

Zaštitni premazi s visokim udjelom cinka

Matasić, Ivan

Master's thesis / Diplomski rad

2015

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:196090>

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

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

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Ivan Matasić

Zagreb, 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Doc. dr. sc. Ivan Stojanović

Student:

Ivan Matasić

Zagreb, 2015.

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

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Ivanu Stojanoviću na savjetima i pomoći pri izradi ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se svim djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala na pomoći tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se doc. dr. sc. Suzani Jakovljević i Ivanu Vovku na pomoći kod istraživanja na skenirajućem elektronskom mikroskopu.

Na kraju bih se zahvalio svojoj obitelji i prijateljima na podršci i razumijevanju tijekom studiranja.

Ivan Matasić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za 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:	
Ur.broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: Ivan Matasić Mat. br.: 0035181259

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **ZAŠTITNI PREMAZI S VISOKIM UDJELOM CINKA**

Naslov rada na engleskom jeziku: **ZINC RICH PROTECTIVE COATINGS**

Opis zadatka:

Tehnologija zaštite od korozije jedna je od osnovnih tehnologija koje se koriste u gradnji metalnih konstrukcija. Sve stroži zahtjevi zaštite od korozije, uvjetuju stalni razvoj i poboljšanja učinkovitosti zaštite premaza. Posebnu grupu zaštitnih premaza čine premazi s visokim udjelom cinka koji zaštitu od korozije ostvaruju galvanskim učinkom.

Potrebno je detaljnije obraditi tehnologiju zaštite od korozije premazima. Izučiti literaturu i na prikladan način prikazati svojstva temeljnih epoksidnih premaza s visokim udjelom cinka. Obraditi njihove prednosti i nedostatke te usporediti s metalnim cinkovim prevlakama.

U eksperimentalnom dijelu rada izraditi ispitne pločice, odgovarajuće ih pripremiti te zaštititi različitim vrstama epoksidnih premaza s visokim udjelom cinka. Potrebno je usporedno ispitati njihova fizikalna svojstva. Provesti korozijska ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori te dati ocjenu učinkovitosti zaštite ispitanih premaza.

Zadatak zadan:

24. rujna 2015.


Rok predaje rada:

26. studenog 2015.


Predviđeni datum obrane:

2., 3. i 4. prosinca 2015.

Zadatak zadao:


Doc. dr. sc. Ivan Stojanović

Predsjednik Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Franjo Čajner

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	V
POPIS OZNAKA	VI
SAŽETAK.....	VII
SUMMARY	VIII
1. UVOD.....	1
2. METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE	3
2.1. Racionalan izbor konstrukcijskog materijala	4
2.2. Zaštitno prevlačenje	4
2.3. Zaštita konstrukcijsko-tehnološkim mjerama	6
2.4. Zaštita materijala promjenom okolnosti	6
2.5. Električne metode zaštite od korozije	7
3. ZAŠTITA OD KOROZIJE ORGANSKIM PREVLAKAMA.....	8
3.1. Uvod.....	8
3.1.1. Veziva	9
3.1.2. Pigmenti	13
3.1.3. Punila	14
3.1.4. Otapala	14
3.1.5. Aditivi	16
3.2. Mehanizam zaštitnog djelovanja premaza	17
3.2.1. Učinak barijere.....	18
3.2.2. Učinak inhibitora	19
3.2.3. Galvanski učinak.....	20
3.3. Priprema čelične površine mlazom abraziva	21
3.4. Metode nanošenja premaza.....	23
3.5. Zaštita na radu kod nanošenja premaza	28
4. EPOKSIDI.....	34
4.1. Uvod.....	34
4.2. Vrste i svojstva epoksidnih smola.....	36
4.2.1. Bisfenol-A smole	36
4.2.2. Bisfenol-F smole	37
4.2.3. Novolac smole	37
4.2.4. Otvrđivači	38
4.2.4.1. Poliamini	38
4.2.4.2. Poliamidi.....	38
4.3. Svojstva epoksidnih premaza.....	39
4.4. Prednosti i nedostaci epoksidnih premaza	40
4.5. Trendovi u razvoju epoksidnih premaza	42

5. ZAŠTITNI PREMAZI S VISOKIM UDJELOM CINKA	43
5.1. Organski premazi s visokim udjelom cinka	44
5.1.1. Epoksidni premazi s visokim udjelom cinka	44
5.2. Anorganski premazi s visokim udjelom cinka	45
5.3. Ostale prevlake cinka	48
5.3.1. Vruće pocinčavanje uranjanjem	49
5.3.2. Kontinuirano vruće pocinčavanje uranjanjem	49
5.3.3. Metalizacija cinkom	50
5.3.4. Termalna difuzija cinka	50
5.3.5. Galvanizacija	51
5.3.6. Usporedba zaštitnih premaza s visokim udjelom cinka i ostalih cinkovih prevlaka	51
5.4. Primjena zaštitnih premaza s visokim udjelom cinka	54
6. EKSPERIMENTALNI DIO	55
6.1. Priprema uzoraka	55
6.2. Mjerenje debljine premaza	57
6.3. Ispitivanje u vlažnoj komori	61
6.4. Ispitivanje u slanoj komori	66
6.5. Ispitivanje prionjivosti	71
6.5.1. Metoda mrežice (cross-cut test)	71
6.5.2. Metoda povlačenjem premaza (pull-off test)	76
6.6. Analiza mikrostrukture uzoraka	81
6.6.1. Analiza uzoraka na svjetlosnom mikroskopu	81
6.6.2. Analiza uzoraka na SEM-u	83
6.7. Učinkovitost zaštite premazima	88
6.8. Analiza rezultata eksperimentalnog dijela	89
7. ZAKLJUČAK	91
LITERATURA	92
PRILOZI	94

POPIS SLIKA

Slika 1. Primjeri korozije [2].....	1
Slika 2. Podjela prevlaka [1]	5
Slika 3. Primjena zaštitnih prevlaka za brodove [8].....	5
Slika 4. Primjer sustava katodne zaštite na brodu [10]	7
Slika 5. Temperaturna postojanost pojedinog premaza u odnosu na vezivo	12
Slika 6. Odnos između aditiva i ostalih komponenata premaza [13]	16
Slika 7. Poroznost premaza [5]	17
Slika 8. Izbjegavanje prodorne poroznosti troslojnim sustavom premaza [5]	17
Slika 9. Učinak barijere [5]	18
Slika 10. Učinak nepropusnih listićavih pigmenta u premazu [5].....	19
Slika 11. Učinak inhibitora [5].....	19
Slika 12. Galvanski učinak zaštite premazima [5]	20
Slika 13. Prikaz pripreme površine postupkom pjeskarenja	21
Slika 14. Nanošenje premaza kistom, Končar – Metalne konstrukcije d.d. [2].....	23
Slika 15. Nanošenje premaza zračnim prskanjem, Končar – Metalne konstrukcije d.d.	24
Slika 16. Nepravilno nanošenje premaza uslijed trzanja [16].....	25
Slika 17. Nepravilno nanošenje premaza zbog loše tehnike nanošenja [16]	26
Slika 18. Pravilno nanošenje premaza [16].....	26
Slika 19. Radnik izložen štetnim tvarima zbog lošeg pozicioniranja u odnosu na protok zraka [17]	30
Slika 20. Kako bi se izbjegao <i>overspray</i> , trebalo bi rotirati radni komad umjesto da radnik prska komad nasuprot smjera protoka zraka [17]	30
Slika 21. Prskanje s kratkom mlaznicom može uzrokovati <i>overspray</i> radnika [17].....	31
Slika 22. Prskanje s dugom mlaznicom onemogućava <i>overspray</i> radnika [17].....	31
Slika 23. Radnik je izložen <i>oversprayu</i> , a smanjeni doseg i istežanje mogu uzrokovati nelagodu [17].....	32
Slika 24. Korištenjem dizalice s izbjegava <i>overspray</i> radnika te problemi dosega i istežanja [17]	32
Slika 25. Radnici su izloženi <i>oversprayu</i> zbog svog položaja u odnosu na ostale radnike [17]	33
Slika 26. Korištenjem cik-cak radnih mjesta izbjegava se <i>overspray</i> radnika [17]	33
Slika 27. Osnovna podjela epoksida [20].....	34
Slika 28. Primjena epoksidnog premaza na mostovima, Podsusedski most	35
Slika 29. Aplikacija vodorazrjeđivog epoksidnog premaza na vagon, TŽV Gredelj	35
Slika 30. Molekula bisfenol-A smole [21]	36
Slika 31. Molekula bisfenol-F smole [21].....	37
Slika 32. Shematski prikaz redoslijeda operacija kod samoobnavljanja [24]	42
Slika 33. Shematski prikaz organskog premaza s visokim udjelom cinka [23].....	44
Slika 34. Shematski prikaz anorganskih premaza s visokim udjelom cinka [23]	46
Slika 35. Primjer upotrebe anorganskih premaza s visokim udjelom cinka [27].....	46
Slika 36. Mikrostrukture cinkovih prevlaka [28]	48
Slika 37. Most Øresund zaštićen temeljnim premazom s visokim udjelom cinka, čiji sustav je projektiran tako da nema potrebe za naknadnim održavanjem više od 100 godina [28]	54
Slika 38. Ocjenjivanje hrapavosti površine pomoću komparatora.....	55

Slika 39. Ispitivanje klimatskih uvjeta pomoću uređaja Elcometer 319	56
Slika 40. Priprema dvokomponentnog eposkidnog premaza s visokim udjelom cinka.....	56
Slika 41. Nanošenje premaza na uzorke, Končar - Metalne konstrukcije d.d.....	57
Slika 42. Mjerenje debljine mokrog filma premaza (DMF) češljem	57
Slika 43. Mjerenje debljine suhog filma premaza uređajem Elcometer 456	58
Slika 44. Uzorci u vlažnoj komori na početku ispitivanja	61
Slika 45. Slana komora Ascott S450	66
Slika 46. Uzorci u slanoj komori prije ispitivanja.....	66
Slika 47. Mikrostruktura uzorka A, povećana 500 puta na svjetlosnom mikroskopu	81
Slika 48. Mikrostruktura uzorka H, povećana 500 puta na svjetlosnom mikroskopu	81
Slika 49. Mikrostruktura uzorka CG, povećana 500 puta na svjetlosnom mikroskopu.....	82
Slika 50. Mikrostruktura uzorka CR, povećana 500 puta na svjetlosnom mikroskopu	82
Slika 51. Skenirajući elektronski mikroskop Tescan Vega 5136 MM i EDX analizator Oxford Instruments	83
Slika 52. Uzorak prije ispitivanja na skenirajućem elektronskom mikroskopu.....	83

POPIS TABLICA

Tablica 1. Pregled troškova korozije [3]	2
Tablica 2. Prosječni udio pojedinih komponenata u premazu [13].....	9
Tablica 3. Stupnjevi pripreme površine prema standardu HRN EN ISO 8501-1 [15].....	22
Tablica 4. Svojstva epoksidnih premaza [23]	39
Tablica 5. Uobičajene greške i najvjerojatniji uzroci grešaka kod epoksidnih premaza [19]..	41
Tablica 6. Svojstva premaza s visokim udjelom cinka [28].....	47
Tablica 7. Debljina prevlake cinka [29]	52
Tablica 8. Debljina mokrog filma (DMF) na uzorcima	58
Tablica 9. Debljina suhog filma (DSF) na uzorcima prije ispitivanja u vlažnoj komori	59
Tablica 10. Debljina suhog filma (DSF) na uzorcima prije ispitivanja u slanoj komori	60
Tablica 11. Usporedba uzoraka A prije i nakon 240 sati ispitivanja u vlažnoj komori	62
Tablica 12. Usporedba uzoraka H prije i nakon 240 sati ispitivanja u vlažnoj komori	63
Tablica 13. Usporedba uzoraka CG prije i nakon 240 sati ispitivanja u vlažnoj komori.....	64
Tablica 14. Usporedba uzoraka CR prije i nakon 240 sati ispitivanja u vlažnoj komori.....	65
Tablica 15. Usporedba uzoraka A prije i nakon 240 sati ispitivanja u slanoj komori	67
Tablica 16. Usporedba uzoraka H prije i nakon 240 sati ispitivanja u slanoj komori	68
Tablica 17. Usporedba uzoraka CG prije i nakon 240 sati ispitivanja u slanoj komori.....	69
Tablica 18. Usporedba uzoraka CR prije i nakon 240 sati ispitivanja u slanoj komori	70
Tablica 19. Prikaz ispitivanja prionjivosti premaza prema redoslijedu rada	71
Tablica 20. Ocjene prionjivosti uzoraka A.....	72
Tablica 21. Ocjene prionjivosti uzoraka H.....	73
Tablica 22. Ocjene prionjivosti uzoraka CG	74
Tablica 23. Ocjene prionjivosti uzoraka CR	75
Tablica 24. Redoslijed ispitivanja prionjivosti <i>pull-off</i> metodom.....	76
Tablica 25. Vrijednosti vlačne čvrstoće uzoraka A.....	77
Tablica 26. Vrijednosti vlačne čvrstoće uzoraka H.....	78
Tablica 27. Vrijednosti vlačne čvrstoće uzoraka CG	79
Tablica 28. Vrijednosti vlačne čvrstoće uzoraka CR	80
Tablica 29. Analiza A uzorka na skenirajućem elektronskom mikroskopu.....	84
Tablica 30. Analiza H uzorka na skenirajućem elektronskom mikroskopu.....	85
Tablica 31. Analiza CG uzorka na skenirajućem elektronskom mikroskopu	86
Tablica 32. Analiza CR uzorka na skenirajućem elektronskom mikroskopu	87
Tablica 33. Maseni udio kemijskih elemenata u premazima s visokim udjelom cinka	88
Tablica 34. Ocjena učinkovitosti zaštite organskih premaza s visokim udjelom cinka nakon 240 sati ispitivanja u slanoj komori.....	88

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
ASTM		Američko društvo za testiranje i materijale
BDP		Bruto društveni proizvod
DMF	μm	Debljina mokrog filma
DSF	μm	Debljina suhog filma
HOS	g/l	Hlapivi organski spojevi
HV		Tvrdoća po Vickersu
HRC		Tvrdoća po Rockwellu
ISO		Međunarodna organizacija za normizaciju
RH	%	Relativna vlažnost zraka
SEM		Skenirajući elektronski mikroskop
T_a	°C	Temperatura zraka
T_d	°C	Temperatura rošenja
T_s	°C	Temperatura podloge
T_Δ	°C	Delta temperatura
USD		Američki dolar
UV		Ultraljubičasto svjetlo

SAŽETAK

U radu je prikazana tehnologija zaštite od korozije zaštitnim premazima s visokim udjelom cinka koji zaštitu od korozije ostvaruju galvanskim učinkom. Detaljno su opisana svojstva zaštitnih premaza, naročito zaštitnih premaza s visokim udjelom cinka, usporedba cinkovih prevlaka, metode i zaštita na radu kod nanošenja premaza. U eksperimentalnom dijelu rada provedena su usporedna ispitivanja uzoraka četiri vrste epoksidnih premaza s visokim udjelom cinka različitih proizvođača. Cilj je bio odrediti koji će od tih uzoraka pokazati najbolja zaštitna svojstva i kako im se mijenjaju fizikalna svojstva nakon izlaganja u slanoj i vlažnoj komori. Sukladno dobivenim rezultatima nakon izlaganja u komorama dodijeljena im je ocjena učinkovitosti zaštite od korozije.

Ključne riječi: korozija; zaštitni premazi; cink

SUMMARY

This thesis presents corrosion protection technology with zinc rich protective coatings which provide corrosion protection via galvanic effect. Properties of protective coatings especially zinc rich protective coatings, comparison with metal zinc coatings, techniques and safety measures during coatings application are described in detail. Four different samples of epoxy zinc rich protective coatings were simultaneously tested during the experimental part of the thesis. The aim of the testing was to determine which one of the samples will provide the best anticorrosion properties and how do their mechanical properties change after being exposed in a hostile environment. Each of them got an anticorrosion efficiency grade according to the obtained results after exposure in the salt spray and humidity test chamber.

Key words: corrosion; protective coatings; zinc

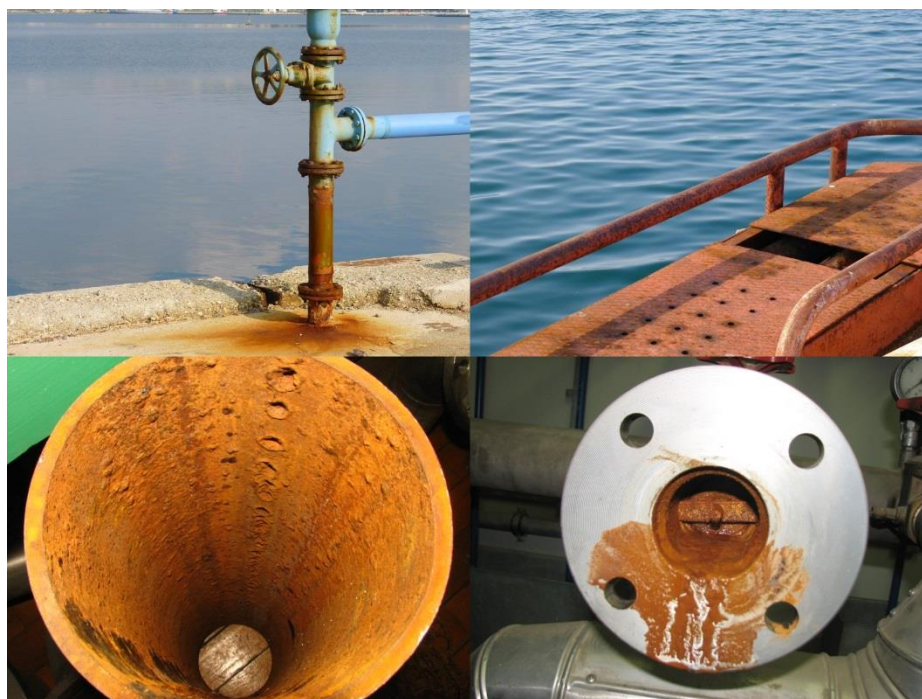
1. UVOD

Konstruktivski materijali u obliku bilo kakvih tvorevina podložni su nenamjernim odnosno štetnim promjenama, tj. pojavama i procesima koje smanjuju njihovu uporabnu vrijednost. Takve promjene zahvaćaju konstruktivske materijale od trenutka njihova dobivanja pa sve do otpreme na otpad ili recikliranje [1].

Mnoge od tih pojava i procesa zbivaju se pri dodiru konstruktivskog materijala s nekim fluidnim medijem (okolinom), tj. s plinom ili kapljevinom. Najrašireniji je štetni proces ove vrste korozija koja kemijskim međudjelovanjem materijala i medija razara materijal pretvarajući ga u drugu tvar pri čemu se često nepoželjno mijenja i sastav fluida.

Zbog tehničke i gospodarske važnosti korozije velik se dio površinske zaštite odnosi na sprječavanje tog procesa pa se naziva zaštitom od korozije.

Korozija može uzrokovati brojne neželjene posljedice poput zastoja postrojenja, gubitka proizvoda njegovim istjecanjem iz oštećenih spremnika te samim time i zagađenje okoliša, kontaminaciju proizvoda u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji te smanjenje iskoristivosti procesa [1]. Primjeri korozije su prikazani na slici 1.



Slika 1. Primjeri korozije [2]

Gubici zbog korozije su veliki, npr. [3, 4, 5]:

- prema statistici švedskog Instituta za koroziju, od korozije je tijekom 33 godine propalo 44 % ukupno proizvedenog željeza
- 10 % svih troškova održavanja zrakoplova u Sjedinjenim Američkim Državama otpada na otklanjanje korozije
- korozija u automobilskoj industriji Sjedinjenih Američkih Država iznosi oko 23,7 milijardi američkih dolara godišnje
- novi automobili izdrže svega šest mjeseci bez pojave korozije u obalnom dijelu Arapskog zaljeva
- svako novorođeno dijete u svijetu ima godišnji korozijski dug od 40 američkih dolara.

U tablici 1 su prikazani podaci o kretanju izravnih troškova korozije u različitim državama.

Tablica 1. Pregled troškova korozije [3]

Država	Godišnji troškovi korozije [USD]	Postotak BDP [%]	Godina
SAD	5,5 milijardi	2,1	1949.
Indija	32 milijuna	-	1960.
Finska	54 milijuna	-	1965.
Zapadna Njemačka	6 milijardi	3	1967.
Japan	9,2 milijardi	1,8	1974.
SAD	70 milijardi	4,2	1975.
Australija	2 milijarde	1,5	1982.
Kuvajt	1 milijarda	5,2	1987.
SAD	276 milijardi	3,1	2002.
SAD	500,7 milijardi	3,1	2013.

