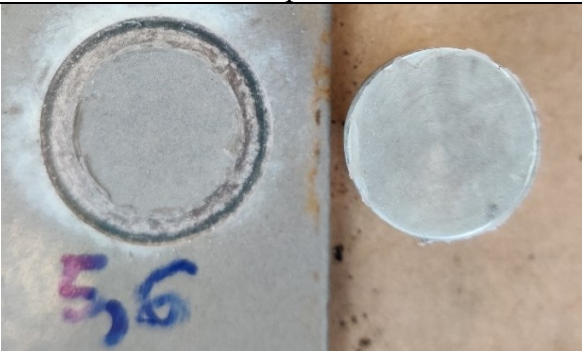

Uzorci s oznakama 1 i 11, izlagani u vlažnoj komori i uzorci s oznakama 2 i 12, izlagani u slanoj komori bili su podvrgnuti pull-off metodi ispitivanja kako bi se ispitao utjecaj ubrzanog starenja na prionjivost premaza. Tablica 16. prikazuje rezultate vlačnog naprezanja σ_v pull-off ispitivanja na ovim uzorcima.

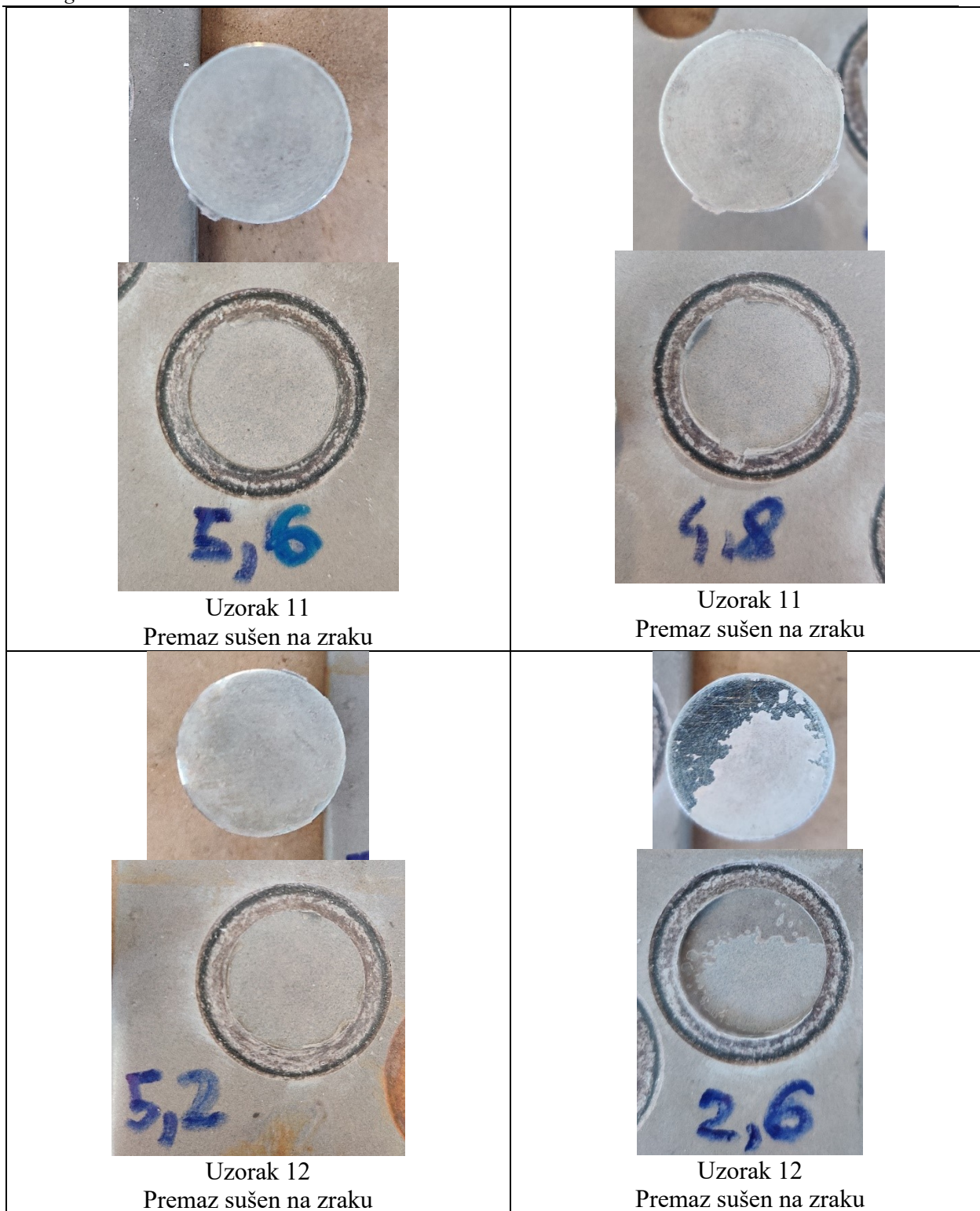
Tablica 16. Rezultati pull-off ispitivanja ubrzano starenih uzoraka

Oznaka uzorka	σ_v [MPa]			
	1	2	Srednja vrijednost $\overline{\sigma_v}$	Srednja vrijednost prije izlaganja $\overline{\sigma_v}$
1	6,0	X	6,0	-
2	5,6	3,0	4,3	5,05
11	5,6	4,8	5,2	-
12	5,2	2,6	3,9	4,2

Rezultati ispitivanja pokazuju da je premaz na uzorcima 1 i 11 nakon ispitivanja u vlažnoj zadovoljio kriterij prionjivosti prema HR EN ISO 4624:2003 [55] za prosječno vlačno naprezanje $\overline{\sigma_v}$ od minimalno 5 MPa s vrijednostima od 6 MPa za premaz na uzorku 1 i 5,2 MPa na uzorku 11. Drugi pull-off test na pločici 1 nije valjan (oznaka X u tablici), budući da je ljepilo otkazalo i manje od 50 % površine utega je prekriveno. Premaz na uzorku 2 nakon izlaganja u slanoj komori nije zadovoljio kriterij prionjivosti prema normi, budući da je pao sa srednje vrijednosti prionjivosti od 5,05 MPa prije ispitivanja na 4,3 MPa nakon ispitivanja. Nakon izlaganja u slanoj komori premaz na uzorku 12 isto je postigao manje srednje vrijednosti naprezanja na pull-off testu od 3,9 MPa u odnosu na 4,2 MPa prije izlaganja. Tablica 17. prikazuje izgled površine valjčića i ispitnog mjesta pull-off ispitivanja nakon izlaganja u slanoj i vlažnoj komori.

Tablica 17. Izgled ispitne površine i površine ispitnog valjčića nakon pull-off ispitivanja

 <p>Uzorak 1 $t = 9 \text{ min}$ i $p = 10 \text{ mbar}$</p>	 <p>Uzorak 1 $t = 9 \text{ min}$ i $p = 10 \text{ mbar}$</p>
 <p>Uzorak 2 9 min i 10 mbar</p>	 <p>Uzorak 2 9 min i 10 mbar</p>



Kod svih se ispitivanja nakon izlaganja u vlažnoj (uzorci 1 i 11), odnosno slanoj komori (uzorci 2 i 12) dogodilo odvajanje utega u ljepilu. Ljepilo je gotovo u potpunosti prekrivalo površinu ispitnog utega, osim kod drugog ispitivanja na uzorku 1, kod kojeg gotovo uopće nije bilo ljepila na istome.

5.6. Ispitivanje korozijske otpornosti pretražnom elektrokemijskom mikroskopijom (SECM)

Pretražna elektronska mikroskopija (eng. *scanning electrochemical microscopy*, SECM) je postupak kojim se mjeri lokalna elektrokemijska aktivnost uzorka u otopini. Ultramikroelektroda (UME) s poznatim potencijalom nalazi se u blizini uzorka i mjeri jakost faradejske struje nastale zbog redukcije ili oksidacije redoks medijatora koji difundira u elektrolitu između uzorka i UME. U najjednostavnijem načinu rada s povratnom vezom uzorak je na mirujućem potencijalu. Kada se UME nalazi blizu izolirajućeg područja uzorka, difuzija redoks medijatora je blokirana. Izmjerena koncentracija medijatora je niža i jakost struje je manja u odnosu na onu kada je UME dalje od uzorka, uzrokujući negativnu povratnu vezu. Kada se UME nalazi blizu vodljivog područja uzorka, on se ponaša kao bipolarna elektroda, reciklirajući medijator dok se ne dostigne ravnotežni potencijal. Recikliranje medijatora uzrokuje lokalno povećanje njegove koncentracije i veću jakost struje [44].

5.6.1. Priprema uzoraka i ispitnog uređaja

Pripremljena su četiri uzorka za ispitivanje s oznakama 3, 7, 10 i 11, prikazani u tablici 18. Uzorci 3, 7 i 10 bili su sušeni IC zračenjem različitih parametara, dok je uzorak 11 bio sušen na zraku. Kvadratne pločice veličine 20 x 20 mm su najprije izrezane tračnom pilom, prikazanom na slici 40., iz velikih uzoraka i označene pripadajućim oznakama. Nakon izrezivanja, za svaki uzorak je zalemljena žica i obložen je debelim slojem plavog epoksidnog punila. Slika 41. prikazuje pripremljeni uzorak.