Godišnji troškovi korozije mogli bi se smanjiti za više od 30 % ukoliko bi se redovito koristile postojeće metode zaštite od korozije. Iz toga razloga je 24. travanja proglašen Međunarodnim danom svjesnosti o koroziji kako bi se povećala svijest okoline o složenom problemu kao što je korozija.

2. METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE

Od konstrukcijskih materijala se očekuje da uz što nižu cijenu imaju izvrsna mehanička svojstva i svojstva obradljivosti, a da u isto vrijeme osiguraju i korozivnu otpornost. Navedena svojstva, osim u slučaju korištenja na primjer visokokorozivski postojanih materijala poput nehrđajućih čelika, legura nikla i sl. u praktičnom slučaju rijetko može ispuniti sam konstrukcijski materijal.

Metode zaštite od korozije temelje se na teoriji korozivnih procesa. Izmjenama unutrašnjih (karakteristike konstrukcijskog materijala) i vanjskih (karakteristike okoline) čimbenika se utječe na usporavanje ili zaustavljanje korozivnih procesa.

Iz teorije kemijske korozije proizlazi da se osnovne metode borbe protiv te pojave mogu temeljiti na smanjenju ili poništenju kemijskog afiniteta, na sniženju energetske razine sustava ili na poboljšanju zaštitnih svojstava korozivnih produkata.

Nadalje proizlazi da se ta pojava može zakočiti ili onemogućiti sprečavanjem nastanka elektrolita, sniženjem ili poništenjem afiniteta, tj. razlike ravnotežnih potencijala anodnog i katodnog procesa, povišenjem omskog otpora u strujnom krugu korozivnog članka, povišenjem anodne ili katodne polarizacije i povećanjem anodne površine.

U tehnici se metode zaštite od korozije obično ne klasificiraju prema primijenjenom teorijskom principu, nego prema načinu provođenja.

Prema takvoj klasifikaciji borba protiv korozije metala može se provesti [6]:

- racionalnim izborom konstrukcijskog materijala
- zaštitnim prevlačenjem, tj. nanošenjem
 - metalnih prevlaka
 - anorganskih nemetalnih prevlaka
 - organskih prevlaka
- konstrukcijsko - tehnološkim mjerama
- zaštita materijala promjenama okolnosti
- električnim metodama.

2.1. Racionalan izbor konstrukcijskog materijala

Racionalan izbor konstrukcijskog materijala nije moguć bez poznavanja njegova korozijskog ponašanja. Ono naravno ovisi o unutrašnjim i vanjskim korozijskim faktorima. Stoga se određeni materijal korozijski ponaša vrlo različito, ovisno o mediju u kojemu se nalazi te fizikalnim uvjetima.

Upotrebljivost konstrukcijskog materijala za neku svrhu definirana je njegovom cijenom te mehaničkim, tehnološkim i korozijskim svojstvima.

U tehničari se brzina korozije najčešće izražava u mm/god., tj. kao prosječna dubina godišnjeg prodiranja korozije u materijal. Ta veličina mjerodavna je za ocjenu nekog konstrukcijskog materijala samo ako korozija približno ravnomjerno napada čitavu izloženu površinu i ako se njen tok može odrediti približno pravcem. Tada je metal obično upotrebljiv kad je brzina korozijskog prodiranja manja od 0,1 mm/god. Ako navedeni uvjeti nisu ostvareni, što je u praksi češće, ne može se upotrebljivost nekog metala za određenu svrhu egzaktno odrediti bez dubljeg uvida u njegovo korozijsko ponašanje pod danim okolnostima [6].

2.2. Zaštitno prevlačenje

Svojstva površinskih slojeva konstrukcijskih metala često određuju njihovu vrijednost jer ona presudno utječu na trajnost u eksploataciji, a time i na ekonomičnost primjene.

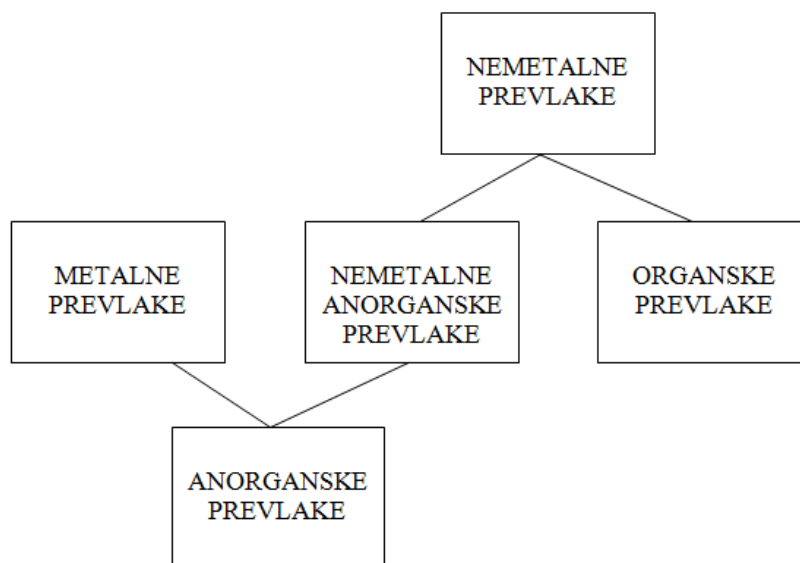
U industrijski razvijenim zemljama se u posljednje vrijeme tehnologije površina označavaju kao ključne tehnologije jer o njihovoj primjeni uvelike ovisi kvaliteta proizvoda [7].

Ako se zna da odabrani konstrukcijski materijal neće biti dovoljno postojan pod predviđenim uvjetima, treba promijeniti uvjete ili nanijeti zaštitnu prevlaku.

Nanošenje prevlaka na površinu najraširenija je metoda zaštite od korozije te pritom treba osigurati dovoljnu postojanost same prevlake kako bi se ostvarila trajnost i pouzdanost prevučenog proizvoda.

Prevlake se prema karakteru tvari koja čini povezani sloj (opnu) na površini podloge (supstrata) dijele na **metalne**, **anorganske nemetalne** i **organske** prevlake (slika 2) [1].

Prevlake veće debljine često se nazivaju *oblogama*, a tanke prevlake *filmovima*.



Slika 2. Podjela prevlaka [1]

Premda svaka prevlaka mora štiti podlogu, glavna svrha prevlačenja može biti različita. Prema tom kriteriju razlikuju se [1]:

- *zaštitne prevlake u užem smislu riječi* (slika 3)
- *dekorativne prevlake* koje daju estetski dojam
- *funkcionalne prevlake* kojima se postižu određena svojstva površine bitna za primjenu proizvoda
- *reparaturne prevlake* kojima se popravljaju proizvodi premalih dimenzija ili regeneriraju proizvodi pohabani, odnosno oštećeni u eksploataciji.



Slika 3. Primjena zaštitnih prevlaka za brodove [8]

2.3. Zaštita konstrukcijsko-tehnološkim mjerama

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

Osnovna su pravila u tom smislu [6]:

- za toplinske uređaje predvidjeti djelotvoran sustav za hlađenje konstrukcijskog materijala
- što jednostavnije oblikovati konstrukciju kako bi se mogla lako čistiti i kvalitetno zaštititi prevlakama
- onemogućiti nagomilavanje vode ili agresivnih tekućina u uređaju tako da tekućine mogu lako otjecati pri eksploataciji i pranju uređaja
- pri proračunu uzeti u obzir predvidivo smanjenje dimenzija zbog korozije
- izbjegavati visoke temperature, tlakove, naprezanja i brzine gibanja medija ako to nije funkcionalno potrebno
- provoditi plansko i preventivno održavanje
- racionalno kombinirati konstrukcijske materijale (metale i nemetale) i zaštitne metode (npr. bruniranje s uljenjem, fosfatiranje s ličenjem, katodnu zaštitu s premazivanjem).

Osim prethodno iznesenih konstrukcijsko – tehnoloških mjera potrebno je izbjegavati spajanje metala različitih stupnjeva 'plemenitosti' tj. različitog potencijala s ciljem izbjegavanja nastanka bimetalne korozije.

Nadalje, potrebno je voditi računa da prilikom zavarivanja ili temeljenja ne dođe do nastanka pukotina u kojima bi se mogla nakupljati vlaga uzrokujući pojavu korozije u procijepu [6].

2.4. Zaštita materijala promjenom okolnosti

Zaštita konstrukcijskih materijala promjenama okolnosti provodi se mijenjanjem vanjskih činitelja procesa oštećivanja, tj. sastava medija i fizikalnih veličina nametnutih izvana sustavu materijal/medij [1].

U ovom slučaju zaštita od korozije se provodi [1]:

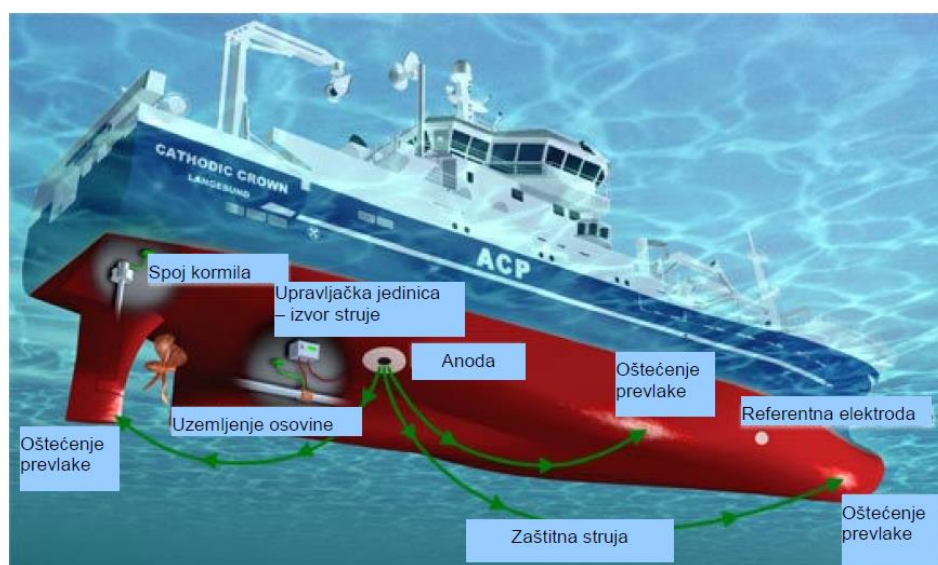
- potpunom zamjenom medija
- promjenama koncentracije parcijalnog tlaka, odnosno udjela pojedinih sastojaka u mediju, i to najčešće uklanjanjem korozivnog sastojka ili dodavanjem inhibitora korozije i
- promjenama fizikalnih veličina kao što su temperatura, relativna brzina gibanja između materijala i medija, elektrodni potencijal i mehanička naprezanja.

2.5. Električne metode zaštite od korozije

Katodna i anodna zaštita su električne metode zaštite od korozije.

Postupak katodne zaštite materijala se temelji na privođenju elektrona metalu, bilo iz negativnoga pola istosmjerne struje (narinuta struja) bilo iz neplemenitijeg metala (žrtvovana anoda), sve dok potencijal objekta ne padne ispod zaštitne vrijednosti jednake ravnotežnom potencijalu anode korozijskoga članka, čime nestaje afinitet za koroziju, tj. metal postaje imun [9]. Primjer katodne zaštite na brodu prikazan je slikom 4.

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



Slika 4. Primjer sustava katodne zaštite na brodu [10]

3. ZAŠTITA OD KOROZIJE ORGANSKIM PREVLAKAMA

3.1. Uvod

Organske prevlake (premazi) imaju nezamjenjivu ulogu u zaštiti metalnih konstrukcija od korozije. Pritom, učinkovitost zaštite ne ovisi isključivo samo o svojstvima prevlake već i o karakteru same metalne osnove, pripremi površine i tehnologiji nanošenja prevlake.

U praksi je stoga neophodno uzeti u obzir cijeli sustav i tehnologiju izvođenja zaštite uključujući i najčešće kompliciran sastav same prevlake.

Zaštita metala premazima jedan je od najrasprostranjenijih postupaka zaštite u tehnici, čak 3/4 metalnih površina zaštićeno je premazima. Jedan od osnovnih razloga tome je relativno niska cijena premaza u odnosu na druge metode zaštite od korozije [7].

Premazi se, osim u zaštitne svrhe, nanašaju i zbog poboljšanja estetskog izgleda metalne površine (dekorativni premazi) pa tako postoje bezbojni i različito obojeni premazi, zatim mutni, sjajni i mat premazi, a moguće je postići i dojam sjajnog ili kovanog metala.

Osnovni cilj nanošenja premaza je razdvajanje metalne podloge i okoliša pa stoga oni moraju biti dovoljno postojani i trajni u uvjetima eksploatacije. Tako je i najvažnije tehničko svojstvo premaza njihova trajnost. Sustav zaštite premazima sastoji se obično od temeljnog sloja, jednog ili više međuslojnih slojeva te završnog sloja, od kojih svaki ima svoju ulogu. Općenito se može reći da je premaz materijal koji je nakon nanošenja na podlogu stvorio čvrsti film. Postoje i razni specijalni premazi raznolike funkcije, kao na primjer: premazi za električnu izolaciju, antivegetativni premazi za zaštitu podvodnih konstrukcija, kitovi, premazi za označavanje, protupožarni premazi, itd. [11].

Svaka organska prevlaka je složeno višekomponentna smjesa koja se sastoji od slijedećih komponenti [12]:

- veziva
- pigmenata
- otapala
- punila
- aditiva,

pri čemu su u tablici 2 prikazani prosječni maseni udio i postotak cijene pojedine komponente u premazu.

Tablica 2. Prosječni udio pojedinih komponenata u premazu [13]

Komponenta premaza	Maseni udio [%]	Cijena premaza [%]
Vezivo	29,5	31,7
Otapalo	27,4	15,5
Voda	10,6	-
Pigmenti	18,7	45,9
Punila	12,3	3,5
Aditivi	1,5	3,4
Ukupno	100	100

3.1.1. Veziva

Veziva su neisparljive organske tvari u obliku viskoznih kapljevina ili smola. U određenom premaznom sredstvu često se kombiniraju različita veziva, pri čemu funkcija dodanih sastojaka jest poboljšanje performansi premaza, odnosno postizanje trajnih i čvrstih, ujedno i fleksibilnih filmova dobre adhezije. Važna su veziva na osnovi sušivih masnih ulja, poliplasta, derivata celuloze, prirodnih smola, prirodnog ili sintetičkog kaučuka i bituminoznih tvari.

Prema djelovanju veziva, premaze dijelimo u tri glavne grupe [1]:

- oksidirajući
- fizički sušivi ili jednokomponentni
- kemijski sušivi ili dvokomponentni.

Svi konvencionalni premazi pripadaju oksidirajućim premazima, dok složeni premazi mogu biti ili fizički, ili kemijski sušivi premazi.

Prirodna sušiva ulja spadaju u najstarija veziva. Po kemijskom sastavu to su esteri glicerola i masnih (karboksilnih) kiselina, među kojima prevladavaju one s dvostrukim vezama između atoma ugljika. Prirodna ulja koja se najviše koriste u premazima su: laneno, sojino, kokosovo, tungovo. Uljne se boje suše, odnosno otvrdnjavaju oksidativnom polimerizacijom djelovanjem kisika iz zraka, pri čemu je taj proces dug i do nekoliko dana za slojeve debele do 100 μm , pa se ubrzava dodatkom manje količine katalizatora. Uljni su premazi primjenjivi za drvo i metale, žilavi su i postojani u atmosferi, ali su meki, neotporni na visoke temperature i nepostojani u mnogim kapljevinaama pri trajnom uranjanju [1].

Bitumeni i **katranske smole** potječu iz nafte (bitumeni), odnosno iz ugljenog katrana (katranske smole). Suše se isparavanjem otapala, čvrsto prijanjaju na metale i postoje u vodi i tlu te u slabo kiselim i slabo lužnatim otopinama. Nedostatak im je što su primjenjivi samo u uskom temperaturnom rasponu od $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pri niskim temperaturama postaju krhki, a pri višima meki i ljepljivi. Nepostojani su u organskim otapalima. Bituminozne tvari su crne i tamnosmeđe pa nije moguća njihova primjena za premaze svjetlijih nijansi. Zbog niske cijene, primjenjuju se za zaštitu podova, krovova, silosa i cjevovoda. [5].

Alkidne smole, poliesteri viševalentnih alkohola i dvovalentnih karbonskih kiselina, su najraširenija poliplastična veziva. Čisti alkidni naliči nisu sušivi na zraku, pa ih nakon isparavanja treba peći pri $120\text{-}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ radi kemijskog otvrdnjavanja. Alkidi se vrlo često modificiraju drugim vezivima, među kojima su najvažnija sušiva, polusušiva i nesusiva ulja, aminoplasti, fenoplasti, epoksidne smole, poliuretani i dr. Čisti alkidi daju tvrde i glatke prevlake, otporne i do $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ i postoje u atmosferi i slatkoj vodi. Dodatak masnih ulja čini prevlake mekšima, ali žilavijima tj. otpornijima na savijanje i udarce. Modificiranje epoksidnim smolama, poliuretanima i akrilatima povećava postojanost u slabo kiselim i slabo lužnatim otopinama, a modificiranje fenoplastima i sikonima otpornost na više temperature. Posebnim postupkom modifikacije mogu se dobiti vodotopljive alkidne smole [1].

Epoksidne smole su poliesteri viševalentnih alkohola i fenola koji sadrže etilenoksidne prstene i slobodne OH^- skupine, što omogućuje njihovo katalitičko ili termičko otvrdnjavanje daljnjim povećavanjem i umrežavanjem makromolekula, pri čemu često sudjeluju i drugi fenoli, amidi, poliamidi i poliuretani. Upotrebljavaju se kao veziva u jednokomponentnim premazima koji se peku i neki od njih su vodorazrjedivi, kao i u dvokomponentnim premazima koja otvrdnjavaju katalitički ili pečenjem.

Podnose temperature do $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ i postoje u atmosferi i vodi, u kiselim i lužnatim vodenim otopinama, u tlu kao i u organskim otapalima. Prednosti su im i dobro prijanjanje za podlogu, čvrsti su i glatki, otpornost na abraziju i kemikalije, a dodatkom katrana povećava im se žilavost. Na suncu su epoksidni slojevi skloni kredanju, tj. površinskoj pojavi prašine zbog raspada veziva po utjecajem ultraljubičastih zraka, čime se kvare izgled prevlaka, a smanjuje i otpornost na trošenje trenjem [1, 13].

Poliuretani (PUR) su smole koje nastaju reakcijama između organskih spojeva s izocijanatnim radikalima i viševalentnih fenola, alkohola i drugih organskih spojeva. Premazna sredstva na osnovi poliuretana su jedno- ili češće dvokomponentna.

Najkvalitetnije prevlake daju dvokomponentna sredstva koja otvrdnjavajući tvore opne s lijepim izgledom (tj. s nijansom i sjajem) postojanim na sunce, otporne na abraziju i na temperature do 170 °C. U ovisnosti o sastavu poliuretanske prevlake značajno variraju, pa mogu biti meke i rastezljive, nešto tvrđe i povratno taljive pri grijanju, odnosno tvrđe i netaljive nakon katalitičkog ili toplinskog otvrdnjavanja.

Prevlake su postojane u atmosferi i vodi, u kiselim i lužnatim otopinama i u organskim otapalima. Poliuretani se nanose na metalne i nemetalne podloge [1]. Zavisno od kemijskog sastava poliuretanski premazi mogu biti jednokomponentni i dvokomponentni, te na bazi otapala, vode ili krutog stanja kao praškasti premaz. Suše se pod različitim uvjetima, od sušenja iznad 0 °C pa sve do 200 °C u pećima [14].

Vinilne smole su termoplastični polimeri na osnovi monomera od supstituiranog etilena. Među njima su vinilklorid, vinilacetat, vinilidenklorid, vinilflourid, vinilidenflourid, itd. Vinilne smole se modificiraju dodavanjem nezasićenih poliesteri, alkida, akrilata, fenoplasta, aminoplasta, epoksida i bitumena, čime se po potrebi mijenjaju svojstva premaza.

Sušenje premaza na bazi vinilnih veziva vrši se isparavanjem otapala. Mnoga se vinilna veziva primjenjuju u disperznim premaznim sredstvima, u kojima nisu otopljena nego samo raspršena u vodi (hidrosoli), organskim otapalima (aerosoli) ili omekšivačima (plastisoli). Vinilni se premazi nanose na metale i nemetale, a kao prednost im se može pripisati postojanost u atmosferi i vodi, te kiselim, lužnatim i oksidativnim otopinama.

Valja spomenuti da su teško zapaljivi, a povećanjem udjela klora i uvođenjem floura u polimer raste toplinska otpornost i kemijska postojanost [1].

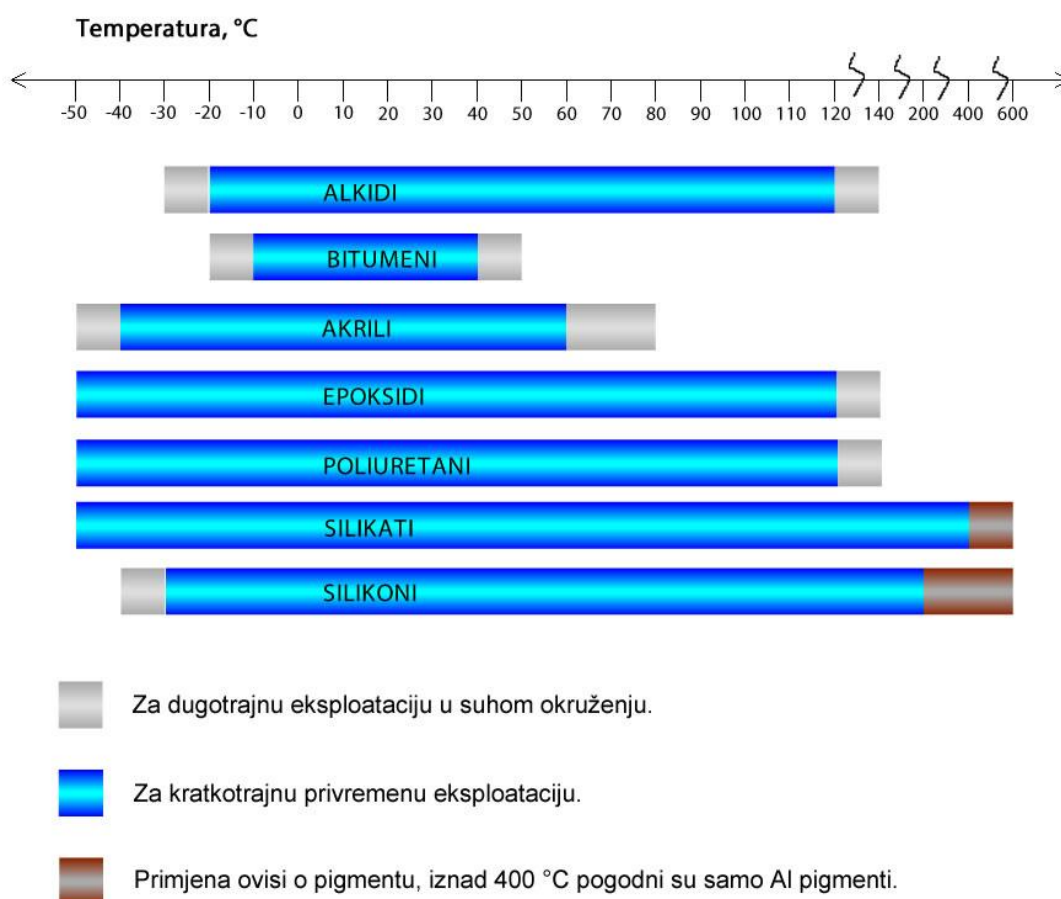
Akrilatna veziva mogu biti termoplastična ili duromerna, a osnivaju se na polimerizatima akrilatne kiseline i njezinih derivata kao što su metakrilatna kiselina, esteri navedenih kiselina i akrilnitril. Premazna sredstva na osnovi termoplastičnih akrilata otvrdnjuju isparavanjem otapala u slojeve dobrih mehaničkih svojstava i otpornosti na UV-svjetlo, ali nisu otporna na temperature veće od 70 °C. Postojana su u vodi i u razrijeđenim kiselinama i lužinama. Duromerni su slojevi tvrđi od termoplastičnih, ali su nešto manje postojani u kiselim i lužnatim otopinama. Akrilati čvrsto prijanjaju na metale, uključujući Zn i Al [5].

Silikonske smole baziraju se na vrlo stabilnoj anorganskoj vezi, poznatoj kao siloksan ili polisiloksan. Uz to sadržavaju i organski radikal (metil ili fenil) koji je kemijski vezan na osnovni lanac preko Si-C veze. Takva hibridna organsko anorganska struktura i visoka funkcionalnost daju odlična primjenska svojstva.

Glavna svojstva silikonskih veziva su vodoodbojnost, trajnost i paropropusnost te pri tome ne mijenjaju izgled na zraku ni pod utjecajem Sunčeva svjetla, a dobro prijanjaju na metale i građevinske materijale. Izvrsna toplinska stabilnost svrstava silikone u nezamjenjiva veziva u termootpornim premazima, npr. za zaštitu dimnjaka, koji podnose temperaturu primjene i do 600 °C [5].

Etilsilikati pripadaju u anorganska veziva koja stvaraju film kemijskim otvrdnjavanjem uz prisutnost vlage iz zraka. Najčešće se primjenjuju u kombinaciji s cinkom u cinksilikatnim premazima. Imaju izuzetnu otpornost na atmosferilije i organska otapala te iznimnu tvrdoću i temperaturnu postojanost do 400 °C. Postojani su u medijima u srednjem pH-području od 6 do 9. Primjenjuju se za zaštitu spremnika za kemikalije te kao radionička zaštita jer podnose visoke temperature zavarivanja i rezanja [5].

Slika 5 pokazuje temperaturnu postojanost pojedinog premaza u odnosu na vezivo.



Slika 5. Temperaturna postojanost pojedinog premaza u odnosu na vezivo

3.1.2. Pigmenti

Pigmenti su prirodne ili umjetne praškaste tvari najčešće anorganskog porijekla, koje se ne otapaju u vezivu i zaštitnom sloju daju boju. Uloga pigmenta je da premaze učine neprozirnim, da povećaju mehanička i zaštitna svojstva premaza, te njihovu kemijsku i termičku postojanost i da poboljšaju refleksiju svjetlosti, a time smanje zagrijavanje i fotodestrukciju.

Zaštitno djelovanje pigmenata može biti pasivirajuće, inhibitorsko, neutralizirajuće i djelovanje katodnom zaštitom.

Pasivirajuće djelovanje na metal imaju pigmenti oksidirajućih svojstava koji na metalnoj površini stvaraju pasivni oksidni sloj. Takvo djelovanje na željezo imaju olovni minij (Pb_3O_4) i olovni kromat ($PbCrO_4$).

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

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

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

Najznačajniji pigmenti sadrže olovne i cinkove soli [7]:

- **olovni minij** (crveni minij, Pb_3O_4), najznačajniji je pigment za temeljni premaz u zaštiti željeza jer pasivira željezo
- **olovni sulfat** ($PbSO_4$) ima inhibitorsko i neutralizirajuće djelovanje, otporan je prema vodi pa se upotrebljava za podvodne boje
- bazični **olovni karbonat** (olovno bjelilo, $PbCO_3$, $Pb(OH)_2$) bijele je boje a primjenjuje se za pokrivne premaze koji su izloženi vlažnoj atmosferi jer slabo bubri, ali je jako osjetljiv prema H_2S i SO_2 jer se stvara crni PbS
- **olovni kromat** ($PbCrO_4$) se dodaje temeljnom premazu jer djeluje pasivirajuće na željezo
- **olovna gladž** (PbO) ima slaba zaštitna svojstva, pa se upotrebljava kao dekorativni pokrivni pigment
- **olovni suboksid** (Pb_2O) se primjenjuje za temeljni i zaštitni premaz
- **cinkovi kromati** postaju sve značajniji zaštitni pigmenti i postepeno zamjenjuju olovni minij, a djeluju pasivirajuće na željezo aluminij i magnezij

- **cinkovo bjelilo** (ZnO) ima neutralizirajuće djelovanje i dobro apsorbira ultraljubičasto svjetlo čime štiti vezivo od razaranja
- **cink** u prahu katodno štiti čeličnu površinu
- **željezni oksid** (Fe_2O_3) se upotrebljava u temeljnom premazu za zaštitu metala u atmosferi, morskoj vodi i kemijskoj industriji
- **titanov dioksid** (TiO_2) je bijeli pigment, inertan prema kemijskim i atmosferskim utjecajima
- **silicijev karbid** (SiC) se upotrebljava za zaštitu predmeta u kiselinama i dimnim plinovima
- **crni pigmenti** (ugljen, čađa, i grafit) upotrebljavaju se kao pigmenti za toplostalne boje.

3.1.3. *Punila*

Punila su minerali koji se često dodaju vezivu umjesto jednog dijela pigmenta u cilju poboljšanja mehaničkih i termičkih svojstava premaza te sniženja njegove cijene. Punila poboljšavaju kemijsku i korozijsku otpornost premaza te pojačavaju otpornost na abraziju i udarce i sl. Kod nekih premaza pigmenti su ujedno i punila, a ima primjera gdje je jedna tvar jednom pigment, a drugi put punilo. Najpoznatija punila su barit, kreda i silikati [7].

3.1.4. *Otapala*

Otapala i razrjeđivači otapaju veziva premaznih sredstava te smanjuju viskoznost premaza, ali pritom ne dolazi do kemijskih reakcija. Osim na viskoznost, otapalo utječe i na brzinu sušenja, karakteristike nanošenja premaza te sjaj. Ukoliko je viskoznost premaza viša od one koja je prikladna za nanošenje premaza na podlogu, premazu se neposredno prije nanošenja dodaju razrjeđivači. Razrjeđivači su smjese različitih otapala i organskih kapljevine pomoću kojih se podešava željena viskoznost premaza. Najznačajnija otapala su niskoviskozne i lako hlapive smjese na osnovi alifatskih, aromatskih i kloriranih ugljikovodika, alkohola, ketona i estera.

Pri izboru otapala treba imati u vidu pravilo 'slično se otapa sličnim', jer primjena neodgovarajućih otapala ima za posljedicu dobivanje nekvalitetnih premaza. Osim osnovne primjene, otapala se koriste za skidanje starih premaza.

Alifatski ugljikovodici su organski spojevi ugljika i vodika. Dobro otapaju mineralna ulja, masna ulja (osim ricinusova), voskove i parafin. U industriji boja najviše se upotrebljavaju benzini, i to kao otapala ili razrjeđivači za uljne boje, alkidne smole, klorkaučuk, katrane, bitumene i neke vinilklorid kopolimere [5].

Aromatski ugljikovodici imaju veću sposobnost otapanja. Otapaju ricinusovo ulje, uljem modificirane alkidne smole, uljem modificirani stiren, zasićene poliesterske smole, polistiren, poliakrilat te se također koriste kao razrjeđivači otopina, celuloznih etera i estera [5].

Alkoholi se od ugljikovodika od kojih se izvode razliku samo po jednoj hidroksilnoj skupini, ali imaju bitno različita svojstva. Najzastupljeniji u proizvodnji boja je *butanol* koji ima odličnu sposobnost otapanja većine prirodnih i sintetskih smola, masti i ulja, poboljšava razrjeđivanje otopine od nitroceluloze s neotapalima, povoljno djeluje na razlijevanje te sprječava efekt magljenja. *Propanol* spada u lako hlapive alkohole, služi za vlaženje nitroceluloze i kao otapalo u nitrolakovima. *Benzilni alkohol* je teško hlapiv i otapa celulozne estere i etere, masti, ulja i alkidne smole dok u malim količinama služi za povišenje sjaja i bolje razlijevanje. *Cikloheksamol* je također teško hlapivi alkohol i rabi se u nitrolakovima i uljnim bojama, gdje usporava sušenje, sprječava magljenje i povisuje sjaj. Predstavnik glikola je butilglikol koji je neutralna, bezbojna tekućina vrlo blaga mirisa. Miješa se s vodom o organskim otapalima pa mu je primjena vrlo široka [5].

Esteri su bistre bezbojne tekućine često ugodna, voćnog mirisa pri čemu su najvažniji esteri u proizvodnji boja i lakova acetati. Etil-acetat ima značajnu primjenu u brzосуšivim lakovima, a butil-acetat se smatra najvažnijim umjereno hlapivim otapalom u industriji boja.

Njegova hlapljivost je dovoljno visoka da ishlapi brzo iz boja, a dovoljno niska da spriječi kratere, magljenje i nedostatke u razlijevanju [5].

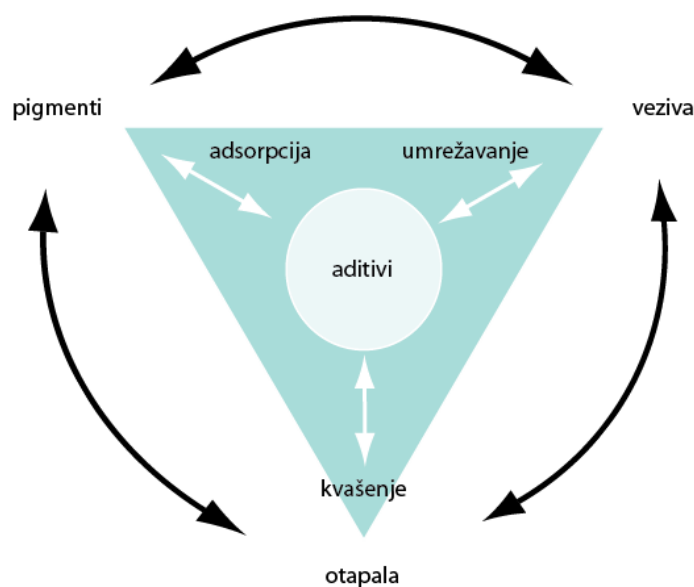
Ketoni su bistre bezbojne vrlo pokretne tekućine karakterističnih mirisa. Niži ketoni otapaju polarne smole, masti, ulja i manje polarne tvari, dok viši ketoni osobito dobro otapaju nepolarne smole, polimere i kopolimere. *Aceton* odlično otapa veliki broj polarnih veziva, a vrlo visoka hlapivost daje mu važno mjesto u brzосуšivim nitrolakovima. *Metil izobutil keton* otapa brojne prirodne i sintetske smole i njegovom se uporabom postižu važna svojstva kao što su dobro razlijevanje i viši sjaj, a u nitrolakovima poboljšava otpornost na magljenje. *Cikloheksanon* vrlo dobro otapa nitrocelulozu, kolofonij, šelak alkidne smole, klorkaučuk, masti, ulja i voskove. *Izoforon* je netopljiv u vodi, a otapa velik broj prirodnih i sintetskih veziva, povisuje sjaj, poboljšava razlijevanje, prijanjanje i kvašenje. Rabi se u zrakосуšivim i pečenim lakovima [5].

3.1.5. Aditivi

Aditivi su tvari koje uključene u formulaciju premaza unatoč malom udjelu, imaju značajan utjecaj na svojstva. Dodaju se kako bi se spriječili nedostaci u premazima (npr. pjena, loše razlijevanje, sedimentacija) ili da daju specifična svojstva (npr. klizavost, vatrousparenje, svjetlostabilnost) koja se inače dosta teško postižu. Jedan od ciljeva u razvoju aditiva je smišljanje takvih aditiva tako da aditivne molekule se nalaze točno tamo gdje mogu ispuniti svoju svrhu, kao što je prikazano na slici 6. Pri dodavanju aditiva mora se paziti na njihovu koncentraciju jer ako je ona veća, ima više nuspojava koje su itekako nepoželjne [5,13].

Prema nedostatku na koji djeluju, aditivi mogu biti [5]:

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

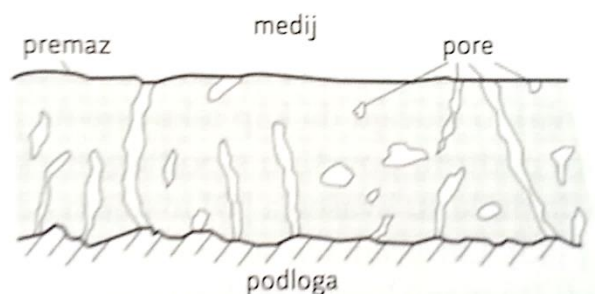


Slika 6. Odnos između aditiva i ostalih komponentata premaza [13]

3.2. Mehanizam zaštitnog djelovanja premaza

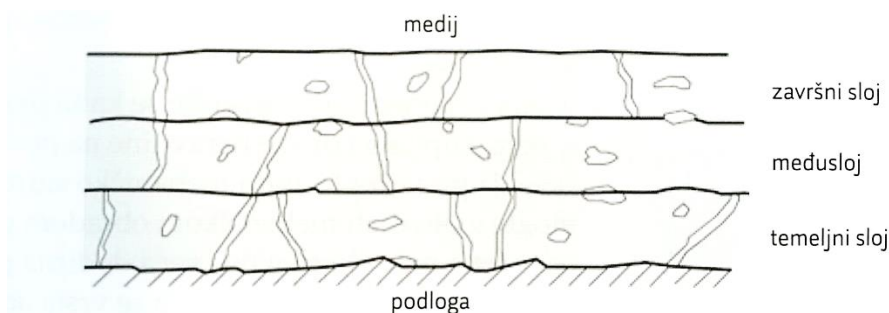
Zaštitni učinak uvelike ovisi o debljini i poroznosti premaza, pri čemu su ta dva svojstva redovito u sprezi. Smanjenjem debljine pri trošenju premaza otpada njegova zaštitna sposobnost zbog povećane poroznosti, dok s povećanom debljinom premaza opada prodorna poroznost i propusnost sloja. Tehnički je nemoguće postići jednoličnu početnu debljinu premaza po čitavoj površini podloge, osobito ako na njoj ima izrazitih izbočina i udubina, oštih bridova i nepristupačnih mjesta. Na takvim se mjestima redovito radi i smanjenoj debljini premaza što uvelike utječe i na lokalni zaštitni učinak.

Postojanje pora (sitnih šupljina) u premazu je neizbježno, pri čemu treba razlikovati površinske pore (sitne udubina), unutarnje pore (u premazu) i prodorne pore koje se protežu od površine premaza do podloge i bitno smanjuju zaštitnu sposobnost. Unutarnje pore koje dopiru do podloge otkrivaju se trošenjem premaza i postaju prodorne tako da istrošeni premaz sve slabije štiti konstrukcijski materijal. Poroznost premaza je prikazana na slici 7.



Slika 7. Poroznost premaza [5]

Poroznost se naglo smanjuje povećanjem broja slojeva u sustavu premaza jer je mala vjerojatnost da se prodorna pora temeljnog sloja nastavlja u slijedećem sloju tako da višeslojni sustavi premaza gotovo da uopće nemaju prodornih pora. Slika 8 prikazuje troslojni sustav premaza bez ijedne zajedničke prodorne pore unutar sustava.



Slika 8. Izbjegavanje prodorne poroznosti troslojnim sustavom premaza [5]

U višeslojnom sustavu premazi se prema namjeni dijele na [5]:

- temeljne premaze – osiguravaju adheziju na podlogu i sprječavaju koroziju
- međupremaze – daju neprozirnost, povećavaju debljinu filma i poboljšavaju zaštitni učinak sustava
- završne premaze – zadovoljavaju zahtjeve u vezi s nijansom boje, sjajem, lakoćom čišćenja, otporom na abraziju te štite prethodne premaze od utjecaja okoline.

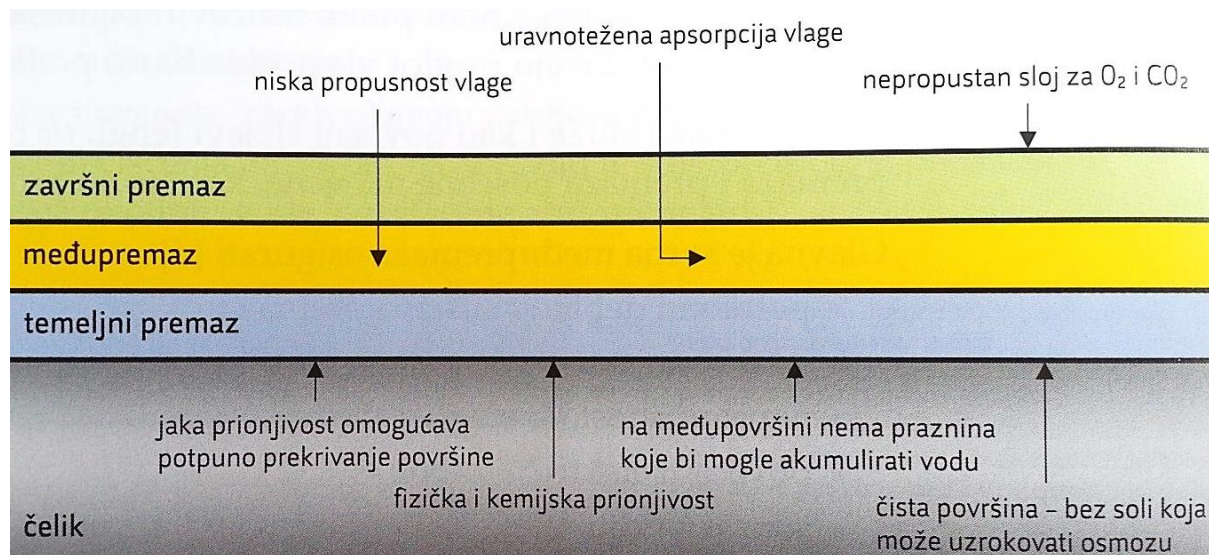
Iako se na prvi pogled čini kako premazi samo odvajaju metal od okoline i tako ga štite od korozije, mehanizam zaštite je mnogo kompliciraniji i funkcionalniji.