Slika 40. Pila za izrezivanje uzoraka

Tablica 18. Izrezani uzorci za ispitivanje pretražnom elektronskom mikroskopijom



Uzorak 3
Vrijeme sušenja: 6 min
Tlak plina: 10 mbar



Uzorak 7
Vrijeme sušenja: 4 min
Tlak plina: 15 mbar



Uzorak 10
Vrijeme sušenja: 3 min
Tlak plina: 20 mbar

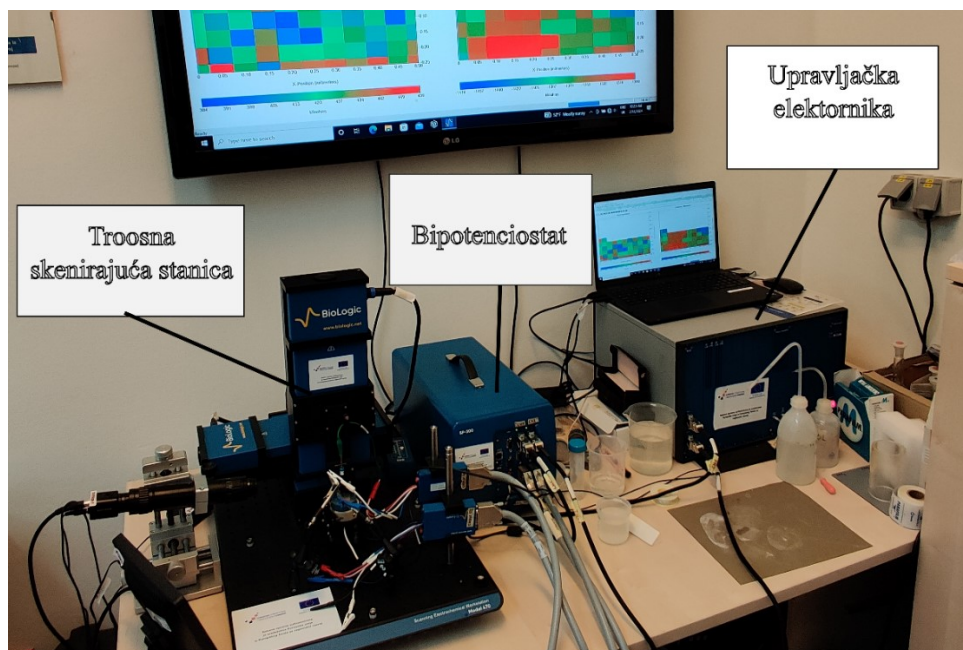


Uzorak 11
Sušen na zraku






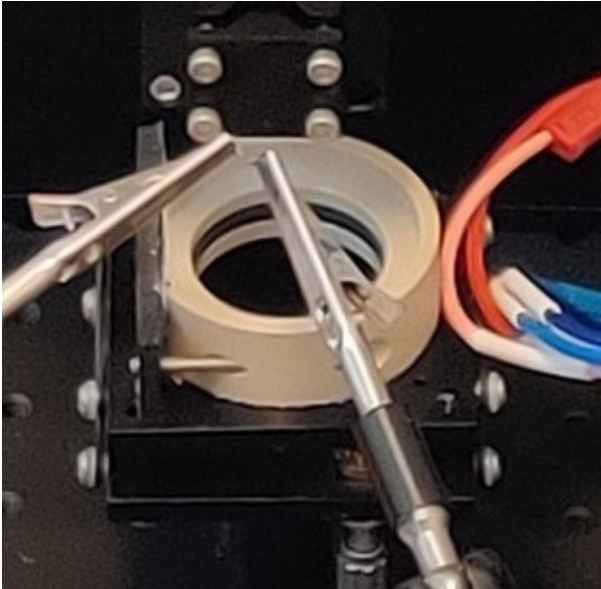
Slika 41. Uzorak pripremljen za ispitivanje

Ispitni uređaj bio je Scanning Electrochemical Workstation Model 470 tvrtke BioLogic. Sastoji se od nekoliko osnovnih dijelova, prikazanih na slici 42. Bipotenciostat, koji daje potreban napon i struju na ultramikroelektrodi za provođenje ispitivanja, spojen je na upravljačku elektroniku. Na bipotenciostat su također spojene pomoćna Pt elektroda i referentna Ag/AgCl elektroda. Sve elektrode i držač uzorka prikazani su u tablici 19.

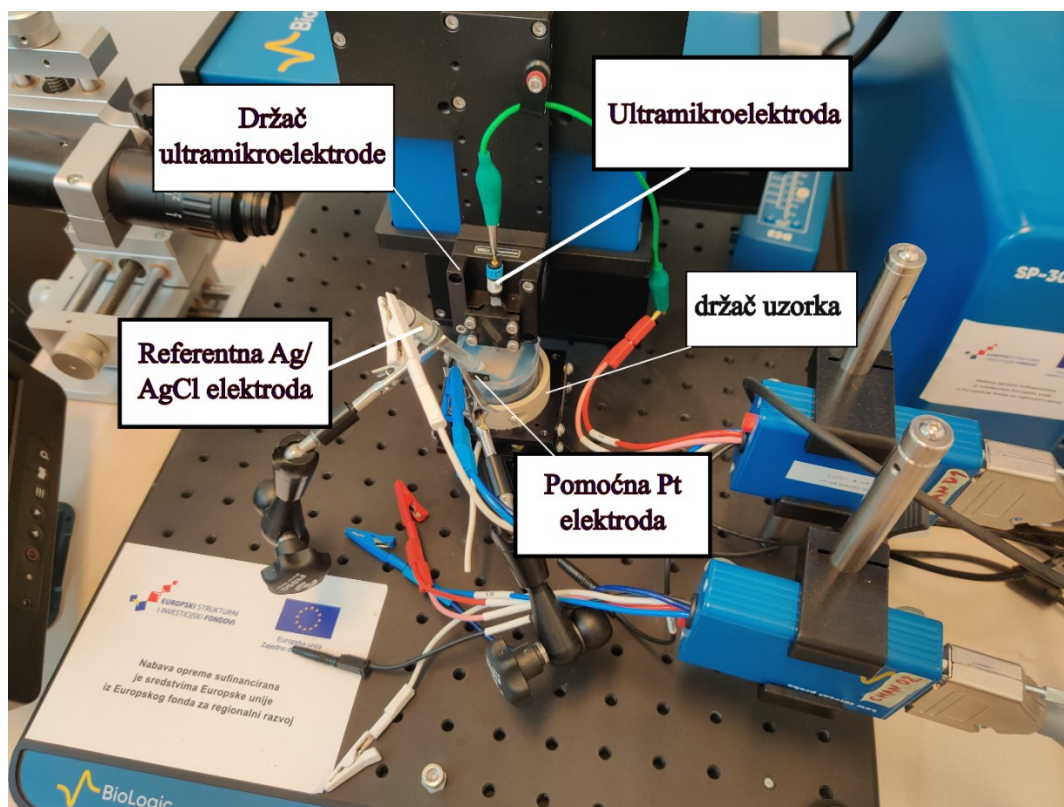


Slika 42. Osnovni dijelovi uređaja Scanning Electrochemical Workstation Model 470

Tablica 19. Elektrode i držač ispitnog uzorka

Na troosnoj skenirajućoj stanici nalazi se uzorak u držaču i štipaljke na koje su pričvršćene pomoćna i referentna elektroda. Ultramikroelektroda se nalazi u posebnom držaču pričvršćena vijcima. Površina uzorka i vrhovi elektroda uronjeni su u vodovodnoj vodi, elektrolitu korištenom u ispitivanju. Slika 43. prikazuje sustav spreman za ispitivanje.



Slika 43. Sustav pripremljen za ispitivanje

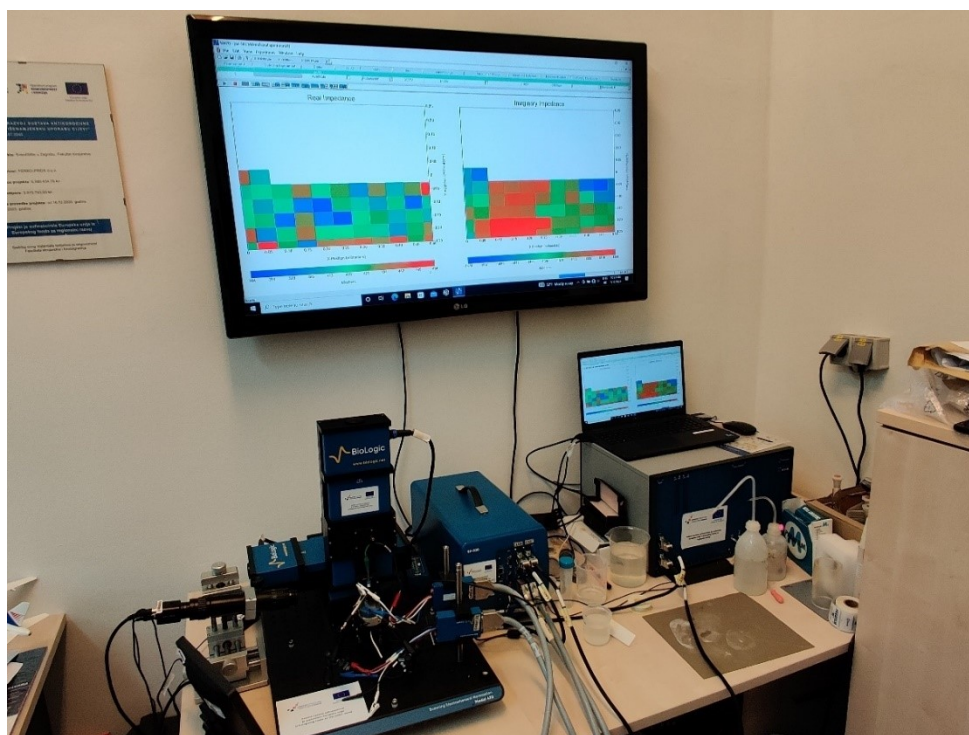
5.6.2. Ispitivanje tehnikom *ic-AC SECM*

Odabrana tehnika ispitivanja pretražnom elektrokemijskom mikroskopijom (*SECM*) bila je pomoću izmjenične struje (AC) i s korištenjem isprekidanog kontakta (eng. *intermittant contact*, *ic*). Na sondu, tj. Ultramikroelektrodu (UME) narinut je izmjenični napon (UME) i kada se dovoljno približi dijelu površine uzorka, mjeri njezinu impedanciju (u ovisnosti o struji). UME vibrira okomito na uzorak (os z) s poznatom frekvencijom i amplitudom. Kada je vrh udaljen od površine uzorka, amplituda vibracije označava se sa ΔZ_{bulk} . Kada je vrh u blizini površine uzorka dolazi do isprekidanog kontakta i smanjenja amplitude vibracije sonde. Promjena u amplitudi može se točno izmjeriti i koristiti u održavanju konstante udaljenosti između vrha sonde i uzorka. Označuje se sa ΔZ_{ic} . Kada se sonda nalazi na ispuščenju, $\Delta Z_{\text{izmjereni}}$ je manji od ΔZ_{ic} i sonda se odmiče od površine dok se vrijednosti ne izjednače. Kada se sonda nalazi na udubljenju, $\Delta Z_{\text{izmjereni}}$ je veći od ΔZ_{ic} i približava se vrijednosti ΔZ_{bulk} . Kako bi se vrijednosti izjednačile, sonda se primiče površini dok se vrijednosti ne izjednače.

Ova tehnika omogućuje bilježenje (očitanje) topografije uzorka uz lokalnu elektrokemijsku aktivnost uzorka tijekom ispitivanja, budući da sonda u potpunosti prati oblik površine uzorka i eliminira utjecaj topografije na jačinu signala. Isto tako, zbog korištenja izmjenične struje nije potreban redok medijator kao kod tehnika s istosmjernom strujom [45,46,47].

Ispitivanje je provedeno na površini uzorka veličine 500 x 500 μm . Prije početka ispitivanja sonda (UME) je postavljena na početnu poziciju 250 μm iznad površine i postavljena je vibracijska frekvencija f od 510 Hz. Za svaki uzorak proveden je sken površine (eng. *area scan*) i očitana realna komponenta impedancije Z_{real} u pojedinoj točki iste, koja predstavlja mjeru otpora materijala koroziji. Uz nju je očitana i topografija. Nakon završetka pojedinog ispitivanja, uzorak je uklonjen iz držača i vrh UME je očišćen mokrim brusnim papirom gradacije 3000 i ispran etanolom i destiliranom vodom. Slika 44. prikazuje sustav tijekom ispitivanja jednog uzorka.