Premazi ostvaruju zaštitnu funkciju preko tri glavna principa dodavanjem odgovarajućih premaza [5]:

- učinkom barijere
- učinkom inhibitora te
- galvanskim učinkom.

3.2.1. Učinak barijere

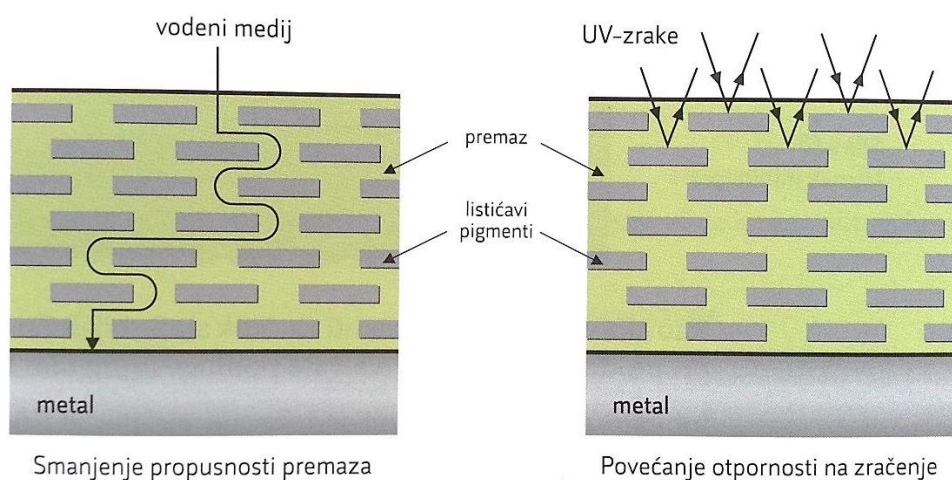
Učinak barijere postiže se primjenom debelih premaza (od 250 do 500 μm) s vrlo niskom propusnošću na vodu. Stvara se barijera koja zadržava nabijene ione i usporava prodor vode i kisika prema površini, kao što je prikazano na slici 9.



Slika 9. Učinak barijere [5]

Zbog svojih svojstava nepropusnosti, učinak barijere je prvi i često jedini izbor zaštite premazima za čelik koji je neprekidno uronjen. Dodavanjem pigmenata u listićima, učinak barijere se može postići i pri manjim debljinama zaštitnog filma.

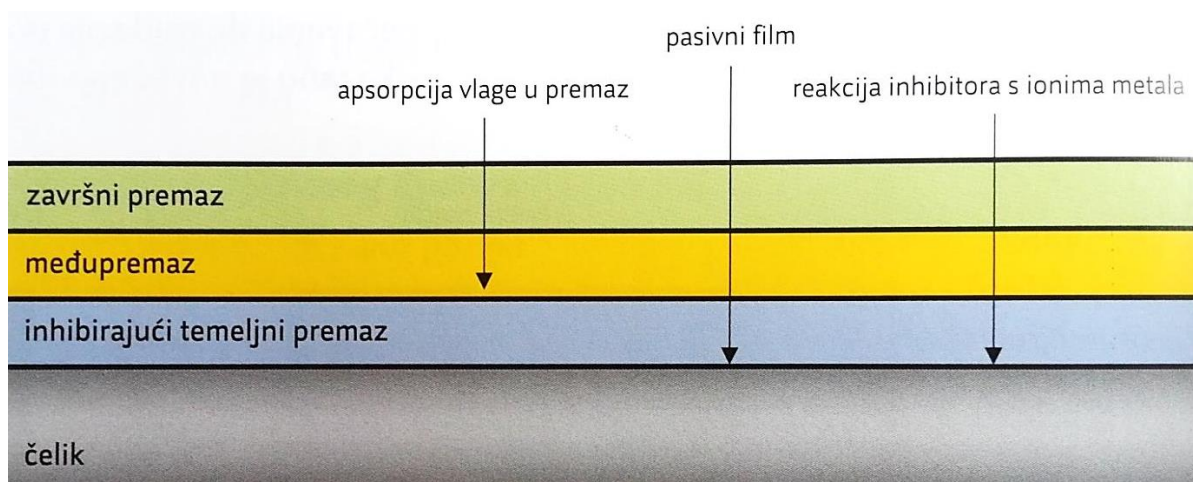
Listićavi se pigmenti pri nanošenju premaza orijentiraju usporedno s površinom podloge odnosno prethodnog sloja, čime se višestruko povećava put difuzije reaktanata i produkata korozije kroz premaz, pri čemu se pretpostavlja potpuna inertnost i potpuna nepropusnost pigmentata. Također, listićavi pigmenti reflektiraju elektromagnetsko i drugo zračenje u površinskom dijelu premaza, čime koče degradaciju veziva i povećavaju trajnost zaštite. Najvažniji listićavi pigmenti su listići Al, željezni tinjac, listićavi Fe_2O_3 (MIOX), listići Zn te listići grafita [5]. Na slici 10 je prikazan učinak nepropusnih listićavih pigmentata u premazu.



Slika 10. Učinak nepropusnih listićavih pigmentata u premazu [5]

3.2.2. Učinak inhibitora

Učinak inhibitora (slika 11) postiže se primjenom temeljnih premaza s inhibitorским pigmentima koji koče ionizaciju metala pasiviranjem površine, tvorbom netopljivih slojeva korozijski postojećih produkata te neutralizacijom kiselih tvari iz okoline.

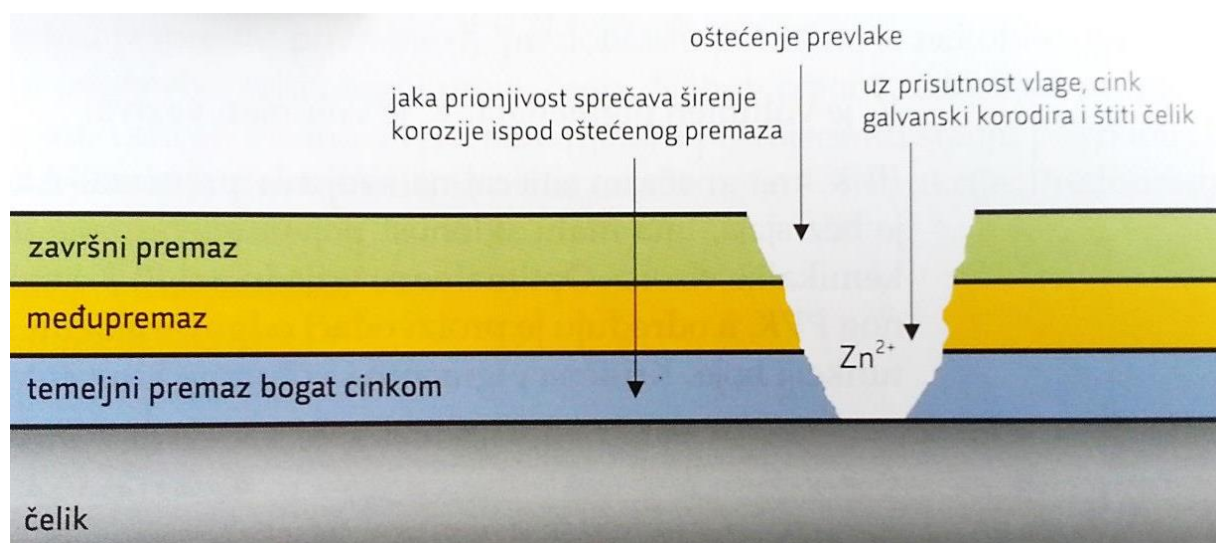


Slika 11. Učinak inhibitora [5]

Za razliku od barijernog učinka, čime se ostvaruje inertan i nepropustan film, neki od inhibirajućih pigmentata imaju tendenciju reagiranja s vodom, tj. privlače vodu u premaz, što bi u premazu na uronjenim konstrukcijama rezultiralo pojavom mjehurića i ranim propadanjem te se zbog toga inhibirajući premazi uglavnom primjenjuju za zaštitu u atmosferskim uvjetima [5].

3.2.3. Galvanski učinak

Galvanski se učinak (slika 12) ostvaruje kugličastim pigmentom od praškastog cinka u temeljnim premazima za čelik i lijevano željezo. U nastalu članku, cink je neplemenitiji metal i bit će izložen koroziji, dok će podloga od čelika biti zaštićena. Čestice kugličastih pigmentata obično nisu idealne kuglice pa ima se veličina izražava kao tzv. ekvivalentni promjer koji varira u užem ili širem rasponu neke prosječne vrijednosti, pri čemu se najmanja propusnost postiže primjenom kugličastih pigmentata sa širokim rasponom ekvivalentnih promjera. Time se postiže bolja popunjenost međuprostora između pigmentiranih čestica jer sitnije čestice djelomično popunjavaju prostore između krupnijih čestica, a vezivo impregnira preostale međuprostore. Premazi pigmentirani Zn-prahom afirmirali su se u praksi i kao radionički temelji koji služe za privremenu zaštitu konstrukcija od nelegiranih konstrukcijskih čelika u proizvodnji i tijekom skladištenja, dok se završno nanošenje premaznog sustava obavlja nakon montaže na gradilištu. Tipična veziva za boje s cinkovim prahom su polistiren, klorkaučuk, epoksid, etilsilikat i alkalni silikat [5].



Slika 12. Galvanski učinak zaštite premazima [5]

3.3. Priprema čelične površine mlazom abraziva

Čišćenje mlazom abraziva temelji se na kinetičkoj energiji suhog ili mokrog mlaza čestica koja se u trenutku sudara pretvara u mehanički učinak. Time se čisti površina od nečistoća te se može postići određena hrapavost površine. Za obradu mlazom koriste se čestice od kremenog pijeska, zrnca elektrokorunda i silicijeva, borova te volframova karbida, sačma od ugljičnog ili nehrđajućeg čelika, bijelog ili kovkastog lijeva, valjčići dobiveni sjeckanjem hladno vučene čelične žice i dr. Obrada mlazom abraziva naziva se pjeskarenje ili sačmarenje (slika 13).



Slika 13. Prikaz pripreme površine postupkom pjeskarenja

Mlaz čestica dobiva se pneumatski suhim ili mokrim postupkom, centrifugalnim suhim ili mokrim postupkom ili hidrauličkim postupkom.

Suhi mlaz se dobiva pneumatskim ili centrifugalnim raspršivanjem čestica veličine 0,2 do 3 mm. Za pneumatski postupak služi zrak pod tlakom između 0,3 i 0,7 MPa. Za centrifugalni postupak mlaz se stvara na obodu kotača s lopaticama koji se okreće brzinom iznad 50 m/s. Prema normi HRN EN ISO 8501-1, postoji više stupnjeva čistoće pripreme površine korištenjem abraziva (tablica 3).

Tablica 3. Stupnjevi pripreme površine prema standardu HRN EN ISO 8501-1 [15]

Sa 1	Lagano čišćenje mlazom abraziva Prilikom pregleda bez upotrebe povećala, na površini ne smije biti vidljivog prisustva ulja, masnoća, onečišćenja, i slabo prianjajuće okujine, hrđe premaza i stranih tijela.
Sa 2	Temeljito čišćenje mlazom abraziva Prilikom pregleda bez upotrebe povećala, na površini ne smije biti vidljivog prisustva ulja, masnoća, onečišćenja, okujine, hrđe premaza i stranih tijela. Bilo koji ostaci onečišćenja moraju dobro prianjati.
Sa 2,5	Vrlo temeljito čišćenje mlazom abraziva Prilikom pregleda bez upotrebe povećala, na površini ne smije biti vidljivog prisustva ulja, masnoća, onečišćenja, okujine, hrđe, premaza i stranih tijela. Bilo koji ostaci onečišćenja smiju biti prisutni samo u vidu laganih mrlja nalik na točkice ili pruge.
Sa 3	Čišćenje mlazom abraziva do vizualno čistog čelika Prilikom pregleda bez upotrebe povećala, na površini ne smije biti vidljivog prisustva ulja, masnoća, onečišćenja, okujine, hrđe, premaza i stranih tijela. Površina mora imati ujednačenu metalnu boju.

Nedostatak suhog mlaza jest obilje prašine koja se stvara tokom pjeskarenja. Pri obradi mokrim mlazom ne razvija se prašina, a mogu se primjenjivati mnogo sitnije čestice (čak do 3 μm veličine). Vodi se često dodaju sredstva za kvašenje i inhibitori korozije. Osim pneumatskih pištolja, upotrebljavaju se i centrifugalni i hidraulični raspršivači za obradu mokrim mlazom. Poslije obrade mokrim mlazom čestica, predmeti se ispiru vodom i eventualno suše toplim zrakom. Suspenzija se vraća na ponovnu primjenu, ali je treba povremeno regenerirati.

Hidraulički postupak raspršivanja se primjenjuje samo za grublje i teže čestice koje se ne mogu suspendirati u vodi. Za tu svrhu služe tzv. hidrauličke glave (hidraulički pištolji) u kojima se sredstva za obradu uvode u brzu struju vode [1].

3.4. Metode nanošenja premaza

Četke (kistovi) se sastoje od pramenova (snopova) životinjskih, biljnih ili sintetičkih vlakana. Loša je strana četkanja niska produktivnost, tj. sporost premazivanja, te pojava pruga od kista, što uzrokuje lokalnu neravnomjernost debljine naliča i djeluje neestetski. Prednost je četkanja što se može raditi bez dodatka razrjeđivača, jer proizvođači već prilagode viskoznost otapalima toj vrsti ličenja, pa se dobiju premazi veće debljine i manje poroznosti, uz smanjenje zagađivanja okoline i opasnosti od požara i eksplozije. Osim toga gubici premaznog sredstva su neznatni, a premaz se dobro utrlja u podlogu, što je osobito važno pri nanošenju prvog temeljnog sloja na konstrukcijski materijal. Nanošenje premaza kistom prikazano je na slici 14.



Slika 14. Nanošenje premaza kistom, Končar – Metalne konstrukcije d.d. [2]

Lopaticice (spatule) se izrađuju iz čelika, a služe za nanošenje kitova i nekih pastoznih premaza s velikim udjelom suhe tvari tako da se dobiju debele prevlake (preko 0,1 mm) koje su često neravnomjerne i hrapave. Postupak je srodan četkanju, ali uz slabije utrljavanje.

Ličenje valjcima od vune ili drugih vlakana mnogo je produktivnije od četkanja ako se radi o većim ploham, pa je osobito prikladno za prevlačenje limenih ploča i traka. Utrljavanje premaza je slabije nego pri četkanju, ali je sloj gladi i ravnomjerniji.

Često se primjenjuju i strojevi za ličenje s nekoliko metalnih valjaka, naročito u proizvodnji limene ambalaže (tzv. limotisak). Gubici su pri nanošenju valjcima mali, a razrjeđivač obično ne treba dodati.

Prskanje (štrcanje) boja i lakova obavlja se stlačenim (komprimiranim) zrakom na sobnoj ili povišenoj temperaturi, bezračnim ili elektrostatičkim postupkom (slika 15).

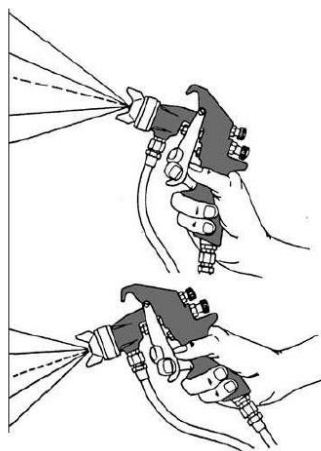
Za zračno prskanje služe pištolji u koje se uvodi zrak pod tlakom 0,12 do 0,5 MPa i premazno sredstvo koje se zrakom raspršuje. Ono se u pištolj nasisava iz spremnika montiranog ispod raspršivača, i to podtlakom koji nastaje na ušću zračne mlaznice, ili se gravitacijom, odnosno stlačenim zrakom tlači iz spremnika.



Slika 15. Nanošenje premaza zračnim prskanjem, Končar – Metalne konstrukcije d.d.

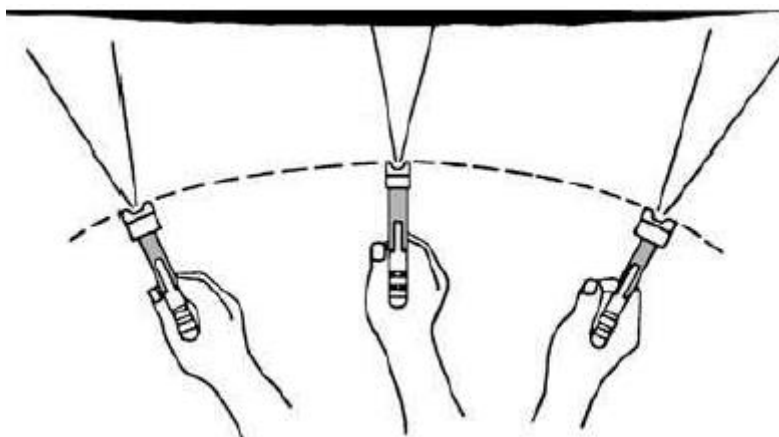
U industrijskim uređajima spremnik je redovito odvojen od pištolja, pa se sredstvo u njega privodi gravitacijski ili tlačno. Viskoznost se kod hladnog zračnog prskanja snižava dodatkom razrjeđivača, što produžuje sušenje, daje tanje i poroznije slojeve, povećava opasnost od požara i eksplozije te jače zagađuje zrak. Prskanje se redovito obavlja u komorama s ventilacijom i vodenom zavjesom čime se uklanja magla od sitnih kapljica premaznog sredstva koje nastaje oko mlaza za nanošenje.

Ušće pištolja je udaljeno od podloge 150-200 mm, a širina mlaza iznosi oko 300 mm. Gubici prskanjem u okolinu kreću se od 20 do 50 %, a osobito su veliki pri ličenju duguljastih proizvoda. Glavna je prednost zračnog prskanja visoka produktivnost te ravnomjerna debljina i estetski dojam prevlake. Pri bezračnom prskanju ili airless postupku mlaz premazanog sredstva nastaje u pištolju bez miješanja sa zrakom, tako da se boja snažno protjera kroz uzak otvor, mlaznicu, visokotlačnim potiskivanjem zrakom (pneumatski) ili pumpom za boju (hidraulički). Tlak se kreće od 1 do 30 MPa. Produktivnost zaštićivanja je veća nego pri zračnom prskanju, a dobivaju se i deblje prevlake, pa je nekad moguće i smanjiti broj slojeva u premaznu sustavu. Udaljenost između mlaznice i radnog komada pri prskanju treba iznositi od 300 do 400 mm. Snažan mlaz pod visokim tlakom daje izvrsnu penetraciju što je posebno važno pri nanošenju temeljnog premaza, ali otežava dobivanje potpuno glatkih prevlaka i smanjuje estetski dojam. Prilikom nanošenja premaza špricanjem, pištolj mora biti pod istim kutom cijelo vrijeme aplikacije jer se time postiže ravnomjerno nanošenje premaza. Ukoliko dođe do trzanja prilikom aplikacije premaza (slika 16), udaljenost između mlaznice i radnog komada nije konstantna te samim time se postiže neravnomjerna debljina mokrog filma [5, 16].



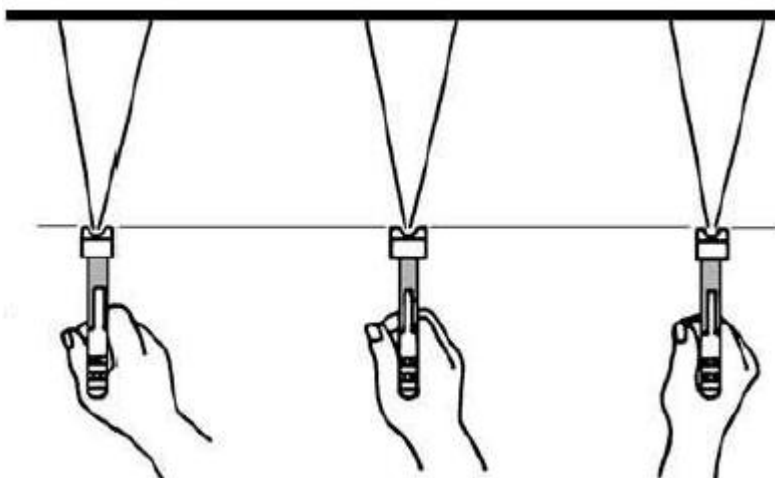
Slika 16. Nepravilno nanošenje premaza uslijed trzanja [16]

Premaz se može neravnomjerno nanositi prskanjem ako putanja pištolja prilikom nanošenja premaza poprimi oblik luka (slika 17), što se događa ukoliko operater zakreće pištolj iz lakta umjesto iz ramena i ručnog zgloba. Tijekom prolaza nije stalno jednaka udaljenost od radnog komada te se tako nanosi previše premaza na sredini, a premalo na rubovima radnog komada [16].



Slika 17. Nepravilno nanošenje premaza zbog loše tehnike nanošenja [16]

Pravilno nanošenje premaza špricanjem (slika 18) zahtjeva sinergiju između ručnog zgloba, lakta i ramena tijekom prolaza. Ruka se kreće horizontalno od početka do kraja prolaza, pri čemu se ručni zglob prilagođava kako se mijenja pozicija da bi se osigurala stalna udaljenost između pištolja i radnog komada [16].



Slika 18. Pravilno nanošenje premaza [16]

Uranjanjem se boje i lakovi nanose na manje, jednostavne obratke koji se proizvode u velikim serijama. Pritom je nužno razrjeđivanje i naknadno ocjeđivanje viška premaza. Gubici su mali, ali je teško postići prevlake jednolične debljine na kompliciranim profilima te na unutarnjim i vanjskim površinama cijevi.

Prelijevanjem se obično liče veći predmeti po čijoj se površini premazna sredstva lako razlijevaju, a nisu prikladni za prskanje zbog velikih gubitaka (npr. rešetkasti i rebrasti proizvodi). Nalič se prelijeva kroz mlaznice ili dugačke proreze (tzv. ličenje zavjesom). Premazna se sredstva razrjeđuju, kako bi se što ravnomjernije razlila po čitavom obratku. Višak premaza se skuplja u spremniku ispod zone prelijevanja i ponovno primjenjuje. Spremnik, dakle, može biti malen, a gubici premaznog sredstva neznatni. U većim uređajima predmeti se nakon prelijevanja oko 10 min drže iznad posude s razrjeđivačem, tj. u zraku zasićenom njegovim parama. Time se koči hlapljenje, što olakšava razlijevanje premaza u ravnomjernu i glatku prevlaku. Ta metoda ujednačavanja debljine prevlake dolazi u obzir i nakon prskanja ili uranjanja.

Elektroforeza najčešće služi za ličenje metala u vodenim disperzijama ili otopinama boja i lakova, u kojima postoje pozitivno i negativno nabijene čestice polimernog veziva s pigmentom ili bez njega, pri čemu je voda suprotno nabijena.

U istosmjernom električnom polju čestice premaza putuju prema suprotno nabijenom obratku, a voda u obrnutom smjeru, pa se dobiva skoro suh nalič. Najprije se zbog neravnomjerne razdiobe struje prekrivaju izbočeni dijelovi obratka, a zatim zbog izolacijskog učinka premaza postiže se visoka moć raspodjele, tj. dobiva se i na profiliranim predmetima prevlaka prilično jednolične debljine za 1-5 min uz gustoće struje $0,1-1 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$. Ako su čestice premaza negativno nabijene, proizvodi se spajaju s pozitivnim polom izvora struje (anaforeza), a ako su pozitivno nabijene s negativnim polom (kataforeza) [1].

3.5. Zaštita na radu kod nanošenja premaza

Opasnosti se eliminiraju od samoga početka ako se prilikom planiranja radnog mjesta i radnih aktivnosti vodi briga o sigurnosti procesa i zdravlju operatera jer je to jednostavniji način od uklanjanja opasnosti kada se već pojave. Opasnost je sve što može uzrokovati ozljedu ili bolest radnika. Vlasnici imaju zadaću pronalaženja mogućih opasnosti na radnom mjestu i moraju se savjetovati sa svojim zaposlenicima kako otkloniti istu. Postoji puno opasnosti s kojima se susreću operateri kod nanošenja premaza prskanjem, jer se većina premaza smatra opasnim zbog svojih potencijalno štetnih komponenata. Izlaganje radnika takvim premazima može uzrokovati ozlijede i bolesti udisanjem otrovnih para ili iritacijom kože preko koje ulaze štetne supstance u organizam. Drugi otrovni sastojci kojima mogu biti izloženi radnici uključuju razrjeđivače, odmašćivače, smole, sredstva za pripremu površine, prašina od pjeskarenja ili sačmarenja, pretvarače hrđe i sredstva za uklanjanje hrđe, pri čemu su neki od njih zapaljivi ili eksplozivni. *Overspray* ili preprskavanje je zajednički naziv za neželjeno raspršivanje premaza u okolinu odnosno za dio premaza koji nije završio na radnom komadu [17].

Obveze poslodavaca uključuju [17]:

- savjetovanje s zaposlenima
- obrazovati zaposlenike
- prepoznati opasne tvari koje su pohranjene ili se koriste na radnom mjestu
- ocijeniti rizike opasnih tvari
- kontrolirati rizike opasnih tvari
- osiguranje uređaja za mjerenje koncentracije štetnih plinova u zraku gdje je potrebno
- praćenje situacije.

Također, moraju osigurati da su sve tvari na radnom mjestu pravilno označene i da je od strane dobavljača dostavljena dokumentacija o sredstvu.

Obveze zaposlenika uključuju [17]:

- pridržavati se dobivenih uputa od poslodavca u skladu s odgovarajućom zakonskom regulativom o opasnim tvarima
- pravovremeno obavijestiti poslodavca ukoliko im se učini da bi nešto moglo utjecati na poslodavčevu usklađenost s zakonskom regulativom.

Zaposlenici moraju imati jednostavan pristup dokumentaciji o opasnim tvarima koje se koriste na radnom mjestu.

Izloženost opasnim tvarima kod prskanja premaza može ozbiljno utjecati na zdravlje.

Neke od posljedica izlaganja opasnim tvarima su [17]:

- kronična astma
- alergijski dermatitis
- rak pluća
- sindrom lakirera, rezultat duže izloženosti organskim otapalima i utječe na mozak
- oštećenje reproduktivnog sustava
- oštećenja bubrega ili jetre.

Kratkoročne posljedice uključuju:

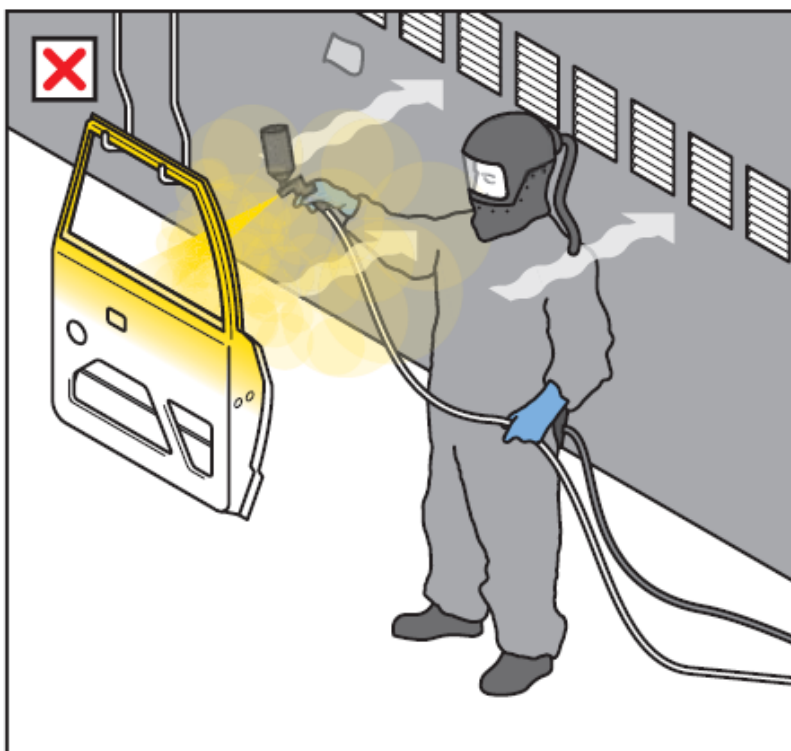
- dermatitis
- nadraženost kože ili očiju
- povraćanje i proljev
- osjetljivost na buku, grlo i pluća
- glavobolje, vrtoglavica, umor i mučnina.

Jednostavan način procjene rizika rada s opasnim tvarima vrši se tako da se radno mjesto podijeli na poslove, zadatke ili radne prostore te im se pojedinačno odredi rizik.

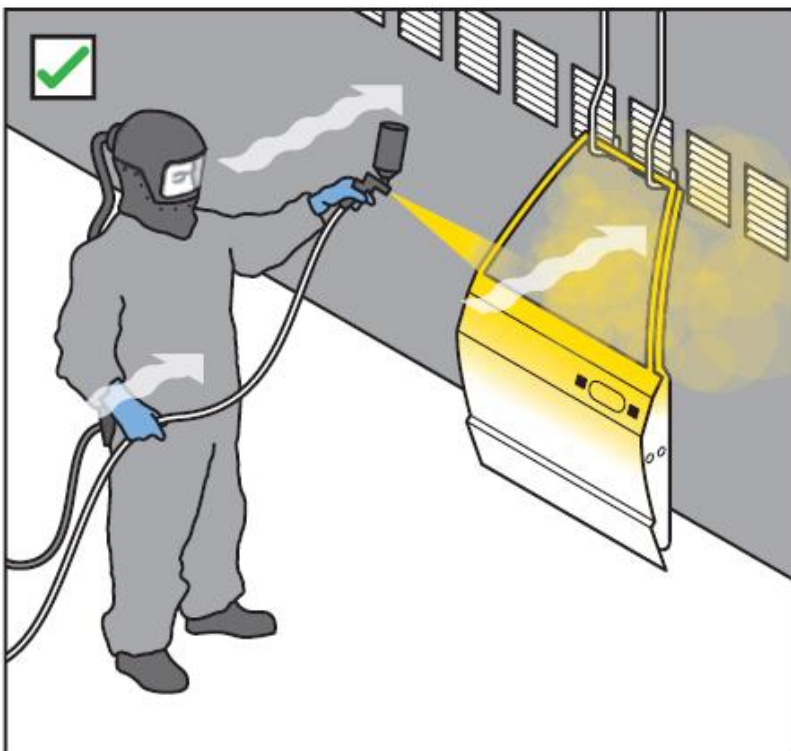
Procjena se može izvoditi na četiri faze [17]:

- **prva faza** – sastaviti popis opasnih tvari koje se koriste ili proizvode na određenom poslu, zadatku ili radnom prostoru
- **druga faza** – ocijeniti oznaku i sigurnosne upute kako bi se odredila vrsta opasnosti
- **treća faza** – ispitati određeno radno mjesto kako bi saznali jesu li radnici izloženi opasnoj tvari zbog načina na koji rade s njom
- **četvrta faza** – ocijeniti rizik za svako radno mjesto, zadatak ili radni prostor.

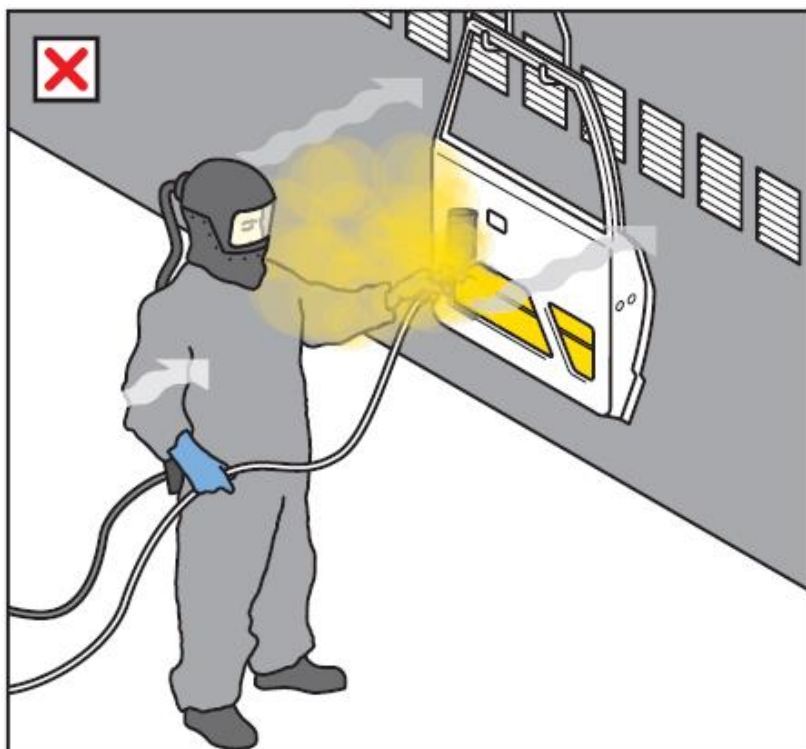
Kako bi se izbjegle moguće posljedice po radnika, a i samu tvrtku, potrebno se pridržavati uputa koje su prikazane na slikama 19 – 26.



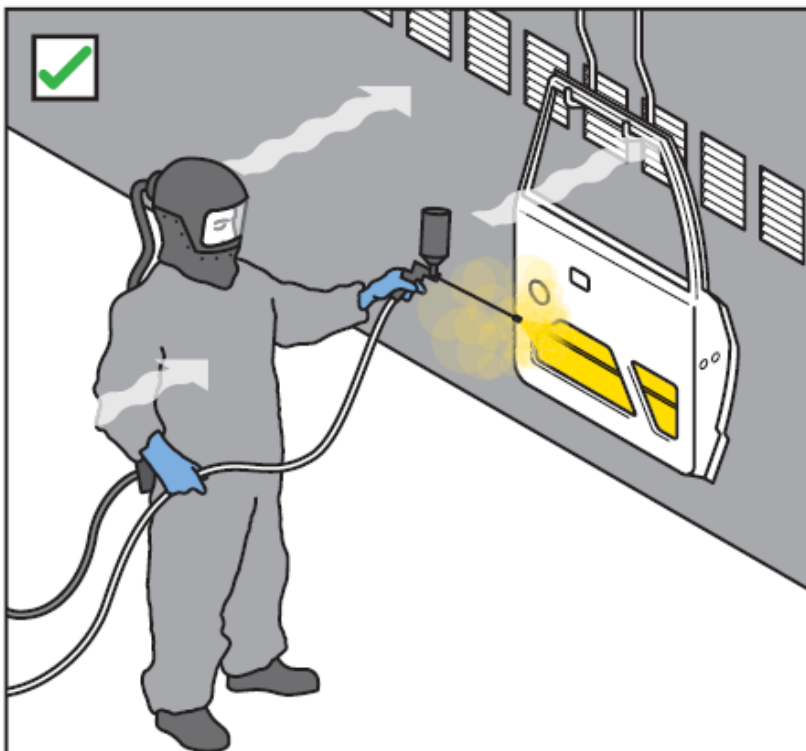
Slika 19. Radnik izložen štenim tvarima zbog lošeg pozicioniranja u odnosu na protok zraka [17]



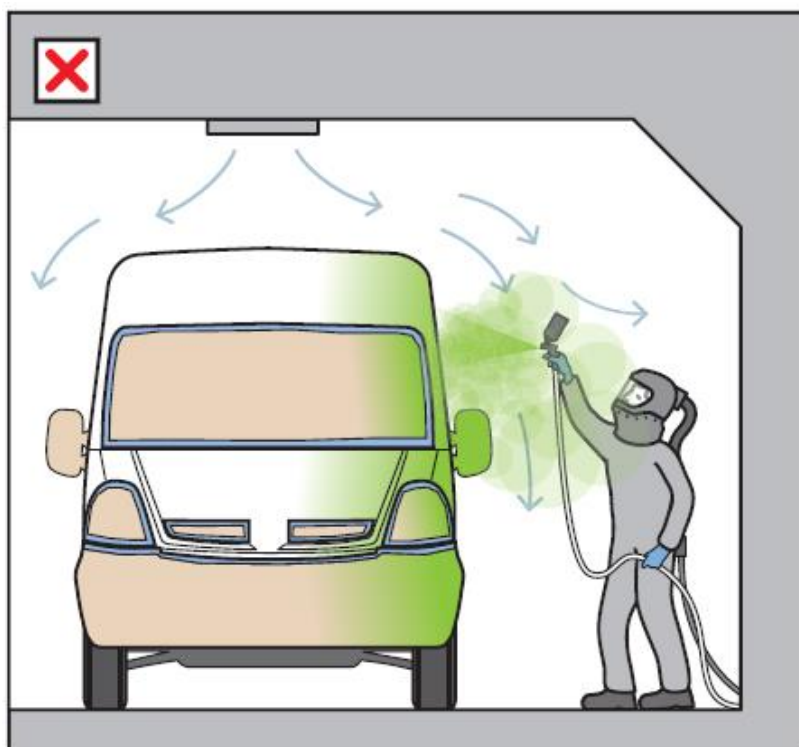
Slika 20. Kako bi se izbjegao *overspray*, trebalo bi rotirati radni komad umjesto da radnik prska komad nasuprot smjera protoka zraka [17]



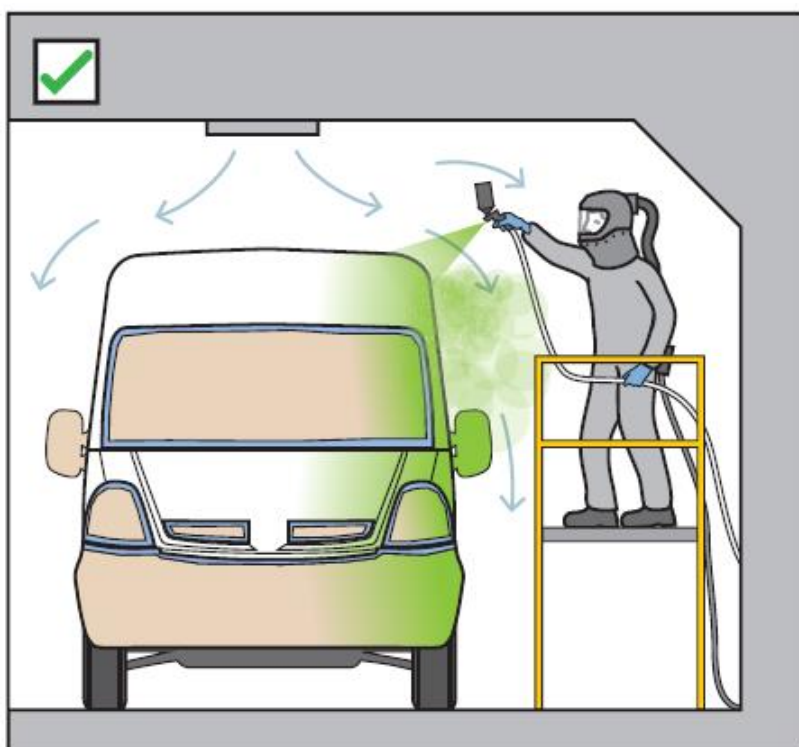
Slika 21. Prskanje s kratkom mlaznicom može uzrokovati *overspray* radnika [17]