Nakon ispitivanja je provedeno ponovno mjerenje debljine suhog filma, budući da su uzorci za ispitivanje izrezani iz ruba većih uzoraka, gdje je moguće nadvišenje u premazu zbog površinske napetosti epoksida prilikom sušenja.

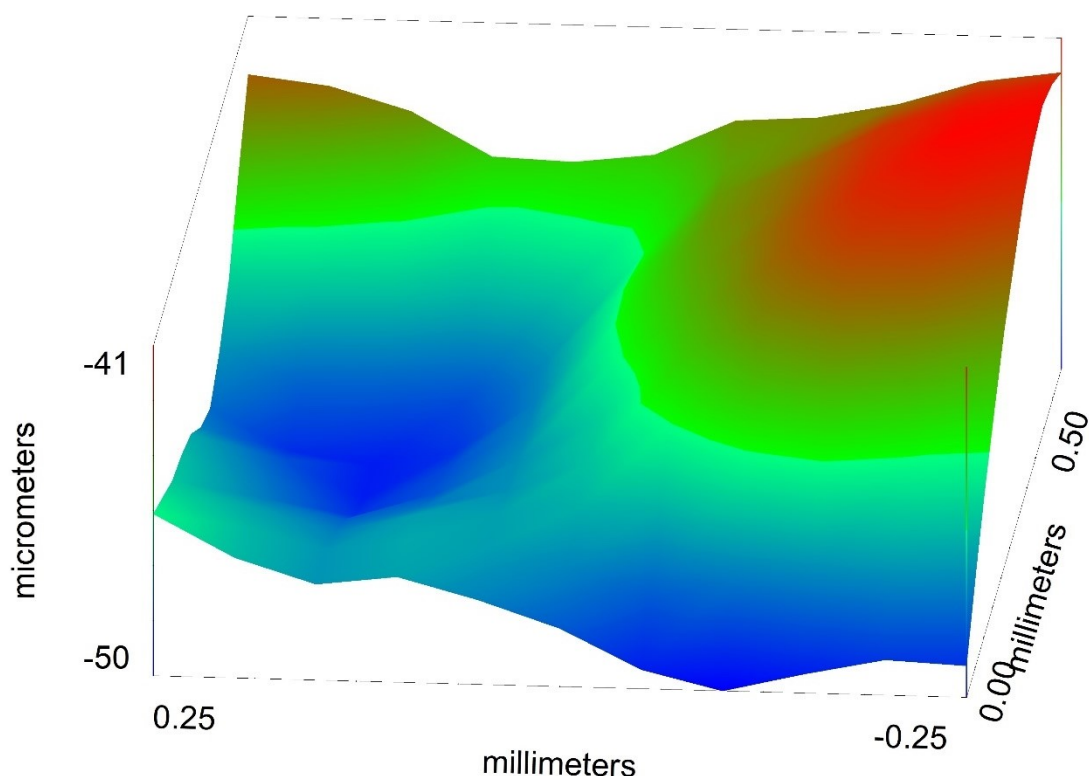


Slika 44. Sustav tijekom ispitivanja uzorka

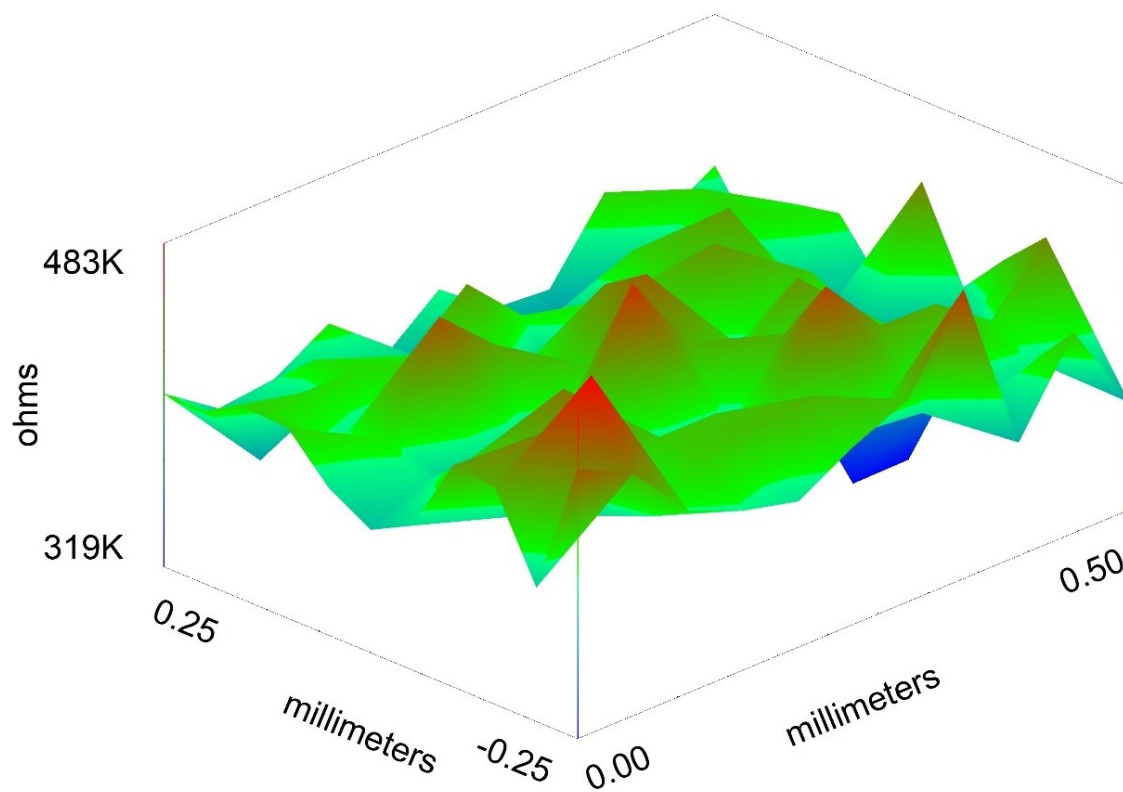
5.6.3. Rezultati ispitivanja

Rezultati ispitivanja prikazani su grafički u programu 3D IsoPlot. Zabilježena je topografija i prikazane su vrijednosti realne komponente impedancije Z_{real} po točkama površine u izometrijskom prikazu. Isto tako, prikazane su projekcije u smjeru sve tri osi izometrijskog prikaza.

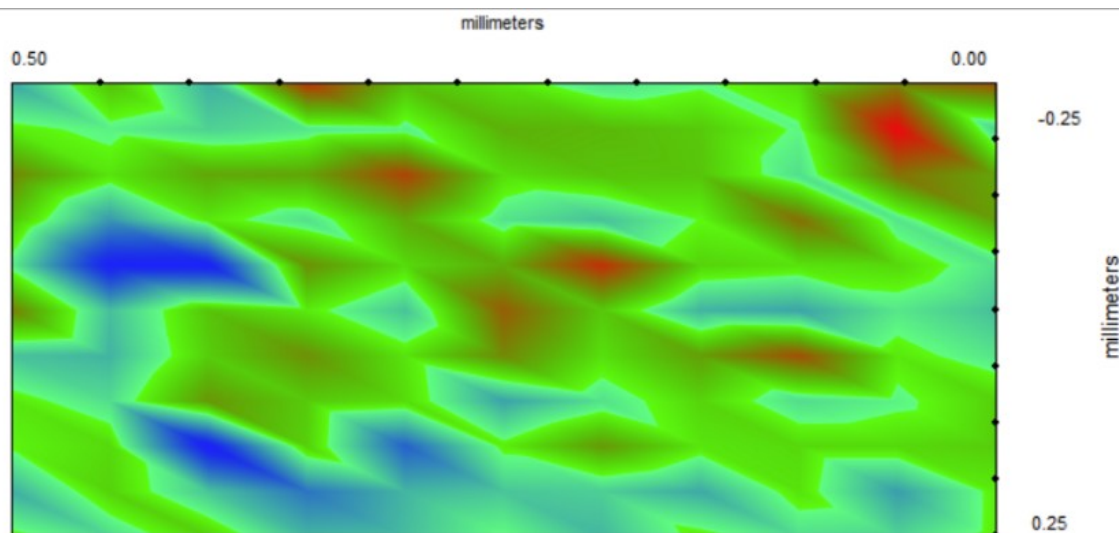
Topografija uzorka 3 prikazana je na slici 45. Vrlo mala visinska razlika od 9 μm između najviše i najniže točke ispitnog područja ukazuje na ujednačenu debljinu filma premaza. Zabilježene vrijednosti realne komponente impedancije Z_{real} su u rasponu od 319 do 483 $\text{k}\Omega$, prikazane na slici 46. Većina površine ima vrijednost Z_{real} oko 400 $\text{k}\Omega$, (zelenom boja) s nekoliko manjih područja s vrijednostima Z_{real} bliže ekstremnim vrijednostima (plava i crvena boja), vidljivo na slici 47. Slika 48. je prikaz slike 46. uzduž horizontalnih osi.