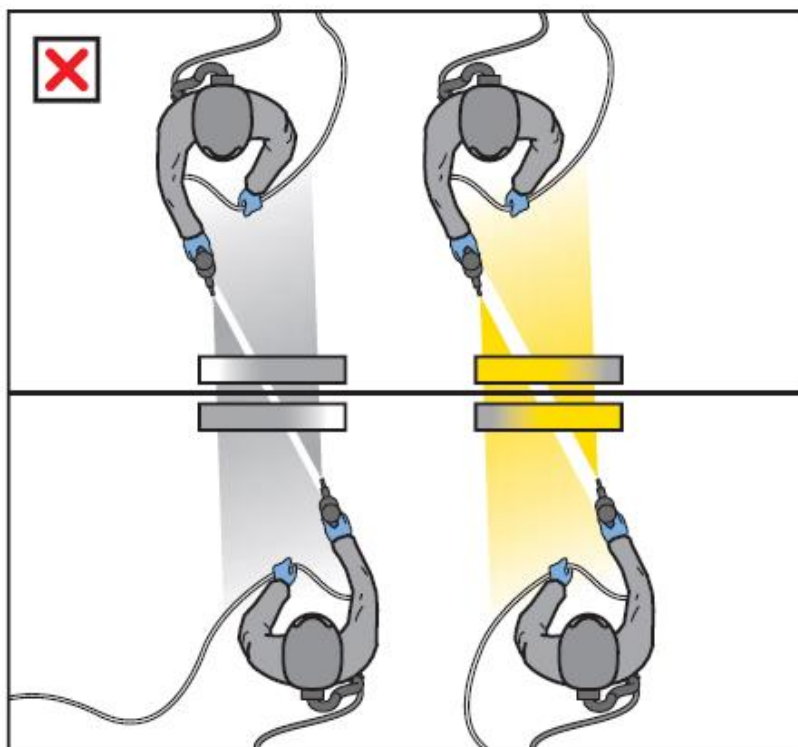
Slika 22. Prskanje s dugom mlaznicom onemogućava *overspray* radnika [17]



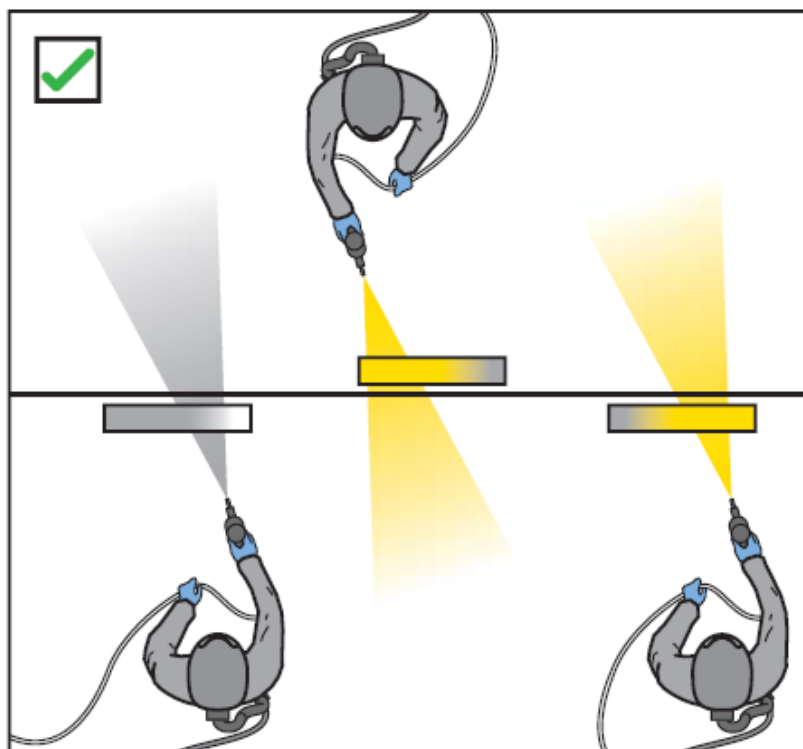
Slika 23. Radnik je izložen *oversprayu*, a smanjeni doseg i istežanje mogu uzrokovati nelagodu [17]



Slika 24. Korištenjem dizalice s izbjegava *overspray* radnika te problemi dosega i istežanja [17]



Slika 25. Radnici su izloženi *oversprayu* zbog svog položaja u odnosu na ostale radnike [17]



Slika 26. Korištenjem cik-cak radnih mjesta izbjegava se *overspray* radnika [17]

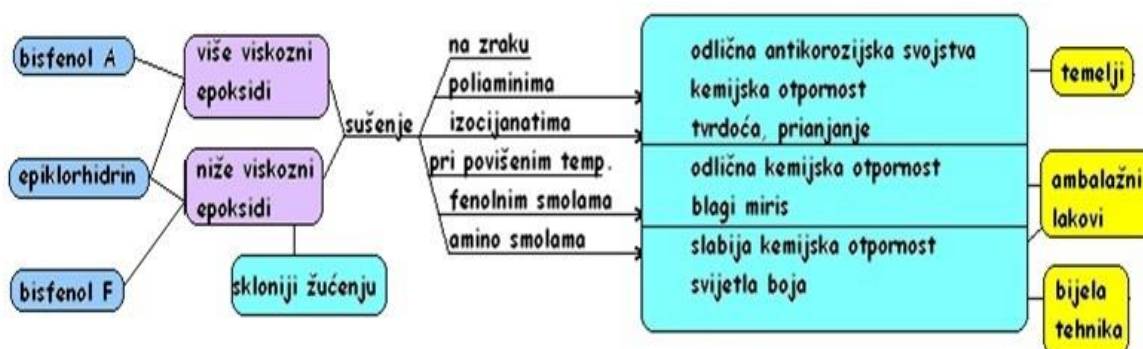
4. EPOKSIDI

4.1. Uvod

Epoksidne smole su postale jako važan tehnološki materijal koji pronalazi svoju primjenu u području premaza, ljepila (adheziva) i plastike. U području premaza se koriste više od 60 godina, pri čemu gotovo polovica godišnje upotrebe epoksidnih smola odlazi u proizvodnju premaza. Osnovna podjela epoksida prikazana je na slici 27.

Epoksidni premazi nude jedinstvenu kombinaciju dobrog prijanjanja na površinu, kemijske postojanosti i fizičkih svojstava, čime pružaju izrazitu zaštitu u različitom korozivskom okolišu. Upravo zbog tih svojstava, premazi na bazi epoksida se uvelike koriste u rafinerijama, kemijskim postrojenjima, naftnim platformama, mostovima (slika 28), trgovačkim brodovima, željezničkom transportu (slika 29), auto i avio industriji te kao zaštita za limenke, pri čemu ne samo da čuvaju metal od korozije, nego i sadržaj unutar limenke na koji bi metal mogao negativno utjecati [18].

Epoksi smole se ne rabe same, (osim onih visoke molekularne mase) već traže reakcijskog partnera za sušenje, koje se odvija poliadacijom preko epoksi ili hidroksilnih grupa, pri čemu se komponente miješaju neposredno prije nanošenja. Brojni reakcijski dodaci mogu poslužiti za sušenje pri sobnoj (poliamini, politioli i poliizocijanati) ili povišenoj temperaturi (polifenoli, kiseline i karboksi funkcionalni esteri) [5, 19].



Slika 27. Osnovna podjela epoksida [20]



Slika 28. Primjena epoksidnog premaza na mostovima, Podsusedski most



Slika 29. Aplikacija vodorazrjedivog epoksidnog premaza na vagon, TŽV Gredelj

4.2. Vrste i svojstva epoksidnih smola

Postoje tri osnovne vrste epoksidnih smola:

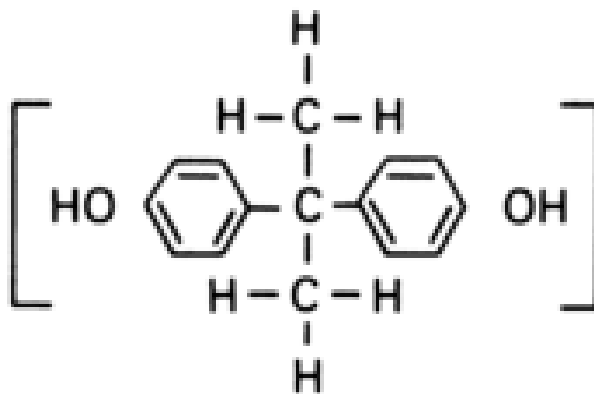
- bisfenol-A - nastaje iz bisfenolnog acetona i epiklorohidrina
- bisfenol-F - nastaje iz bisfenolnog formaldehida i epiklorohidrina
- novolac - nastaju modifikacijom bisfenol-F smole sa suviškom fenola.

Od ove tri vrste epoksidnih smola najviše se koristi bisfenol-A, iako se i bisfenol-F i novolac sve više koriste jer je njihova molekularna masa manja od bisfenola-A.

Manja molekularna masa omogućava više fleksibilnosti u proizvodnji smola koje ne isparavaju mnogo štetnih tvari, tj. koje su u skladu sa standardima o ispuštanju štetnih tvari u okoliš. Osim toga bisfenol-F i novolac imaju i veću kemijsku otpornost, otpornost na vlagu i toplinsku otpornost od bisfenola-A [21].

4.2.1. Bisfenol-A smole

Bisfenol-A je reakcijski produkt između fenola i acetona, a reakcijom bisfenola-A s epiklorohidrinom se dobije bisfenol-A epoksidna smola, koja je ujedno i najzastupljenija smola (slika 30).



Slika 30. Molekula bisfenol-A smole [21]

Ovisno o omjeru bisfenola-A i epiklorohidrina, mogu se dobiti smole različite duljine lanaca koje se razlikuju u relativnoj molekulskoj masi, talištu, viskoznosti i topivosti.

Stvaranjem sustava na bazi bisfenol-A smole i amina, odnosno poliamida dobivaju se premazi pogodni za zaštitu čelika i betona u industrijskom i morskom okruženju.

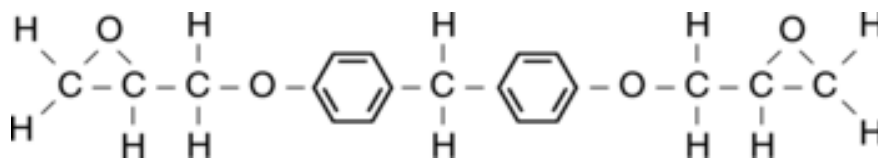
Takvi sustavi imaju vrlo dobru otpornost na vodu i kemijsku otpornost te su čvrsti i otporni na abraziju te termičke i mehaničke šokove [21].

4.2.2. Bisfenol-F smole

Bisfenol-F smole (slika 31) imaju manju relativnu molekulsku masu u odnosu na bisfenol-A (otprilike trećina mase ima jednaku funkcionalnost kao i bisfenol-A), pri čemu je razlika između tih dvaju smola, što kod nastajanja bisfenola-F fenol reagira s formaldehidom, a ne acetonom kao što je to slučaj s bisfenolom-A.

Epoksidna smola bisfenol-F ima veću kemijsku otpornost i otpornost na povišene temperature od bisfenola-A, ali je manje žilava i manje elastična, pri čemu za premaze s ovom smolom nije potrebno dodatno smanjivati udio otapala jer već kao takvi zadovoljavaju današnje granične udjele hlapivih organskih spojeva (HOS < 450 g/l).

Ne sadržavaju otapalo jer se već nalazi u tekućem stanju, pa se sve više koristi s obzirom na to da ispušta manje štetnih tvari (hlapljivih organskih spojeva) u okoliš [21].



Slika 31. Molekula bisfenol-F smole [21]

4.2.3. Novolac smole

Novolac smole su modifikacija bisfenola-F s viškom fenola. Samim time je bisfenol-F najjednostavniji novolac te svi ostali novolaci imaju znatno veću viskoznost, kemijsku otpornost i toplinsku postojanost od njega.

Dvije najvažnije vrste novolaca su epoksi fenol novolac i epoksi kresol novolac. Epoksi fenol novolaci su vrlo viskozne tekućine i polukruti materijali. Oni su krutine i najčešće se koriste za izradu praškastih premaza.

Velika gustoća molekularnih veza ove dvije epoksidne smole omogućuje im ekstremnu otpornost na toplinu, otapala, kemijsku otpornost i vlagu. Otporne su i na mineralne kiseline pri povišenim temperaturama. Također se primjenjuju u cijevima za duboko bušenje nafte koje su izložene visokim temperaturama, a često se nalaze u kiselom i alkalnom okruženju, te su izložene velikoj abraziji. Pri korištenju ovih epoksidnih smola vrlo je važno odabrati prikladan otvrdnjivač, jer će u suprotnom prevlaka biti jako krhka i sklona pucanju [21].

4.2.4. Otvrdnjivači

Drugi dio dvokomponentnih epoksidnih premaza su otvrdnjivači, koji kada se povežu s epoksidnom smolom stvaraju kemijsku vezu čime se povećava molekulska masa molekule premaza te ovisno od odabranom otvrdnjivaču se utječe na svojstva premaza. Dobivenoj smoli se često dodaju razni aditivi radi poboljšanja svojstava i upravo njima dajemo premazu željenu vrijednost zaštite. Otvrdnjivači su najčešće poliamini i poliamidi.

4.2.4.1. Poliamini

Poliamini su male molekule s malom molekulskom masom u usporedbi s epoksidima. Kada međusobno reagiraju, stvaraju jake veze te visoku kemijsku otpornost i postojanost na vlagu. Amini koji se nisu uspjeli povezati tijekom reakcije su istisnuti iz umreženog filma na površinu, stvarajući takozvano cvjetanje amina, maglovito bijelo obojenje na površini. Cvjetanje amina je reakcija amina i ugljikovog dioksida iz zraka stvarajući aminov karbonat. Ako je na završnom premazu, cvjetanje amina nije štetno te može ostati na površini kao takav iako ga je dobro očistiti prije nanošenja idućeg epoksidnog sloja.

Kako bi se pokušala minimalizirati ova pojava, preporučuje se ostaviti smjesu 15-30 minuta nakon miješanja da odstoji [21].

Epoksidi koji reagiraju s aminima imaju najveću kemijsku otpornost i otpornost na otapala od ostalih vrsta epoksidnih premaza.

Pokazuju izvrsnu otpornost na alkale, većinu organskih i anorganskih kiselina, vodu i slane vodene otopine. Na otapala i oksidirajuća sredstva su također otporni, ali samo ako nisu kontinuirano uronjeni. Izloženost UV svjetlu uzrokuje kredanje premaza [21].

4.2.4.2. Poliamidi

Poliamidni otvrdnjivači su kondenzacijski produkt masne kiseline s poliaminom. Masna kiselina poboljšava fleksibilnost, nanošenje premaza na površinu, adheziju te izvrsnu otpornost na vodu. Također, odlikuju se boljim sjajem, otporniji su na kredanje, abraziju te su prihvatljiviji kao završni premazi u odnosu na premaze otvrdnute poliaminima.

S druge strane, imaju manju kemijsku otpornost te manju otpornost na otapala i alkale od poliamina [21, 22].

4.3. Svojstva epoksidnih premaza

U tablici 4 prikazana su svojstva nekih od najčešće korištenih epoksidnih premaza.

Tablica 4. Svojstva epoksidnih premaza [23]

Svojstva/Premaz	Alifatski amin epoksid	Poliamid epoksid	Aromatski amin epoksid	Fenol epoksid	Vodorazrjeđivi epoksid
Mehanička svojstva	Izdržljiv	Čvrst	Izdržljiv	Izdržljiv	Čvrst
Otpornost na vodu	Dobra	Vrlo dobra	Vrlo dobra	Izvrсна	Prosječna - Dobra
Otpornost na kiseline	Dobra	Prosječna	Vrlo dobra	Izvrсна	Prosječna
Otpornost na lužine	Dobra	Vrlo dobra	Vrlo dobra	Izvrсна	Prosječna
Otpornost na sol	Vrlo dobra	Vrlo dobra	Vrlo dobra	Izvrсна	Prosječna - Dobra
Otpornost na otapala					
- aromatska	Vrlo dobra	Prosječna	Vrlo dobra	Vrlo dobra	Loša - Prosječna
- alifatska	Vrlo dobra	Dobra	Vrlo dobra	Vrlo dobra	Dobra
- oksidirajuća	Prosječna	Loša	Dobra	Vrlo dobra	Loša
Temperaturna otpornost	95 °C	95 °C	120 °C	120 °C	95 °C
Otpornost na trošenje	Prosječna, kredanje	Dobra, kredanje	Dobra	Prosječna	Dobra
Otpornost na starenje	Vrlo dobra	Vrlo dobra	Vrlo dobra	Vrlo dobra	Dobra
Najbolja svojstva	Jaka otpornost na koroziju	Otpornost na vodu i lužine	Kemijska otpornost	Kemijska otpornost	Jednostavno nanošenje
Lošija svojstva	Ponovno premazivanje	Ponovno premazivanje	Sporo sušenje	Vrlo sporo sušenje na zraku	Pravilna koalesencija
Nanošenje slijedećeg premaza	Otežano	Otežano	Otežano	Otežano	Otežano
Primarna upotreba	Kemijska postojanost	Uronjeni objekti	Premaz za kemikalije	Obloga za kemikalije	Atmosferska korozija

4.4. Prednosti i nedostaci epoksidnih premaza

Prednosti [20]:

- dobra vodonepropusnost
- dobra prionjivost
- dobra kemijska otpornost
- vrlo dobra otpornost na lužine
- izvrsna otpornost na mehanička oštećenja
- dugotrajnost
- temperaturna otpornost do 120 °C
- visok sadržaj suhe tvari.

Nedostatci [20]:

- slaba otpornost na UV zračenje
- aplikacija i otvrdnjavanje ovisni o temperaturi
- problemi s premazivanjem otvrdnutog premaza
- umjerena otpornost na kiseline
- može uzrokovati alergije
- dvokomponentni proizvodi.

Uobičajene greške koje se mogu pojaviti nakon nanošenja epoksidnih premaza i najvjerojatniji uzroci grešaka se nalaze u tablici 5.

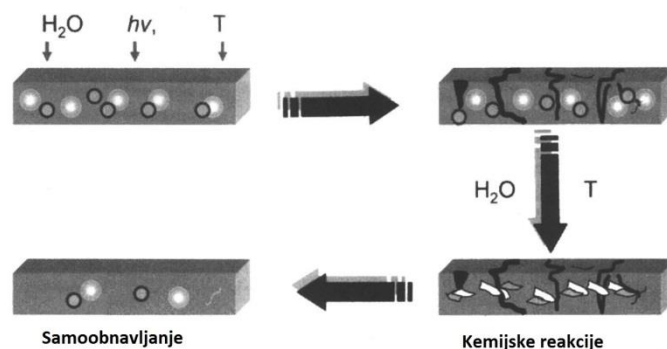
Tablica 5. Uobičajene greške i najvjerojatniji uzroci grešaka kod epoksidnih premaza [19]

Uobičajene greške	Najvjerojatniji uzroci grešaka																			
	Onečišćenje površine	Metoda nanošenja	Istek radnog vremena	Visoka vlaga	Neodgovarajući otvrdnjivač	Nedovoljno umrežavanje	Medupremazni interval	Neodgovarajući omjer reaktanata	Izloženost UV zračenju	Izostanak svijetla	Izloženost kemikalijama	Krivi razrijeđivač	Vlaga/Kondenzacija	Izbor proizvoda	Temperatura nanošenja	Temperatura površine	Debljina sloja	Strujanje zraka	Temeljni sloj	Priprema podloge
Žučenje			●	●	●	●		●	●	●	●		●	●	●	●		●		
Razlika u boji				●	●	●		●	●	●	●		●	●	●	●		●	●	
Cvjetanje amina				●	●	●		●			●		●		●	●				
Nejednolik sjaj		●	●	●	●	●		●	●		●	●	●		●	●				●
Mreškanje			●		●			●							●					
Loša međuslojna adhezija	●		●	●	●	●	●	●			●			●	●	●	●		●	●
Mekan film				●	●	●		●			●	●	●		●	●	●	●		
Ljepljiv film/ Sporo sušenje				●	●	●		●				●	●		●	●	●	●		
Bubrenje/ Boranje	●				●		●					●	●				●	●	●	●
Probijanje boje temeljnog sloja	●						●							●					●	●
Rupice	●	●			●		●					●	●							●
Krateri	●	●									●	●	●						●	●
Mala debljina sloja		●					●													
Curenje boje		●	●	●			●	●				●		●	●			●		
Pucanje	●				●		●	●	●											

4.5. Trendovi u razvoju epoksidnih premaza

U posljednjih nekoliko godina došlo je do zaokreta u istraživanju premaza jer zbog sve većih zahtjeva zaštite klasični pigmenti gube bitku s nano pigmentima. U odnosu na klasične pigmente, nano pigmentima se postiže veća efikasnost jer osiguravaju veću i strukturiranu površinu premaza te samom promjenom dimenzija iz mikro u nano, moguće je postići tanje premaze. Nove tehnologije su proistekle iz razvoja i dostupnosti inovativnih čestica - nano dimenzija, nano-strukturiranih sol-gel sistema, ali i razvoja polielektrolita, vodljivih polimera, tekućih kristala itd. Te inovacije su omogućile dizajn premaza s izvrsnim svojstvima uz istovremenu preciznu kontrolu dizajna polimera i komponenti premaza na molekularnom nivou.