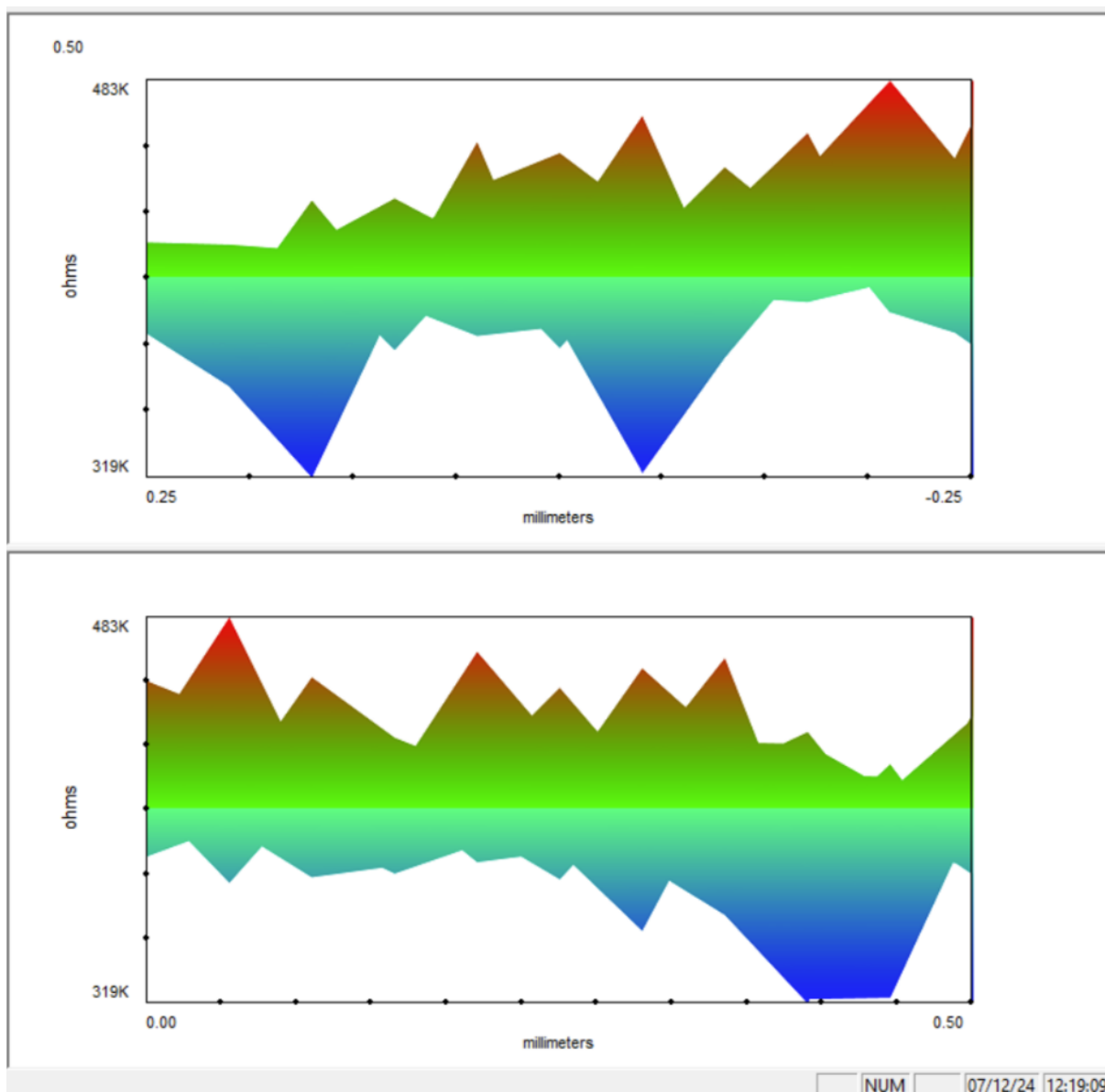
Slika 45. Topografija uzorka 3



Slika 46. 3D prikaz raspona vrijednosti realne komponente impedancije Z_{real} na uzorku 3

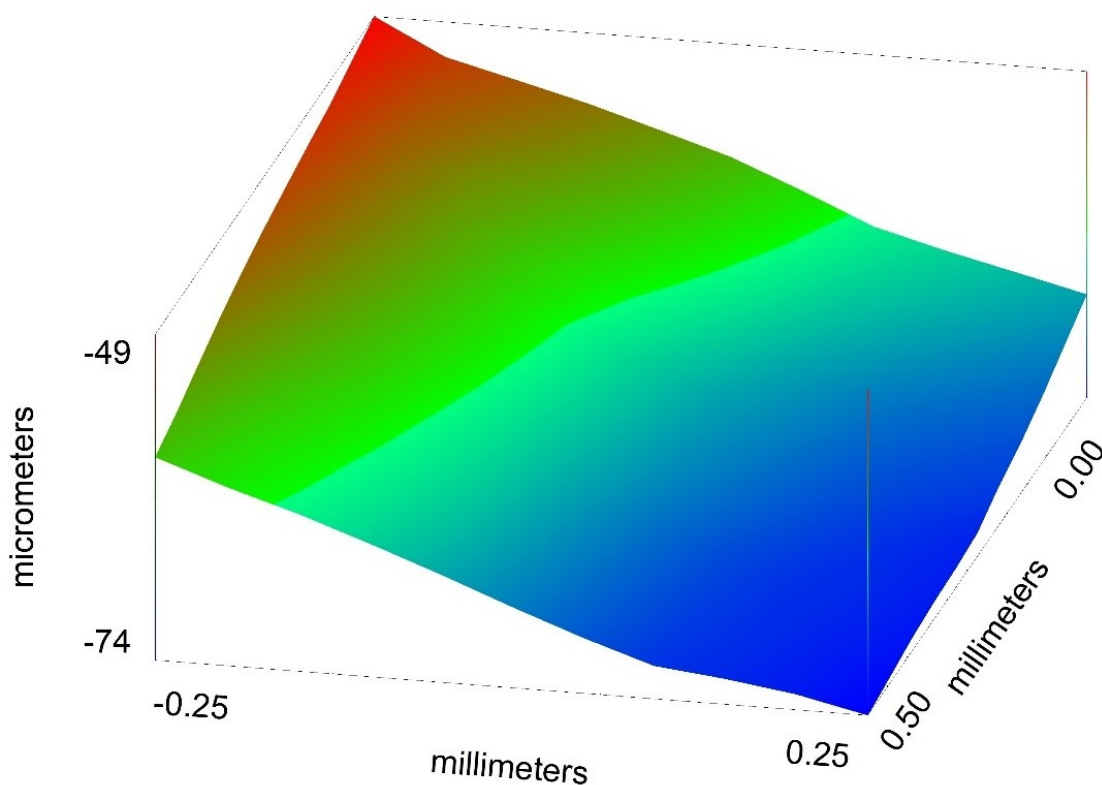


Slika 47. Prikaz Z_{real} u smjeru vertikalne osi na uzorku 3

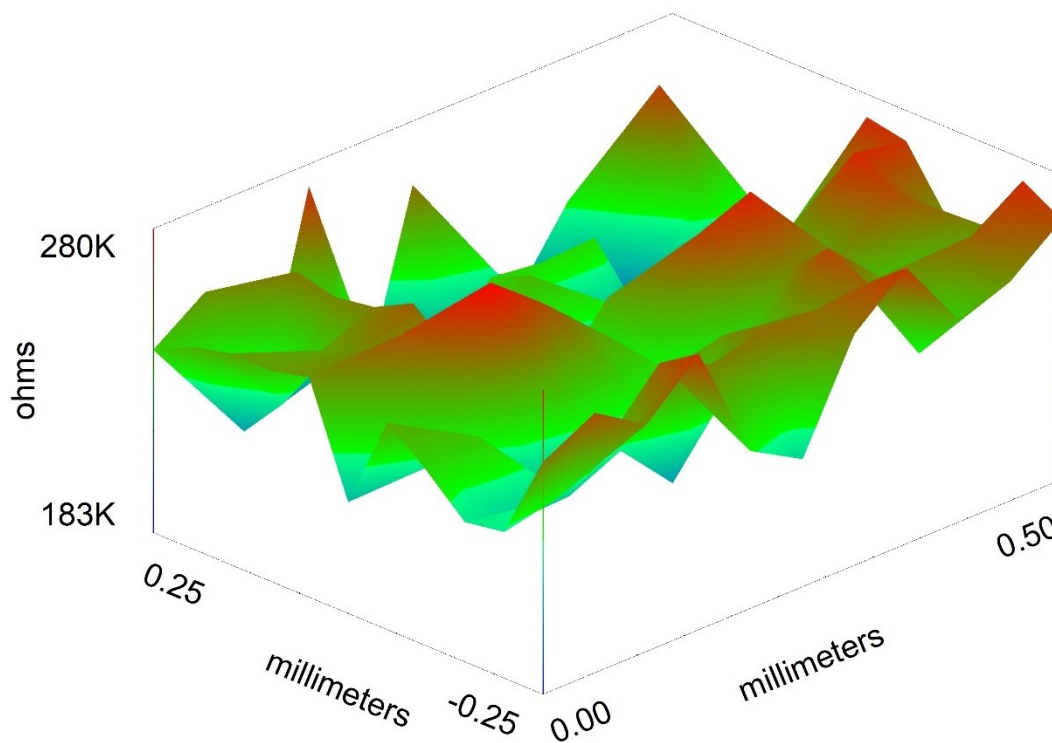


Slika 48. Prikaz Z_{real} uzduž horizontalnih osi na uzorku 3

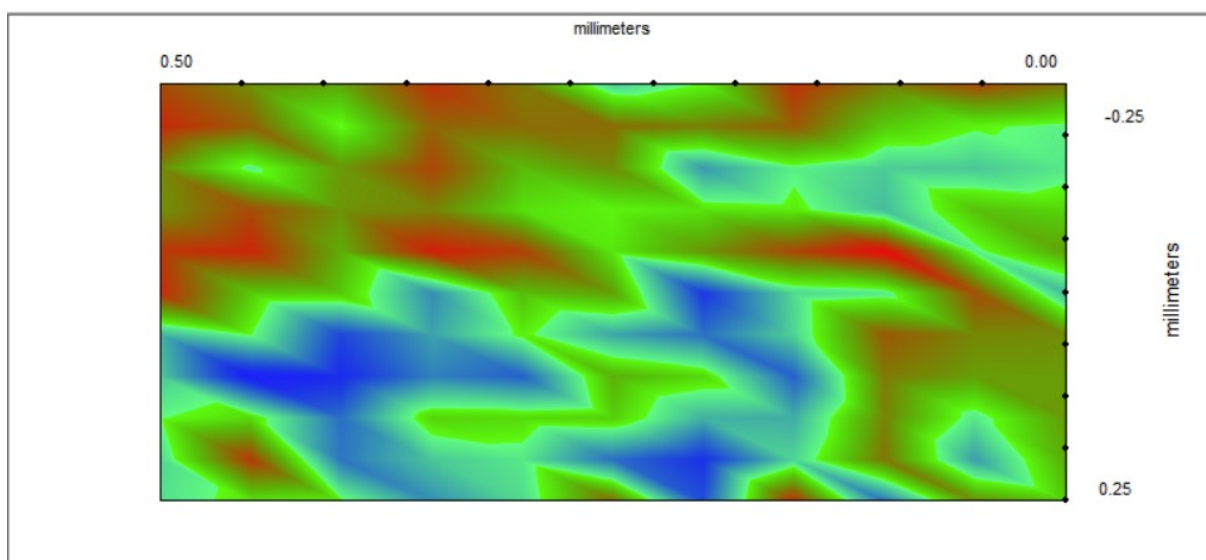
Topografija uzorka 7 prikazana je na slici 49. Vidljiva je veća razlika u debljini filma epoksidnog premaza na ispitnom području u odnosu na uzorak 3, smanjujući se od jednog do drugog ruba ispitane površine. Za uzorak 7 su zabilježene vrijednosti realne komponente impedancije Z_{real} u rasponu od 183 do 280 k Ω , vidljivo na slici 50. Područja u kojima se vrijednosti Z_{real} približavaju maksimalnoj, odnosno minimalnoj vrijednosti također su veće nego kod uzorka 3 i ima ih više. Ovo je prikazano na slici 51. Slika 52. je prikaz slike 50. uzduž horizontalnih osi.



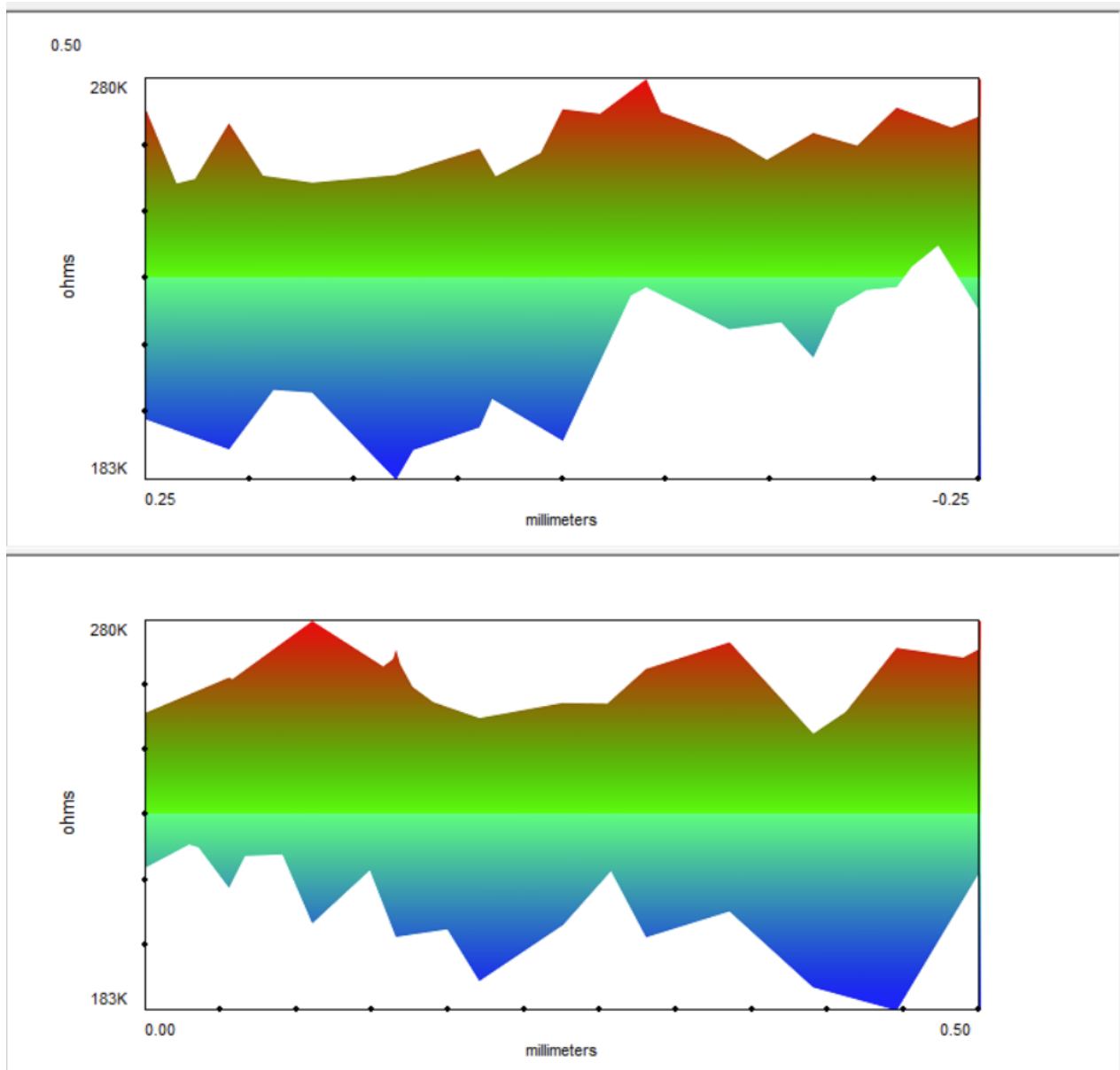
Slika 49. Topografija uzorka 7



Slika 50. 3D prikaz raspona vrijednosti realne komponente impedancije Z_{real} na uzorku 7

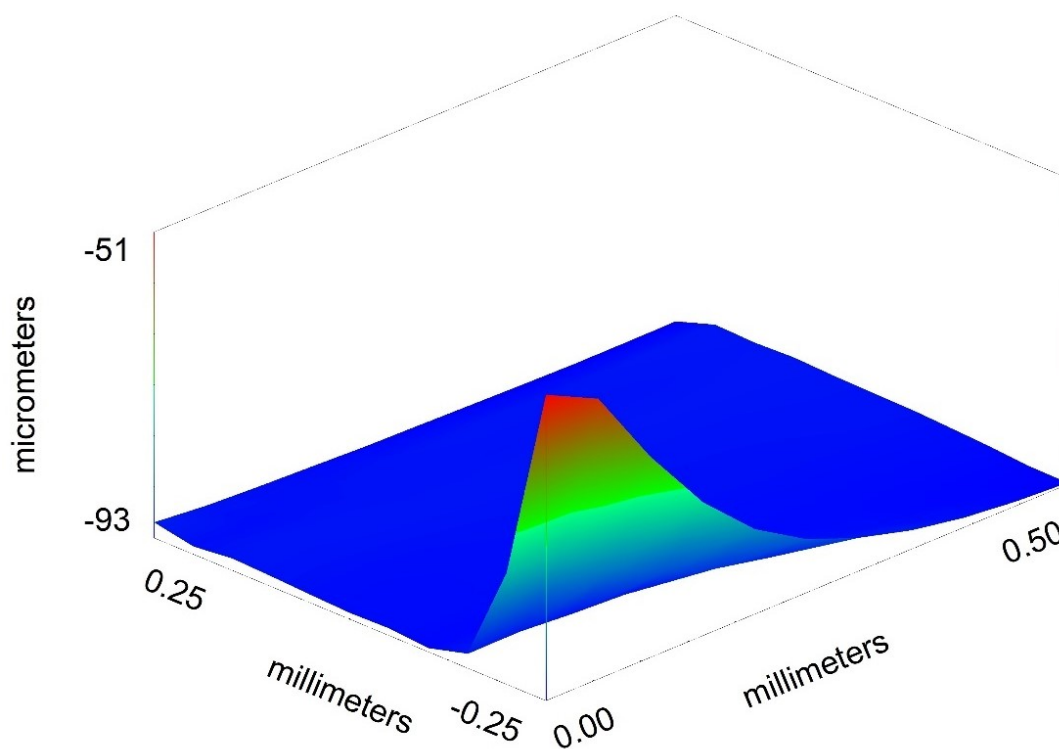


Slika 51. Prikaz Z_{real} u smjeru vertikalne osi na uzorku 7

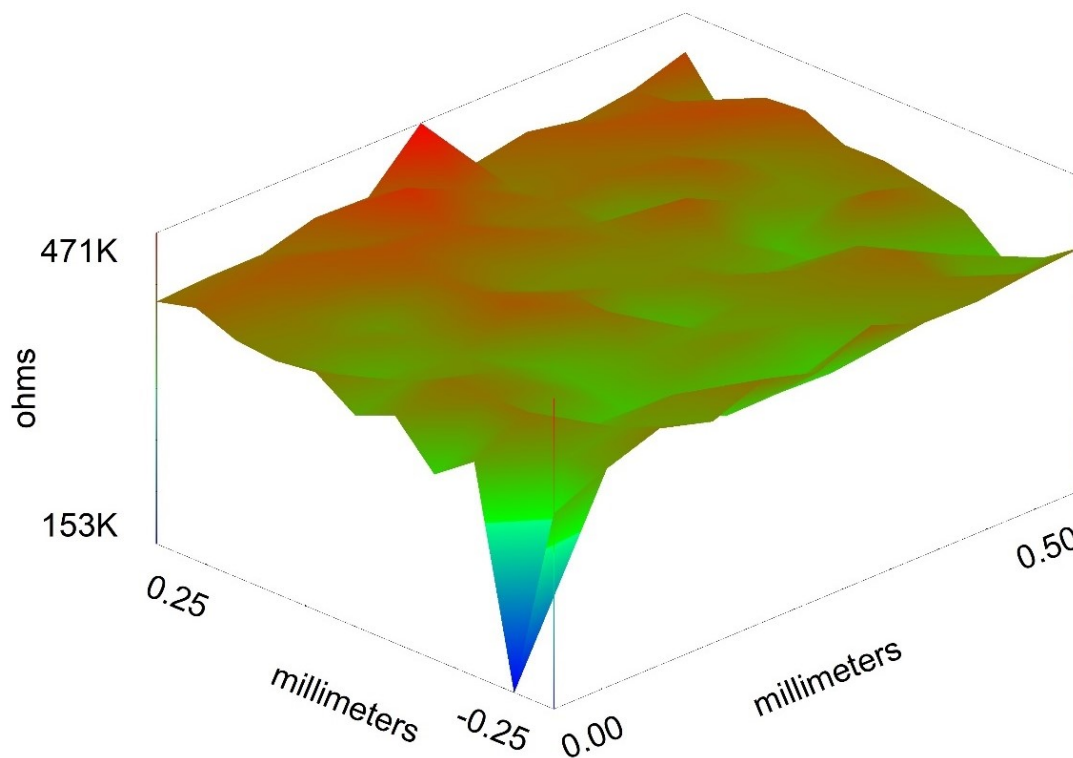


Slika 52. Prikaz Z_{real} uzduž horizontalnih osi na uzorku 7

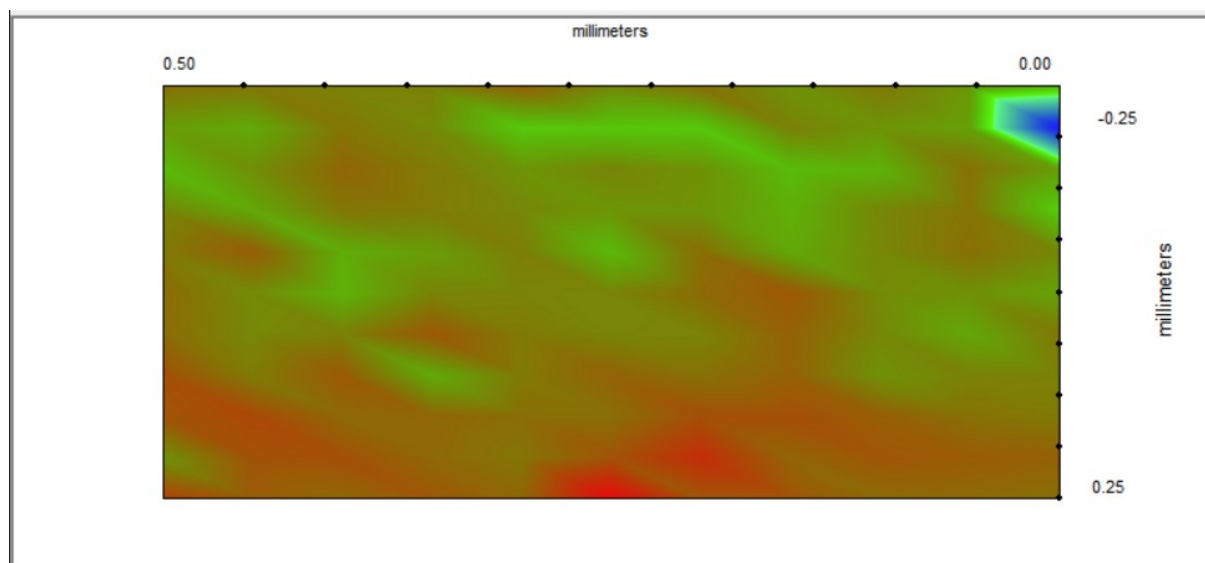
Topografija uzorka 10 prikazana je na slici 53. Ovo je uzorak s vrlo ujednačenom debljinom filma premaza, osim u jednom kutu gdje se nalazi izbočina. Zabilježene vrijednosti realne komponente impedancije Z_{real} u rasponu od 153 do 471 k Ω , vidljivo na slici 54. Izmjerena najniža vrijednost od 153 k Ω je na malom području, u kutu površine. Uzrok je diskontinuitet u premazu s malom vrijednosti otpora, budući da se radi o izbočini osnovnom materijalu. Vrijednosti realne komponente impedancije Z_{real} po površini su također su vrlo ujednačene (oko 370 k Ω), prikazane smeđom bojom na slici 55. Plavo obojano područje na toj slici jedino je područje gdje premaz dostiže minimalnu vrijednost Z_{real} . Slika 56. je prikaz slike 54. uzduž horizontalnih osi.