Smart coatings ili *pametni premazi* donose potpuno nove funkcionalnosti i novu filozofiju o ulozi premaza. Pametni premazi, za razliku od klasičnih premaza koji imaju dekorativnu i zaštitnu funkciju, detektiraju promjene u okolini ili u svojoj strukturi, stupaju u interakciju s podražajima i reagiraju na promjene zadržavajući pri tome svoju cjelovitost. Promjene koje oni mogu detektirati i na njih reagirati su: svjetlost, promjena pH, biološki faktori, tlak, temperatura, promjena polarnosti, itd. Dizajnirani su tako da posebnost svojih funkcija mogu uključiti i isključiti (*switch on, switch off*) ovisno vrsti i snazi eksternog signala. Zbog takve svoje sposobnosti, uključivanja/isključivanja, te vrste premaza daju znatnu dodatnu vrijednost funkciji i uporabi premaza. Razvoj ovakvih materijala je doveo i do pametnih premaza koji registriraju koroziju i samo po potrebi reagiraju aktivno na nju (vrše lokalizirano sprečavanje korozijskih procesa). U komercijalnoj se upotrebi već nalaze zaštitni i dekorativni samoobnavljivi premazi (slika 32). Pametni premazi igraju i značajnu ulogu i u medicini, osiguravajući permanentnu anti-mikrobnu i anti-septičku zaštitu medicinske opreme [20].



Slika 32. Shematski prikaz redoslijeda operacija kod samoobnavljanja [24]

5. ZAŠTITNI PREMAZI S VISOKIM UDJELOM CINKA

Zaštita od korozije pomoću premaza s visokim udjelom cinka dobro je znana i datira još iz prve polovice 20. stoljeća. Proizvodi obogaćeni cinkom uglavnom se koriste kao korozijski postojani temeljni premazi ili jednoslojni korozijski postojani sustav. Ponašanje odabranog sustava zaštite ovisi o njegovom sastavu, okolišu u kojem se nalazi te masenom udjelu cinka u samom premazu. Kako bi se neki premaz mogao smatrati obogaćen cinkom, mora sadržavati minimalno 75% masenog udjela cinkovog praha u osušenom premazu [22].

Cinkov prah je visokoefektivni antikoroziivni pigment koji svojim žrtvovanjem ostvaruje katodnu zaštitu podloge na koju se nanosi, međutim, zbog različitih organskih modifikacija premaza nije uvijek u potpunosti omogućen kontakt cinkova praha i podloge na koju se nanosi, čime se narušavaju zaštitne karakteristike samog premaza. Dok kod ostalih premaza njihove antikoroziivne karakteristike više ovise o vrsti veziva nego o pigmentu, premazi obogaćeni cinkom ovise o količini cinkova praha u njima koji im daje mogućnost katodne zaštite metala na koji se nanose, jer kod dodira dvaju različitih metala, u ovom slučaju cinka i čelika, cink se kod prodora elektrolita ponaša kao anoda te se žrtvuje kako bi zaštitio čelik koji je katoda. Glavna prednost antikoroziivne zaštite premazima obogaćenim cinkom je eliminacija rupičaste i potpovršinske korozije, čak i u slučaju pukotina, rupica te ogrebotina u sustavu premaza, što se ne može reći za ostale vrste premaza zbog čega su cinkom obogaćeni premazi jedinstveni. Nedostatak cinkom obogaćenih premaza je potreba za temeljitim čišćenjem podloge na koju se nanosi jer neočišćena hrđa i boja mogu uvelike utjecati na adhezijska svojstva premaza, a samim time i na kontakt cinka i čelika.

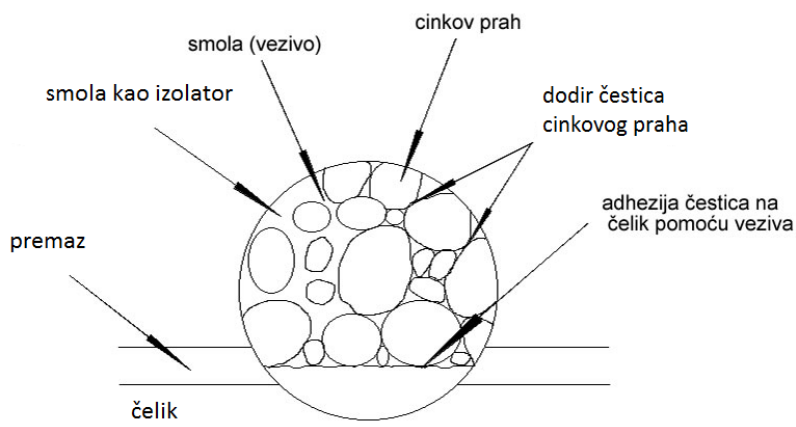
Cinkom obogaćeni premazi zbog visoke reaktivnosti cinkova praha nisu pogodni za vlažne okoliše izvan područja od 5 do 10 pH, jer kiseline i lužine agresivno napadaju cinkov prah čak i ako sustav ima završni premaz. Prilikom nanošenja premaza se cinkov prah nalazi pohranjen u posudi s miješalicom kako bi se spriječilo taloženje cinkova praha na dnu posude te duljina crijeva od posude do pištolja ne smije biti prevelika jer zbog velike koncentracije cinkova praha u premazu (gustoća premaza 2,2-3 kg/l) može doći do začepljenja crijeva. Ukoliko se pištolj koristi previsoko iznad posude može se desiti da tlak u posudi ne bude dostatan za prijenos premaza od posude do pištolja kroz crijevo zbog velike gustoće premaza. Prema načinu vezivanja cinkova praha, premazi se dijele na organske i anorganske cinkom obogaćene premaze [21].

5.1. Organski premazi s visokim udjelom cinka

Organski premazi s visokim udjelom cinka uglavnom koriste epoksi poliamid i poliuretan kao vezivo. Alkidi su se koristili kao vezivo kod formulacija sušivih na zraku, ali se danas uglavnom koriste kod formulacija koje se suše u pećima, najviše u automobilskoj industriji. Sintetska veziva klorkaučuka i vinila se ne koriste jer ne zadovoljavaju zahtjeve dopuštenih hlapivih organskih spojeva.

5.1.1. Epoksidni premazi s visokim udjelom cinka

Kako bi se proizveo dobar organski cinkom obogaćeni premaz, nije preporučljivo zamijeniti cinkov prah sa uobičajeno korištenim pigmentima [21]. Slika 33 shematski prikazuje sastav organskih premaza s visokim udjelom cinka.



Slika 33. Shematski prikaz organskog premaza s visokim udjelom cinka [23]

Cink je skup materijal te su raniji pokušaji zamjene svega 10% cinka jeftinijim inertnim pigmentima rezultirali značajnim padom kvalitete premaza zbog smanjenja površine dodira cinka i čelika, iako je željezo (II) fosfat (Fe_2P) kod etil-silikatnih premaza omogućio zamjenu čak 25 % cinka s Fe_2P , kod eposi-poliamidnih premaza zamjena dijela cinka Fe_2P -om vodi smanjenju zaštite od korozije čelika [25]. Zbog toga je potrebno posvetiti pažnju odabiru sastava kako bi se postigla mogućnost katodne zaštite uz istovremeno zadovoljenje ostalih uvjeta premaza (nanošenje, fizička svojstva te skladištenje premaza). Sušenje, očvrnuće i sveukupno otvrdnjavanje premaza ovisi o vezivu koje se koristi. Premazivanje u intervalima kraćim od preporuke proizvođača premaza može dovesti do nedovoljnog otvrdnjavanja premaza te nemogućnosti potpunog isparavanja otapala što dovodi do odvajanja premaza nakon što otapalo ispari prilikom povišenja temperature u okolini [26].

Vodorazrjedivi premazi obogaćeni cinkom zahtijevaju temeljitu pripremu površine kako bi se ostvarila dobra adhezija premaza i zaštita metala od okoliša. Pri većim debljinama premaza ima veću sklonost pucanju nego što je imaju anorganski otapalni premazi. Također, postoji sklonost stvaranja reakcijskih produkata cinka na površini premaza, poglavito s litij i natrij silikatima. Njihova glavna prednost je što nemaju točku zapaljenja pa se mogu koristiti u spremnicima i slabo provjetrenim prostorima, ali za pravilno sušenje zahtijevaju dobru ventilaciju ili odvlaživanje prostora [21].

Prednosti organskih premaza obogaćenih cinkom [26]

- jednostavnost primjene u različitim okolišima
- jednostavno nanošenje završnog premaza bez pojave mjehura i delaminacije
- može se nanijeti više od 100 μm bez pojave pucanja premaza
- otporni na prskanje i polijevanja slatkom i slanom vodom
- podjednaka svojstva anorganskim premazima kada se koriste sustavi od 2 ili 3 sloja s epoksi ili epoksi/poliuretan završnim premazom.

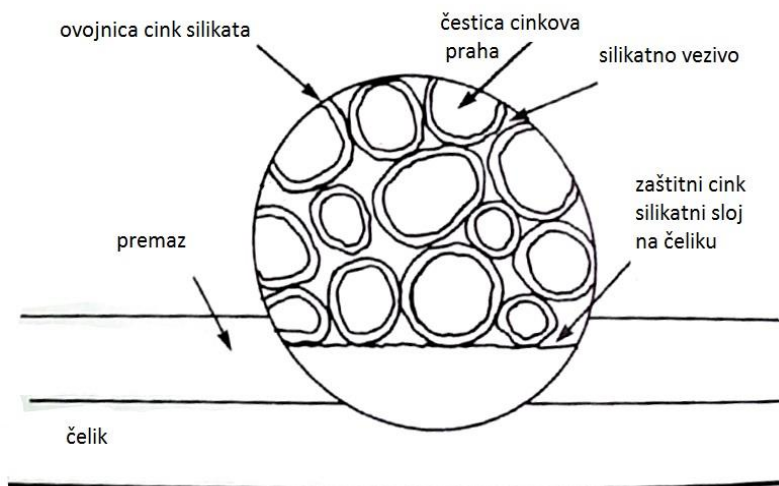
Nedostaci organskih premaza obogaćenih cinkom [26]

- nije preporučljivo izravno izlaganje organskim i anorganskim kiselinama
- ograničena otpornost na aromatska i alifatska otapala
- temperaturna otpornost je do 120 °C za epokside, 232 °C za silikon alkide i 400 °C za silikone

5.2. Anorganski premazi s visokim udjelom cinka

Anorganski premazi s visokim udjelom cinka pružaju izvrsnu dugoročnu zaštitu od rupičaste korozije u neutralnim atmosferskim uvjetima te kod uronjenih konstrukcija. Također, posjeduju izvrsnu abrazijsku otpornost te otpornost pri povišenim temperaturama (čak iznad 370 °C). Anorganski silikati na bazi vode mogu se koristiti u slabo provjetranim prostorima i zadovoljavaju sve propise vezane uz dopušteni iznos hlapivih organskih spojeva.

S druge strane, njihova anorganska priroda zahtjeva temeljitu pripremu podloge prije nanošenja, njihovo nanošenje može biti prilično zahtjevno te se kod debljine premaza veće od 130 μm može pojaviti pucanje premaza. Shematski prikaz anorganskih cinkom obogaćenih premaza prikazan na slici 34, dok je primjer upotrebe anorganskih premaza s visokim udjelom cinka prikazan je na slici 35.



Slika 34. Shematski prikaz anorganskih premaza s visokim udjelom cinka [23]



Slika 35. Primjer upotrebe anorganskih premaza s visokim udjelom cinka [27]

Anorganski premazi s visokim udjelom cinka se dijele u 3 velike skupine:

- *naknadno sušivi anorganski silikati na bazi vode* - cinkov prah, silikatno vezivo i otopina za sušenje pakirani su zasebno, jer ponekad ne treba koristiti otopinu za sušenje ukoliko su prilikom sušenja temperature povišene, pri čemu su najraniji primjeri ovih premaza koristili natrijev silikat kao vezivo
- *samosušivi alkalni silikati na bazi vode* - najviše koriste silikatna veziva kalijevih i litijevih silikata ili kombinaciju obje vrsta
- *samosušivi alkilni silikati na bazi otapala* - veziva za ovu vrstu premaza su alkilni silikati, pri čemu se najviše koristi etil silikat.

Svojstva najvažnijih cinkom obogaćenih premaza prikaza su u tablici 6.

Tablica 6. Svojstva premaza s visokim udjelom cinka [28]

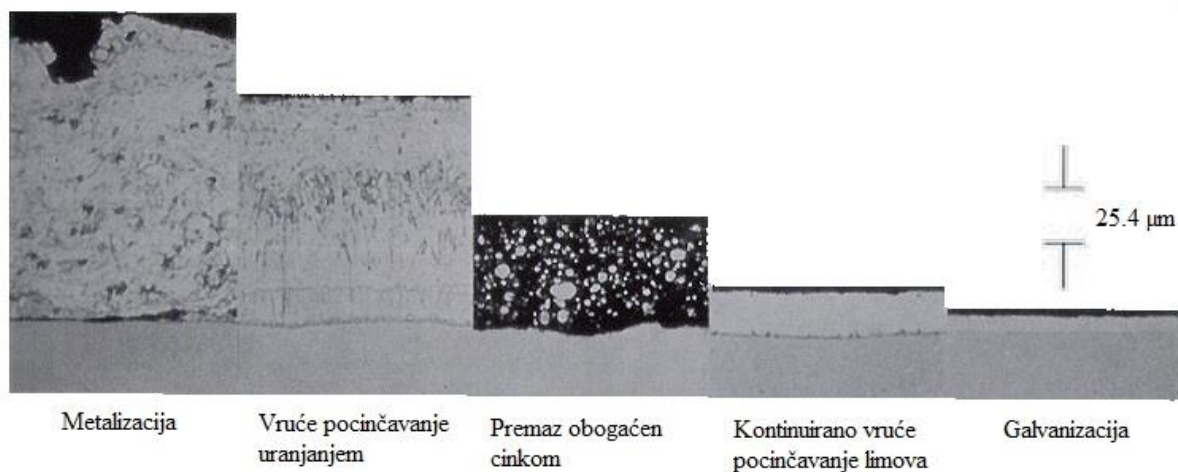
Svojstvo	Alkali silikat	Etil silikat	Otapalni epoksid	Vodorazrjedivi epoksid
Antikorozivna zaštita	Odličan	Odličan	Vrlo dobar	Vrlo dobar
Završni premaz	Prosječan	Dobar	Vrlo dobar	Vrlo dobar
Prionjivost	Vrlo dobar	Vrlo dobar	Dobar	Dobar
Kohezija	Prosječan	Prosječan	Dobar	Dobar
Otpornost površine	Prosječan	Dobar	Vrlo dobar	Dobar
Pucanje premaza	Dobar	Loša	Vrlo dobar	Vrlo dobar
Zavarljivost	Odličan	Odličan	Prosječan	Loša
Rezljivost	Odličan	Odličan	Prosječan	Loša
Abrazija	Odličan	Odličan	Vrlo dobar	Vrlo dobar
Elastičnost	Ograničen	Ograničen	Dobar	Prosječan
Rok trajanja, h	9	6	12	12
Sušenje	5 dana	12 sati	7 dana	7 dana
Radno vrijeme, h	5	8 - 12	24 - 48	6
Točka zapaljenja	>100 °C	>23 °C	25 – 35 °C	>100 °C
Međupremazni interval 23 °C / 10 °C	2h / 8h	12h / 24h	1,5h / 2h	2h / 3h
Temperaturna otpornost	400 °C	400 °C	120 °C	120 °C
HOS g/l	0	470	420	140
Otpornost na vlagu	Vrlo dobar	Odličan	Prosječan	Vrlo dobar
Otpornost na vodu	Vrlo dobar	Vrlo dobar	Odličan	Vrlo dobar
Otpornost na otapala	Odličan	Odličan	Vrlo dobar	Vrlo dobar

5.3. Ostale prevlake cinka

Cink se, kao materijal koji se nalazi u prirodi i ima ga u obilju, koristi još od davnih dana kao zaštitna prevlaka za željezo i čelik. U prirodi se nalazi u mineralima, zemlji, zraku, vodi te živim bićima te je samim time ključan za opstanak svih živih organizama.

Danas se godišnje proizvede oko 13 milijuna tona cinka diljem svijeta, pri čemu 70 % proizvedenog cinka otpada na cink dobiven iz ruda, a 30 % se dobije recikliranjem već korištenog cinka. Više od polovice godišnje proizvodnje cinka se koristi za prevlake cinka koje suzbijaju koroziju čelika. Cink se može beskonačno reciklirati te 80 % cinka dostupnog za recikliranje se reciklira. Pocinčane površine se dugi niz godina nalaze u eksploataciji prije nego se odluči na njihovo recikliranje zbog odličnih svojstava cinka u zaštiti čelika od korozije, jer cink zbog sposobnosti stvaranja gustih i prijanjajućih slojeva bitno sporije korodira nego ostali metali (čak od 10 do 100 puta sporije zavisno od okoline). Prilikom izlaganja cinka atmosferskim uvjetima na njemu se taloži patina te služi kao dodatna barijera između čelika i okoliša, a cink još i katodno štiti površinu čelika, jer prilikom dodira dva metala, neplemenitiji metal (u ovom slučaju cink) postaje anoda i žrtvuje se tj. korodira zbog kontakta s plemenitijim metalom (čelik).

Zavisno od zahtjeva za zaštitu i dimenzija proizvoda, metode nanošenja cinkovih prevlaka su vruće pocinčavanje uranjanjem, kontinuirano vruće pocinčavanje uranjanjem, premazi obogaćeni cinkom, metalizacija naštrecavanjem, nanošenje cinka termalnom difuzijom i galvanizacija. Na slici 36 su prikazane mikrostrukture cinkovih prevlaka zavisno od metode nanošenja [29].



Slika 36. Mikrostrukture cinkovih prevlaka [28]

5.3.1. Vruće pocinčavanje uranjanjem

Vruće pocinčavanje uranjanjem stvara cinkovu prevlaku potpunim uranjanjem čeličnog proizvoda u kupku rastaljenog cinka. Potrebno je kemijski očistiti čelik od svih ulja, masti, zemlje, okujine i oksida prije uranjanja u rastaljeni cink.

Priprema površine sastoji se od tri koraka: odmašćivanje, kiselinsko dekapiranje i fluksiranje. Odmašćivanje uklanja organska onečišćenja, kiselinsko dekapiranje uklanja hrđu i okujinu, dok fluksiranje koje sprječava stvaranje oksida na površini čeličnog proizvoda prije nego se uroni u rastaljenu kupku cinka. Nakon toga se proizvod uranja u kupku rastaljenog cinka (420 °C), koja se sastoji od 98 % čistog cinka i 2 % aditiva (aluminij, nikal, bizmut) koji poboljšavaju svojstva prevlake. Rastaljeni cink reagira s željezom u čeliku i stvara prevlaku. Predmet se drži u talini do 2 minute. U postupku je bitna adekvatna temperatura taline jer se pri preniskoj temperaturi dobivaju nejednolike i predebele prevlake, a pri previsokoj prevlaka slabo prianja.

Prednost je vrućeg pocinčavanja što se velikom brzinom mogu obraditi velike količine robe i dobiti prevlake dobre zaštitne moći i povoljnih mehaničkih svojstava. Nedostatak je veliki gubitak rastaljenog metala i mogućnost izobličenja predmeta zbog visoke temperature u postupku [5, 29].

5.3.2. Kontinuirano vruće pocinčavanje uranjanjem

Kontinuirano vruće pocinčavanje uranjanjem se koristi za čelične limove, trake i žice. Moguće debljine čeličnih limova koji se na ovaj način površinski prevlače u rasponu su od 0,25 mm do 4,30 mm, dok je maksimalna širina lima 1830 mm. Priprema čeličnog lima započinje čišćenjem u lužnatoj otopini uz naknadno četkanje, odmašćivanje i sušenje. Nakon toga se vrši žarenje u peći kako bi se dobila željena čvrstoća i oblikovljivost svojstva lima. Površina čeličnog lima mora biti u potpunosti očišćena od oksida i nečistoća. Čelični lim ulazi u vakuumsku komoru prije nego što uđe u rastaljeni cink, kako ne bi došlo do doticaja s zrakom i moguće oksidacije na površini lima. Potom se čelik šalje oko uronjene role kako bi stvorio prevlaku cinka i izvlači se vertikalno iz kupke. Višak cinka se uklanja pomoću visokotlačnog noža, kako bi dobili ravnomjernu debljinu prevlake [29].