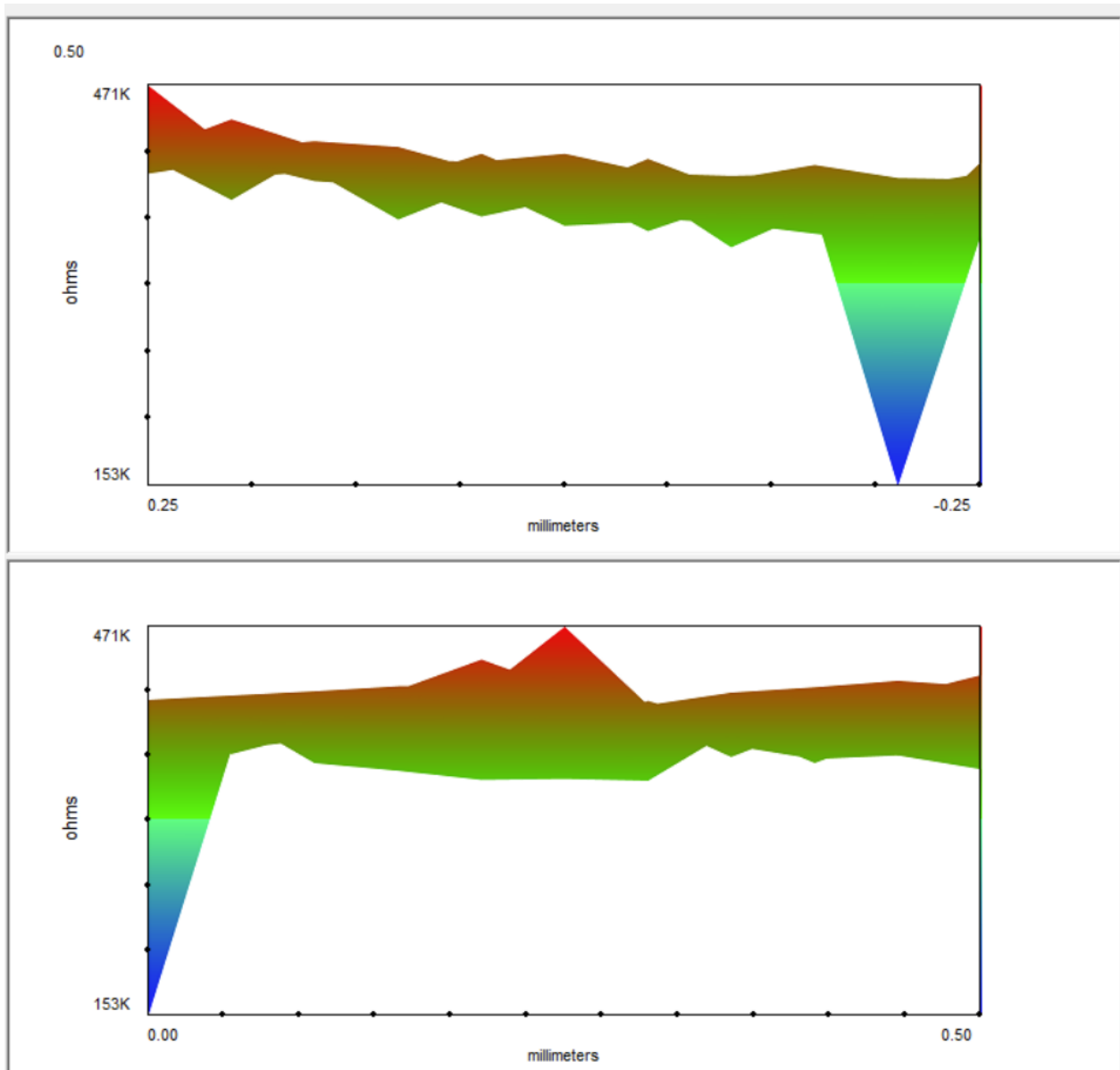
Slika 53. Topografija uzorka 10



Slika 54. 3D prikaz raspona vrijednosti realne komponente impedancije Z_{real} na uzorku 10

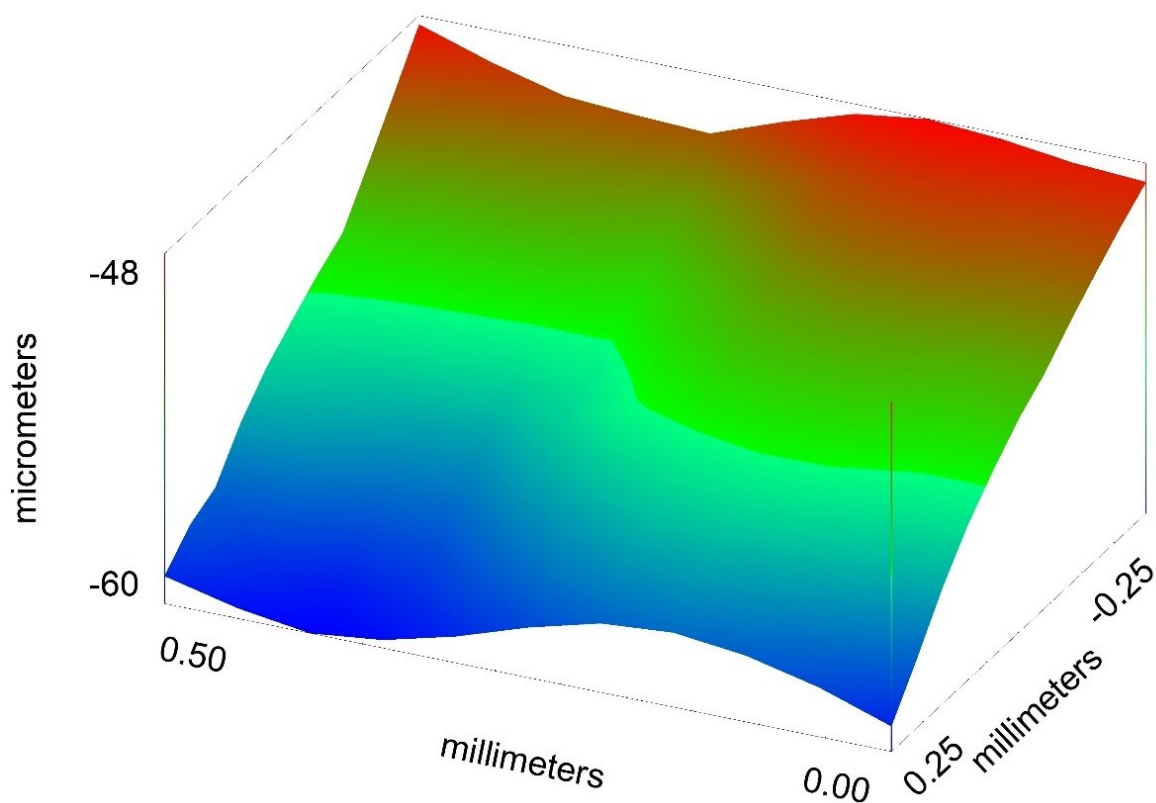


Slika 55. Prikaz Z_{real} u smjeru vertikalne osi na uzorku 10

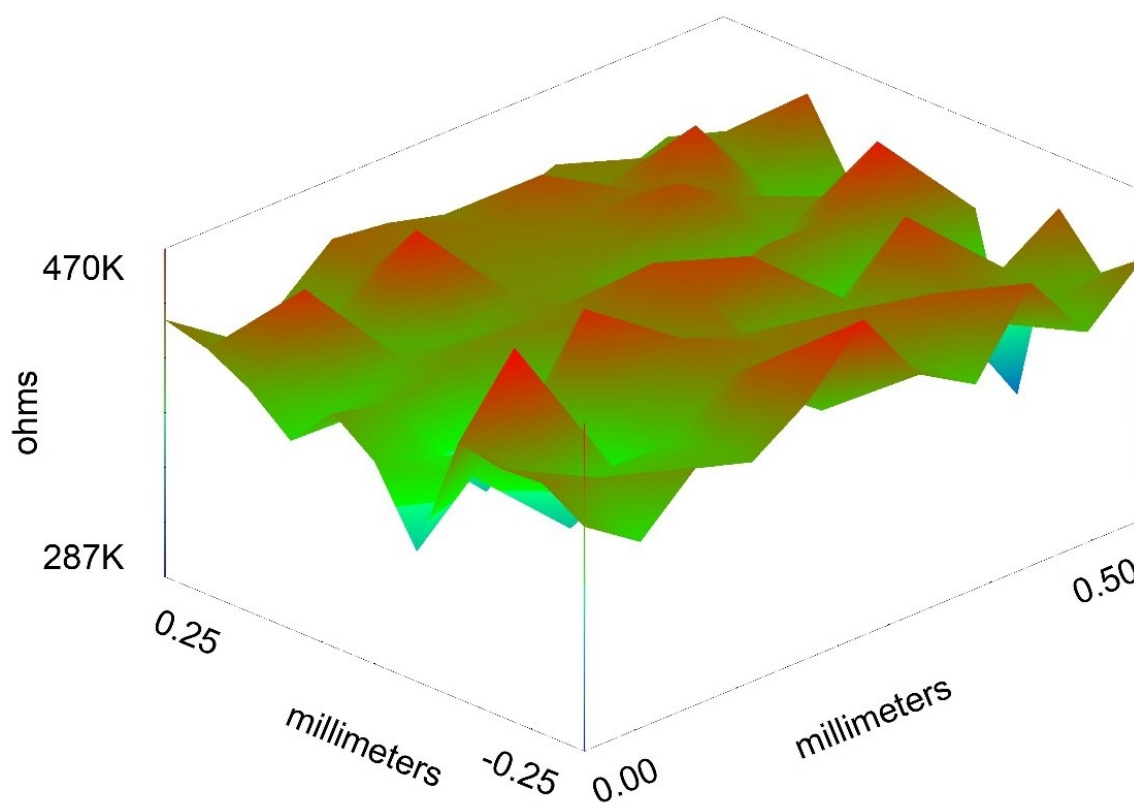


Slika 56. Prikaz Z_{real} uzduž horizontalnih osi na uzorku 10

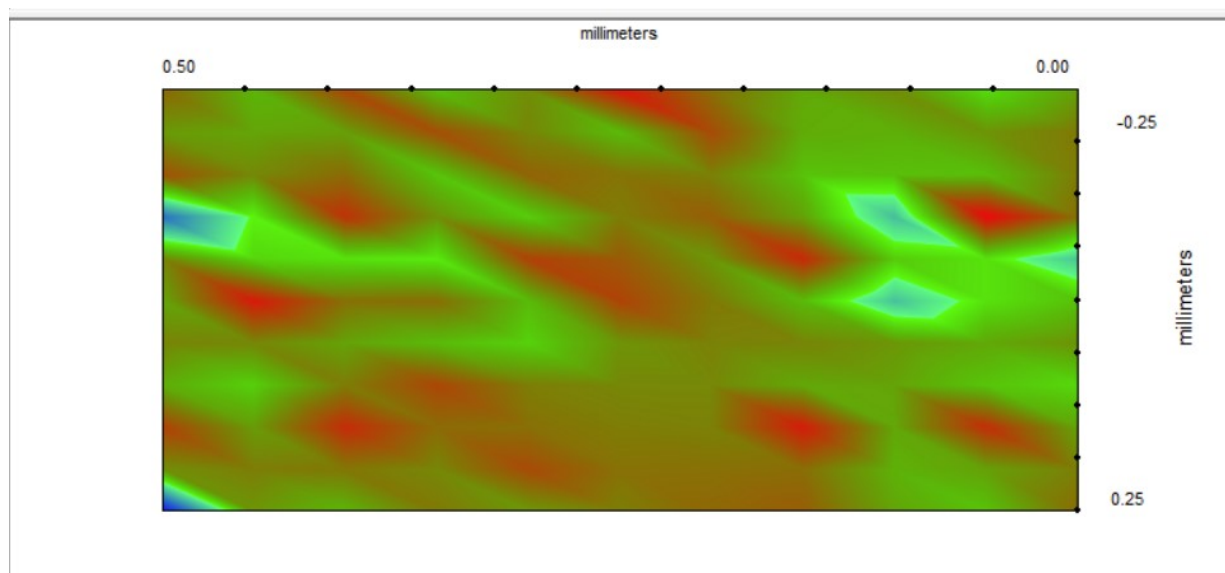
Topografija uzorka 11 prikazana je na slici 57. Kao na uzorku 7, vidljivo je smanjenje debljine sloja epoksidnog premaza od jednog do drugog ruba ispitnog područja. Za uzorak 11 su zabilježene vrijednosti realne komponente impedancije Z_{real} u rasponu od 287 do 470 k Ω , vidljivo na slici 58. Područja u kojima se vrijednosti Z_{real} približavaju maksimalnoj jednoliko su raspoređena po površini uzorka, a između njih se nalaze tirkizno i zeleno obojana područja s vrijednosti Z_{real} od oko 360 k Ω . Na dva područja uz rub ispitnog područja vrijednosti Z_{real} se približavaju minimalnoj. Ovo je prikazano na slici 59. Slika 60 je prikaz slike 58. uzduž horizontalnih osi.



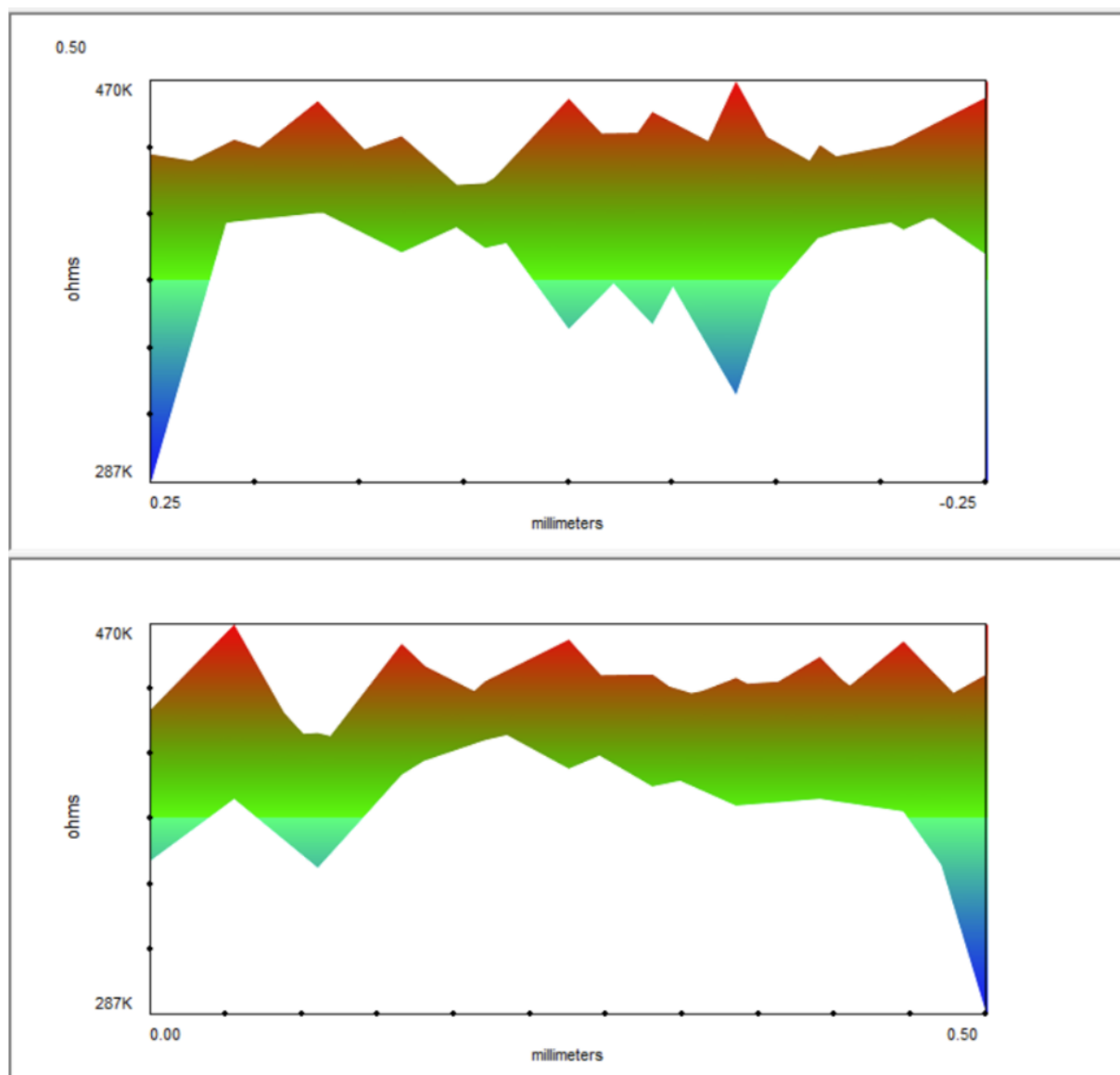
Slika 57. Topografija uzorka 11



Slika 58. 3D prikaz raspona vrijednosti realne komponente impedancije Z_{real} na uzorku 11



Slika 59. Prikaz Z_{real} u smjeru vertikalne osi na uzorku 11



Slika 60. Prikaz Z_{real} uzduž horizontalnih osi na uzorku 11

Prema rezultatima vidljivo je kako najveću korozivsku otpornost ima premaz na uzorku 3, a najmanju uzorak 7. Isto tako, premaz na uzorku 3 ima vrlo ujednačenu topografiju, dok je na premazu na uzorku 7 vidljiv gradijent debljine od jednog do drugog ruba ispitnog područja.

Tablica 20. prikazuje rezultate mjerenja debljine premaza poslije SECM ispitivanja.

Tablica 20. Rezultati mjerenja debljine premaza poslije ispitivanja

Oznaka uzorka	μm					Standardna devijacija	Srednja vrijednost $\overline{d_f}$	Srednja vrijednost prije ispitivanja $\overline{d_f}$
	1	2	3	4	5			
3	184,3	188,5	145,5	217,2	176,7	25,72	182,44	182,82
7	208,2	214,6	179,1	207,2	202,8	13,68	202,38	189,2
10	198,7	182,8	194,1	174,5	176,1	10,78	185,24	191,06
11	202,4	204,6	215,4	220,3	211,6	7,43	210,86	200,84

Rezultati pokazuju kako SECM ispitivanje nije imalo veliki utjecaj na debljinu premaza. Najmanja razlika između debljine prije i poslije ispitivanja je na uzorku 3, dok je najveća razlika na uzorku 11.

6. ZAKLJUČAK

Zaštita premazima jedna je od najvažnijih i najčešće primjenjivanih metoda zaštite od korozije. Predstavljaju fizičku barijeru između štíčene konstrukcije i okoliš te usporavaju difuziju korozijskih produkata i agresivnih kemikalija iz okoline, pružajući otpornost konstrukciji na vremenske uvjete, vlagu i abraziju. Epoksidni premazi su polimerni premazi koji nastaju umrežavanjem smola s epoksidnom skupinom i karboksilnim, hidroksilnim, fenolnim ili aminskim otvrdnjivačima. Zbog iznimne čvrstoće, kemijske otpornosti i vrlo dobrog prijanjanja na podlogu zauzimaju istaknuto mjesto među antikorozivnim premazima. Njihovo sušenje moguće je ubrzati IC zračenjem koje potiče reakcije umrežavanja.

U eksperimentalnom dijelu završnog rada provedena su usporedna ispitivanja uzoraka na kojima je epoksidni premaz bio ubrzano sušen različitim parametrima IC zračenja, s ciljem određivanja optimalnih parametara sušenja premaza. Parametri su uključivali vrijeme izlaganja zračenju i jakost plinskog IC emitera, izraženog tlakom plina. Devet uzoraka je bilo sušeno IC zračenjem, dok su preostala dva bila sušena na zraku. Ispitana su fizikalna svojstva debljine suhog filma, sjaja i tvrdoće. Provedeno je ispitivanje ubrzanim starenjem u slanoj i vlažnoj komori, u svakoj po dva uzorka, jedan sušen na zraku, drugi sušen plinskim IC emiterom. Nakon izlaganja uzoraka u komorama ponovno su ispitana fizikalna svojstva premaza. Uz njih, ispitani su stupanj hrđanja, stupanj mjehuranja, stupanj korozije oko zareza i stupanj delaminacije oko zareza na uzorcima izlaganima u slanoj komori. Ispitana je prionjivost premaza na podlogu pull-off metodom. Korozijska otpornost različito sušenih premaza bila je ispitana *ic-AC* SECM metodom pretražne elektronske mikroskopije.

Ispitivanje uzoraka u vlažnoj komori pokazalo je da nakon izlaganja nije bilo vidljivog bubrenja, ljuštenja ili pucanja premaza na bilo kojem uzorku. Debljina suhog filma ostala je gotovo nepromijenjena, dok je sjaj uzorka 1 sušenog IC zračenjem zabilježio blagi pad.

Nakon *ispitivanja uzoraka u slanoj komori* debljina suhog filma i tvrdoća ostala je gotovo nepromijenjena, a sjaj uzorka 2 sušenog IC zračenjem je zabilježio blagi pad .

Stupanj hrđanja i stupanj mjehuranja na oba uzorka izlagana u slanoj komori bio je na najnižoj vrijednosti.

Stupanj korozije oko zareza i stupanj delaminacije bio je niži na uzorku sušenom u atmosferi nego na uzorku sušenom IC zračenjem.

Ispitivanje prionjivosti pull-off metodom na neizlaganim uzrocima pokazalo je kako su svi uzorci, osim 7 i 12, zadovoljili uvjet prionjivosti od 5 MPa prema ISO 4624:2003.

Ispitivanje prionjivosti pull-off metodom na izlaganim uzrocima pokazalo je kako su uzorci izlagani u vlažnoj komori zadovoljili, dok uzorci izlagani u slanoj komori nisu zadovoljili uvjet prionjivosti od 5 MPa prema ISO 4624:2003. Uzorak 2 je prije izlaganja u slanoj komori zadovoljio ovaj uvjet.

Ispitivanje korozijske otpornosti ic-ac SECM metodom pokazalo je kako uzorak 3 ima najveću korozijsku otpornost, budući da vrijednosti realne komponente impedancije Z_{real} nalaze u rasponu 319 do 483 k Ω , s vrijednosti od oko 400 k Ω za većinu točaka površine.

Konačno, uzimajući u obzir rezultate ispitivanja fizikalnih svojstava, ispitivanje prionjivosti premaza pull-off metodom i ispitivanje korozijske otpornosti ic-ac SECM metodom, najboljim se pokazao premaz na uzorku 3. Parametri sušenja IC zračenjem ovog premaza su vrijeme sušenja od 6 minuta i tlak plinskog emitera od 10 mbar.

7. LITERATURA

- [1] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=33255>. (pristupljeno 30.12.2023.)
- [2] V. Alar, I. Stojanović, V. Šimunović, I. Juraga, Mehanizmi zaštite od korozije, autorizirana predavanja, FSB, Zagreb, 2012.
- [3] W. W. W. von Baeckmann, Handbook of cathodic corrosion protection, Elsevier Science, 1997.
- [4] <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/organic-coating>, (pristupljeno 27.02.2024.)
- [5] <https://www.architectureanddesign.com.au/getmedia/1dd9e712-64d0-402c-906e-68eccd8fffd4/Envirocare-Fluoropolymer-PVF3-organic-coating-syst.aspx> (pristupljeno 27.03.2024.)
- [6] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović: „Korozija i zaštita premazima“, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2014.
- [7] Schweitzer, P.A.: "Corrosion of Linings and Coatings, Cathodic and Inhibitor Protection and Corrosion Monitoring", CRC Press, 2007.
- [8] V. Alar, V. Šimunović, I. Stojanović: Predavanja površinska zaštita (nastavni materijali), FSB, 2014.
- [9] <https://www.polynt.com/unsaturated-polyester-resin/> (pristupljeno 03.04.2024.)
- [10] <http://www.jhpaintingcorp.com/services/commercial/epoxy-coatings.html> (pristupljeno 03.07.2024.)
- [11] <https://www.corrosionpedia.com/definition/epoxy-coating> (pristupljeno 03.07.2024.)
- [12] A. Forsgren, "Corrosion Control Through Organic Coatings ", CRC Press, 2006.
- [13] https://en.wikipedia.org/wiki/Bisphenol_A#/media/File:Bisphenol-A-Skeletal.svg (pristupljeno 04.07.2024.)
- [14] S.D. Cramer, B.S. Covino Jr.: "ASM Handbook Vol.1A: Corrosion-Fundamentals, testing and protection", ASM International, Ohio, SAD, 2003.
- [15] https://en.wikipedia.org/wiki/Bisphenol_F#/media/File:Bisphenol_F_skeletal.svg (pristupljeno 04.07.2024.)
- [16] <https://www.corrosionpedia.com/definition/coal-tar-epoxy> (pristupljeno 06.07.2024.)
- [17] <https://www.chinapowdercoatpowder.com/hr/prah-za-premazivanje-prahom/epoksidni-premaz-u-prahu/> (pristupljeno 06.07.2024.)
- [18] <https://www.keystonecoating.com/blog/epoxy-powder-coating/>(pristupljeno 07.07.2024.)

- [19] <https://hr.purdapowdercoating.com/epoxy-powder-coating/electrostatic-epoxy-powder-coating.html> (pristupljeno 12.07.2024.)
- [20] <https://encrypted-tbn2.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcShLzj1L6BsfOYKcJYRtweAncXlrs5KQ2Gw2UlqX7g30fPEqAw7> (pristupljeno 25.07.2024.)
- [21] <https://www.corrosionpedia.com/definition/5507/epoxy-mastic> (pristupljeno 25.07.2024.)
- [22] <https://www.corrosionpedia.com/definition/1765/epoxy-glue> (pristupljeno 26.07.2024.)
- [23] https://dm.henkel-dam.com/is/image/henkel/Loctite_EA_3430_142517_epoxy_24ml_EMEA?wid=2048&fit=fit%2C1&qlt=90&align=0%2C0&hei=2048 (pristupljeno 27.07.2024.)
- [24] <https://mgchemicals.com/wp-content/uploads/2020/01/9310-Grouped-TDS-2.jpg> (pristupljeno 27.07.2024.)
- [25] <https://www.corrosionpedia.com/4-types-of-concrete-floor-coatings-and-what-you-should-know-about-each/2/7031> (pristupljeno 27.07.2024.)
- [26] https://impactfloors.co.uk/app/uploads/2015/10/IMG_3119-scaled.jpg (pristupljeno 27.07.2024.)
- [27] <https://www.glassflake.com/blog/2020/06/08/glassflake-pci-2009/> (pristupljeno 27.07.2024.)
- [28] <https://www.icorr.org/development-glassflake-coatings-service-protection-hot-substrates/> (pristupljeno 27.07.2024.)
- [29] <https://5.imimg.com/data5/SELLER/Default/2021/3/TS/SK/YS/99565075/glass-flake-epoxy-coating-service.jpg> (pristupljeno 27.07.2024.)
- [30] <https://www.corrosionpedia.com/definition/6781/glass-reinforced-epoxy-gre> (pristupljeno 28.07.2024.)
- [31] <https://cpioman.com/products/glass-reinforced-epoxy-gre/> (pristupljeno 28.07.2024.)
- [32] <https://smithlinereinforcedcomposites.wordpress.com/wp-content/uploads/2014/07/gre-pipes.jpg> (pristupljeno 28.07.2024.)
- [33] https://en.wikipedia.org/wiki/Ultrasonic_cleaning#cite_note-1 (pristupljeno 28.07.2024.)
- [34] <https://onlinecoatings.org/surface-preparation-methods-in-coating-industries/> (pristupljeno 29.07.2024.)
- [35] <https://onlinecoatings.org/wp-content/uploads/2020/09/NACE-wet-abrasive-blast-standards-300x200.jpg> (pristupljeno 29.07.2024.)

- [36] <https://int-enviroguard.com/pub/media/resized/885x349/ves/blog/VaporBlastion-00.jpg> (pristupljeno 29.07.2024.)
- [37] https://www.paint.org/wp-content/uploads/2019/11/APR17_Spray-Paint_iStock-166145172_Credit-AzmanL.jpg (pristupljeno 30.07.2024.)
- [38] <https://www.graco.com/content/dam/graco/homeowner/home-projects/interior-walls/HomeownerProjects-InteriorWalls-400.jpg> (pristupljeno 30.07.2024.)
- [39] <https://stormpowercomponents.com/wp-content/uploads/2020/03/14-Epoxy-Powder-Coat-Electrostatic-Spray-700x467.jpg> (pristupljeno 30.07.2024.)
- [40] <https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcR0Jo4dCaugR1hiL5tHONTVuobybdpR5d4Eqw&s> (pristupljeno 30.07.2024.)
- [41] <https://www.imelspa.com/wp-content/uploads/2021/03/imel-spa-elettroforesi4-e1616167057884.jpg> (pristupljeno 30.07.2024.)
- [42] <https://m.media-amazon.com/images/I/71C0HkWQxJL.jpg> (pristupljeno 31.07.2024.)
- [43] <https://industrialphysics.com/knowledgebase/articles/complete-guide-to-pull-off-adhesion-testing-astm-d4541/> (pristupljeno 02.08.2024.)
- [44] <https://www.biologic.net/topics/secm101-an-introduction-to-scanning-electrochemical-microscopy/> (pristupljeno 12.08.2024.)
- [45] M. Samardžija: Bilješke s edukacije iz pretražne elektronske mikroskopije, 2024.
- [46] <https://www.biologic.net/topics/ic-secm101-an-introduction-to-intermittent-contact-scanning-electrochemical-microscopy/> (pristupljeno 13.08.2024.)
- [47] <https://www.biologic.net/topics/ac-secm101-an-introduction-to-alternating-current-scanning-electrochemical-microscopy/> (pristupljeno 19.08.2024.)
- [48] <https://www.icnirp.org/en/frequencies/infrared/index.html> (pristupljeno 19.08.2024.)
- [49] <https://www.hempel.com/-/media/Files/Global/PDF/Technical-Guidelines/Application-Methods/Infrared-curing-2023.pdf> (pristupljeno 19.08.2024.)
- [50] <https://www.pfonline.com/articles/understanding-infrared-curing> (pristupljeno 19.08.2024.)
- [51] HRN EN ISO 9227:2012, Ispitivanje korozije u umjetnoj atmosferi -- Metoda ispitivanja u slanoj komori
- [52] ISO 4628-8:2013, Boje i lakovi -- Procjena propadanja prevlaka -- Označivanje količine i veličine grešaka i intenzivnosti jednoličnih promjena izgleda -- 8. dio: Ocjenjivanje stupnja raslojavanja i korozije oko ogrebotine ili drugog umjetnog oštećenja (ISO 4628-8:2012; EN ISO 4628-8:2012)

-
- [53] HRN EN ISO 4628-2:2016, Boje i lakovi -- Procjena propadanja prevlaka --
Označivanje količine i veličine grešaka i intenzivnosti jednoličnih promjena izgleda --
2. dio: Ocjena stupnja mjehuranja (ISO 4628-2:2016; EN ISO 4628-2:2016)
- [54] HRN EN ISO 4628-3:2016, Boje i lakovi -- Procjena propadanja prevlaka --
Označivanje količine i veličine grešaka i intenzivnosti jednoličnih promjena izgleda --
3. dio: Ocjena stupnja hrđanja (ISO 4628-3:2016; EN ISO 4628-3:2016)
- [55] HRN EN ISO 4624:2023, Boje i lakovi -- Ispitivanje prionjivosti vlačnom metodom

PRILOZI

I. CD-R disc