5.3.3. Metalizacija cinkom

Metalizacija cinkom provodi se dovođenjem cinkova praha ili žice u pištolj, gdje se oni rastapaju i prskaju na čeličnu površinu koristeći stlačeni zrak kako bi se ostvarila tražena brzina prskanja. Prije metalizacije potrebno je očistiti površinu mlazom abraziva.

Metalizacija cinka se može obaviti u postrojenju ili na terenu, ali je bolje obavljati u postrojenju jer možemo utjecati na mikroklimatske uvjete. Cink se dovodi u rastaljeno stanje izgaranjem kisika i plina ili električnim lukom, dok je u zadnje vrijeme razvijen sustav dovođenja već rastaljenog cinka u pištolj, ali je samo za unutarnju upotrebu. Prevlaka cinka se izolira niskoviskoznim smolama nakon metalizacije. Primjenjuje se za proizvode svih veličina, pri čemu je važno da oblik nije prekompleksan. Koristi se kao alternativa vrućem pocinčavanju uranjanjem kada je proizvod prevelik za kupku koja nam je na raspolaganju i za produljivanje trajnosti već pocinčanih proizvoda u eksploataciji. Nedostatak mu je cijena te što kvaliteta izvedbe ovisi o opremi i vještini operatera [29].

5.3.4. Termalna difuzija cinka

Termalna difuzija cinka provodi se rotacijom malih dijelova u bubnju s cinkom i odgovarajućim kemikalijama na visokoj temperaturi. Dijelovi koji se na taj način obrađuju su veliki do 300 mm i lakši od 0,5 kg. Prije ubacivanja u bubanj dijelovi se čiste te se potom u bubanj ubacuju odgovarajuće kemikalije, staklene kuglice, cinkov prah te se prevrću. Staklene kuglice utiskuju cinkov prah na površinu proizvoda. Proizvodi se osuše i zapakiraju nakon završetka procesa. Debljina prevlake se određuje količinom ubačenog cinkovog praha u bubanj i trajanjem prevrtanja, pri čemu debljine variraju od 5 μm do 110 μm , ali je uobičajena debljina oko 50 μm . Nedostatak ovog postupka predstavlja nemogućnost ravnomjerne debljine prevlake na složenim dijelovima koja imaju upuštenja, uvrte i navoje jer staklene kuglice ne mogu utisnuti prah na proizvod. Staklene kuglice moraju biti dovoljno velike kako se ne bi zaglavile u šupljinama ili upustima na proizvodu [29].

5.3.5. Galvanizacija

Galvanske prevlake cinka dobivaju se elektrodepozicijom cinka na čelični obradak. Galvanizacija se temelji na katodnoj redukciji iona koje sadrži cink pri elektrolizi ionskih otopina ili talina. Pritom je obradak izložen elektrolitu katoda što znači da je spojen na negativan pol istosmjerne struje, a kao anoda se najčešće rabe kombinacije netopljive anode olovo-srebro i cinkovih sulfata kao elektrolita ili topljive anode čistog cinka koje tvore cinkovu prevlaku. Prevlaka se stvara kada se pozitivno nabijeni cinkovi ioni u otopini reduciraju u metalni cink te se talože na katodi. Debljina prevlake je maksimalno 25 μm . Prednosti galvanizacije su ekonomičnost, jednostavnost reguliranja procesa, dobro spajanje prevlaka s osnovnim materijalom i visoka čistoća prevlake, dok su nedostaci nejednolika debljina prevlake na profiliranim površinama, slaba mikroraspodjela, mehaničke napetosti i galvanski piting [5, 29].

5.3.6. Usporedba zaštitnih premaza s visokim udjelom cinka i ostalih cinkovih prevlaka

Nakon odluke o zaštiti konstrukcije cinkovom prevlakom, potrebno je odlučiti koja cinkova prevlaka nam može pružiti optimalna svojstva u odnosu na karakteristike proizvoda i okoliša u kojemu se nalazi proizvod. Svaka cinkova prevlaka pruža različiti stupanj zaštite od korozije i potrebno je odrediti kategoriju korozivnosti kako bismo odredili koja od njih će pružiti adekvatnu zaštitu konstrukcije. Odabir nekih postupaka se eliminira sam od sebe npr. postupci nanošenja cinkovih prevlaka koje su predviđene za manje dijelove i limove ne mogu se koristiti za obradu čeličnih greda, dok ostali kriteriji mogu biti cijena, dostupnost postupka i izgled površine. Vijek trajanja cinkovih prevlaka je proporcionalan njihovoj debljini iako promatranje samo debljine prevlake možda nije relevantno kada su prevlake nanese različitim postupcima. Gustoća cinkove prevlake je također bitna informacija jer nisu sve prevlake jednake gustoće. Jedini logičan postupak usporedbe cinkovih prevlaka njihovo je pretvaranje u jednaku masu po površini cinka, koja će pružiti jednaki vijek trajanja prevlake. U tablici 7 je prikazano koliko bi trebala biti debljina prevlake ako je oko 300 g cinka nanese na 1 m^2 površine, koja nam pokazuje kako 43 μm cinka nanesenih vrućim uranjanjem daje jednaki vijek trajanja prevlake kao primjerice 75-150 μm premaza obogaćenog cinkom [29].

Tablica 7. Debljina prevlake cinka [29]

Vruće pocinčavanje uranjanjem, galvanizacija	43 μm
Metalizacija	48 μm
Termalna difuzija cinka	55 μm
Cinkom obogaćen premaz	75-150 μm

Distributeri i proizvođači premaza s visokim udjelom cinka traže od specifikatora da napišu kako su njihovi proizvodi istovjetni vrućem pocinčavanju uranjanjem ili dobri kao galvaniziranje iako svoje tvrdnje baziraju na ispitivanjima u slanoj komori. Potrebna su paralelna ispitivanja svojstava prevlaka kako bi se odredila stvarna vrijednost cinkom obogaćenih premaza u odnosu na vruće pocinčavanje [30]:

1. Debljina premaza: Vruće pocinčavanje daje jednoličnu debljinu prevlake, čak u rubovima i kutovima, dok kod cinkom obogaćenih premaza debljina nije ravnomjerna te samim time nije svuda jednaka zaštita, a rubovi i kutovi su skloni koroziji jer na njima nije dobra prionjivost.
2. Ispitivanje u slanoj komori (simulacija morskog okoliša): Vruće pocinčavanje nije pokazalo nikakve znakove korozije nakon 1500 sati ispitivanja, nakon čega je ispitivanje prekinuto. Primijećena je značajna korozija čelične podloge na uzorcima s cinkom obogaćenim premazom nakon 1000 sati izlaganja u komori.
3. Sumpordioksid test (simulacija industrijskog okoliša): Vruće pocinčani uzorci nisu pokazali nikakve znakove korozije nakon 40 ciklusa testa, a uzorci s cinkom obogaćenim premazom imali su znakove korozije i jaku koroziju na rubovima nakon 9 ciklusa.
4. Katodna zaštita po urezu (V-urez: 10x115 mm): Vruće pocinčani čelik nije pokazao znakove korozije nakon 1500 sati u slanoj komori. Kod uzoraka obojanih cinkom obogaćenim premazom nakon 24 sata pojavila se crvena hrđa na izloženom području i nakon 550 h bila je pokrivena cijela površina crvenom hrđom.
5. Uranjanje (2000 sati u slojnoj vodi iz rudnika): Kod vruće pocinčanih uzoraka nije bilo korozije podloge, ali su se formirale cinkove soli na površini prevlake. Značajno povećanje debljine premaza obogaćenog cinkom zbog upijanja vode što je za posljedicu imalo jaku koroziju na premazu.

6. Izloženost UV svjetlu: UV svjetlo nije utjecalo na vruće pocinčane uzorke, dok cinkom obogaćeni premaz nije ozbiljnije oštećen.
7. Testiranje na abraziju: Vruće pocinčani uzorci imaju tvrdoću od 179 HV do 250 HV i svi su tvrđi od čelične podloge. Cinkom obogaćeni premazi imaju tri puta manju otpornost na abraziju od vrućeg pocinčavanja.
8. Temperaturni test: Vruće pocinčani uzorci nisu promijenili izgled prilikom 15 min izlaganja temperaturama do 350 °C, dok se cinkom obogaćeni premaz počeo pogoršavati pri 250 °C i postao praškast pri 350 °C.
9. Vlačna čvrstoća: Kod vruće pocinčanih uzoraka je oko 25 MPa, a kod cinkom obogaćenih premaza oko 5 MPa.
10. Vremenski uvjeti kod nanošenja: Vruće pocinčavanje je tvornički kontroliran proces koji se može izvoditi bilo kada, dok cinkom obogaćeni premazi imaju ograničenja vlažnosti i temperature, ali se mogu nanositi na terenu.

5.4. Primjena zaštitnih premaza s visokim udjelom cinka

Organski premazi s visokim udjelom cinka koriste se u autoindustriji za zaštitu pragova, unutarnjeg blatobrana te ostale dijelove sklone koroziji, dok anorganski cinkom obogaćeni premazi se naširoko koriste u brodogradnji za zaštitu trupa, balastnih spremnika, spremnika tereta te morskih platformi. Obje vrste premaza se naveliko koriste za zaštitu čelika na mostovima (slika 37), konstrukcijama, autocestama, kemijskim i petrokemijskim tvornicama, kanalizaciji i tretiranju vode. Organski premazi obogaćeni cinkom se koriste uglavnom u Europi i Aziji, dok se u Sjevernoj Americi većinom koriste anorganski [21].



Slika 37. Most Øresund zaštićen temeljnim premazom s visokim udjelom cinka, čiji sustav je projektiran tako da nema potrebe za naknadnim održavanjem više od 100 godina [28]

6. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada provedena su usporedna ispitivanja zaštite od korozije temeljnim premazima s visokim udjelom cinka od više proizvođača na uzorcima od općeg konstrukcijskog čelika S235JRG2. Ispitivana su četiri proizvođača i nanoseni su na uzorke u dvije debljine, pri čemu oznaka DSF min označava uzorke na koje je nanosena manja debljina premaza, a oznaka DSF max označava uzorke na koje je nanosena veća debljina premaza. Premazi su nanoseni na uzorke u tvrtki KONČAR - Metalne konstrukcije.

Ispitana je otpornost premaza prema koroziji u agresivnim uvjetima u slanoj i vlažnoj komori, prema normama HRN EN ISO 9227 i HRN EN ISO 6270-2.

Nakon ispitivanja u komorama određena su fizikalna i mehanička svojstva premaza te ocjenjena učinkovitost zaštite ispitanih premaza.

6.1. Priprema uzoraka

Potrebno je izvršiti adekvatnu pripremu površine prije nanošenja premaza na uzorke.

Površina je pripremljena sačmarenjem lomljenom sačmom, veličine GH 25 i GH 40 u omjeru 1:1, pri čemu GH predstavlja sačmu najveće tvrdoće (60-66 HRC). Sukladno normi HRN EN ISO 8503-2 izvršena je metoda stupnjevanja profila površine čelika čišćenog mlazom abraziva - postupak s komparatorom, čija je ocjena 3/4 (slika 38).



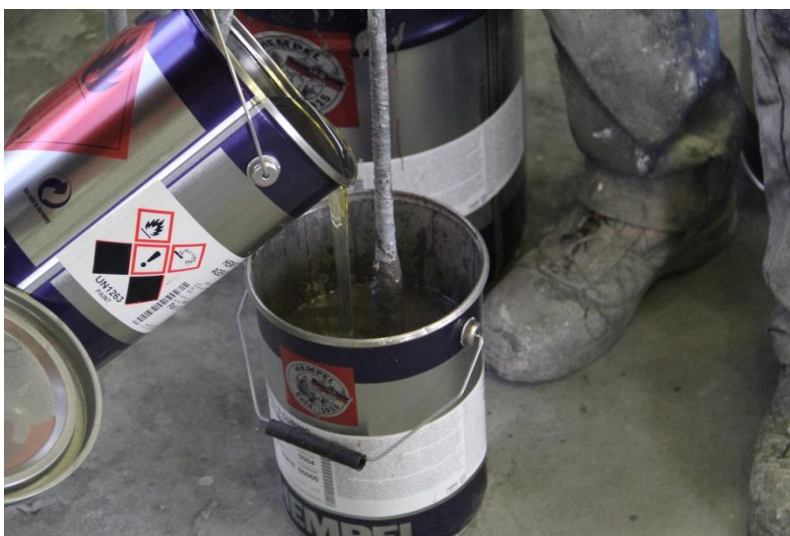
Slika 38. Ocjenjivanje hrapavosti površine pomoću komparatora

Prije nanošenja premaza na uzorke, sukladno normi HRN EN ISO 8502-4, ispitani su klimatski uvjeti u blizini pripremljene površine pomoću uređaja Elcometer 319 (slika 39). Mjerenjem je utvrđen iznos relativne vlažnosti zraka ($RH = 38,3 \%$), temperature podloge ($T_s = 26,8 \text{ }^\circ\text{C}$), temperature zraka ($T_a = 25,6 \text{ }^\circ\text{C}$), temperature rošenja ($T_d = 10,3 \text{ }^\circ\text{C}$) i delta temperature ($T\Delta = T_s - T_d = 16,4 \text{ }^\circ\text{C}$).

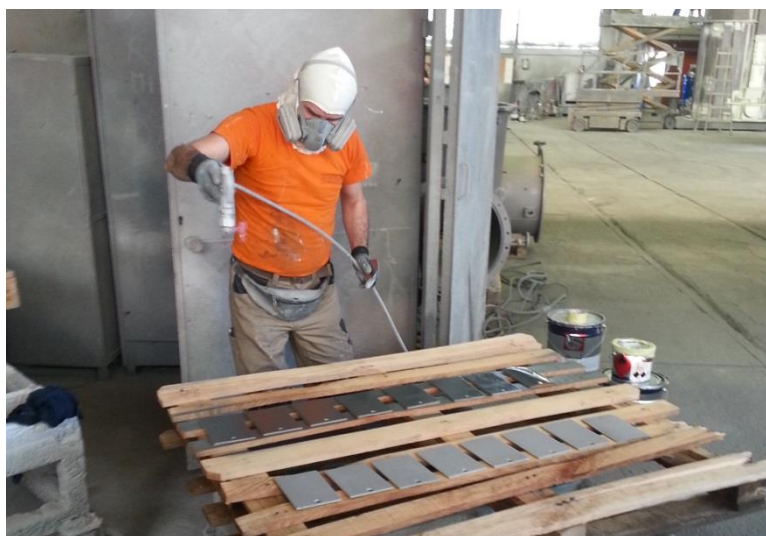


Slika 39. Ispitivanje klimatskih uvjeta pomoću uređaja Elcometer 319

Naneseni epoksidni premazi s visokim udjelom cinka su dvokomponentni, a omjer veziva i otvrdnjivača (slika 40) propisan je u tehničkoj specifikaciji premaza, dok je na slici 41 prikazano nanošenje premaza na uzorke.



Slika 40. Priprema dvokomponentnog epoksidnog premaza s visokim udjelom cinka



Slika 41. Nanošenje premaza na uzorke, Končar - Metalne konstrukcije d.d.

6.2. Mjerenje debljine premaza

Debljina sloja mjerodavna je za zaštitno djelovanje, trajnost zaštite, tvrdoću i elastičnost prevlake. Pretanki sloj zbog mogućih pora ili nedovoljne pokrivenosti površine najčešće ne daje zadovoljavajuće zaštitno djelovanje dok predebeli sloj može dovesti do pogrešaka u prevlaci. Zbog toga je potrebno izvršiti mjerenje debljine sloja prevlake. Korozijska otpornost raste kod većine prevlaka povećanjem debljine, ali također rastu i proizvodni troškovi pa je stoga poznavanje minimalne vrijednosti potrebno iz ekonomskih razloga. Sukladno normi HRN EN ISO 2808 provedeno je mjerenje debljine mokrog i suhog filma premaza na svim uzorcima prije korozijskih ispitivanja. Za kontrolu debljine mokrog filma boje primjenjuje se instrument češalj koji po stranicama ima redove zubaca s rastućim razmacima od zamišljene površine. Sa zupca na kojemu je vidljiv otisak boje nakon pritiska instrumenta u svjež premaz, očita se visina razmaka koja označuje debljinu mokrog filma boje (slika 42).



Slika 42. Mjerenje debljine mokrog filma premaza (DMF) češljem

U tablici 8 su prikazani rezultati mjerenja debljine mokrog filma na uzorcima epoksidnog premaza s visokim udjelom cinka.

Tablica 8. Debljina mokrog filma (DMF) na uzorcima

Proizvođač	Premaz	DMF min [μm]	DMF max [μm]
1	A	100	250
2	H	100	200
3	CG	150	300
4	CR	100	200

Provedeno je po 10 mjerenja debljine suhog filma za svaki uzorak uređajem Elcometer 456.

Uređaj je prije mjerenja umjeren korištenjem priloženog etalona. Dobiveni rezultati mjerenja se pohranjuju u blokove. U ovom ispitivanju blok se sastoji od 10 mjerenja (slika 43). Kada se uređaj spoji na računalo, uz pomoć programa ElcoMaster 2.0 dobivaju se statistički podaci o debljini prevlake.



Slika 43. Mjerenje debljine suhog filma premaza uređajem Elcometer 456

U tablicama 9 i 10 su prikazane debljine suhog filma premaza na uzorcima koji će se ispitivati u vlažnoj i slanoj komori.

Tablica 9. Debljina suhog filma (DSF) na uzorcima prije ispitivanja u vlažnoj komori

DSF min					
Proizvođač	Uzorak	Minimum [μm]	Maksimum [μm]	Srednja vrijednost [μm]	Standardno odstupanje [μm]
1	A6	77,2	97,4	88,76	6,48
	A8	77,8	101,0	88,03	8,98
	A33	81,2	105,0	90,86	6,61
2	H7	50,9	83,9	62,80	11,37
	H14	29,3	89,2	52,20	19,42
	H15	49,8	64,2	57,39	5,24
3	CG9	49,0	75,9	63,54	8,36
	CG12	58,4	82,0	69,47	9,03
	CG14	62,8	96,6	78,49	9,64
4	CR1	55,7	72,8	63,49	5,93
	CR2	49,9	72,3	60,38	5,57
	CR7	62,7	92,2	76,52	9,07
DSF max					
1	A11	110,0	149,0	133,20	14,16
	A41	106,0	133,0	120,18	7,17
	A44	96,0	139,0	124,00	14,07
2	H1	103,0	156,0	130,70	16,32
	H6	101,0	142,0	120,80	16,12
	H16	83,3	139,0	115,23	16,95
3	CG2	99,8	121,0	111,68	7,34
	CG3	118,0	141,0	127,70	6,95
	CG5	116,0	165,0	135,90	14,18
4	CR8	98,7	127,0	113,17	9,60
	CR11	125,0	158,0	137,80	10,80
	CR15	120,0	149,0	130,20	7,58

Tablica 10. Debljina suhog filma (DSF) na uzorcima prije ispitivanja u slanoj komori

DSF min					
Proizvođač	Uzorak	Minimum [μm]	Maksimum [μm]	Srednja vrijednost [μm]	Standardno odstupanje [μm]
1	A17	75,7	95,0	87,67	5,51
	A18	70,5	96,9	84,29	9,56
	A35	58,6	99,7	85,99	13,17
2	H9	32,1	82,8	53,69	15,04
	H10	30,2	77,5	52,05	14,18
	H12	51,4	115,0	74,72	17,28
3	CG8	48,8	68,9	58,29	6,71
	CG10	59,4	77,8	69,06	7,29
	CG13	60,6	96,7	75,51	11,11
4	CR3	59,1	71,9	66,46	3,86
	CR4	52,8	83,2	71,83	8,90
	CR6	66,4	100,0	81,31	9,25
DSF max					
1	A3	113,0	164,0	131,10	14,97
	A12	106,0	140,0	125,80	11,89
	A14	92,2	162,0	123,72	17,69
2	H5	102,0	159,0	119,40	18,43
	H11	103,0	169,0	129,70	17,8
	H13	105,0	143,0	120,60	13,89
3	CG1	107,0	136,0	126,60	10,52
	CG4	112,0	153,0	132,60	11,09
	CG7	113,0	158,0	144,40	16,03
4	CR9	123,0	137,0	131,50	4,81
	CR13	86,9	132,0	113,51	15,06
	CR14	122,0	159,0	139,10	14,11

6.3. Ispitivanje u vlažnoj komori

Ispitivanje je provedeno s ciljem utvrđivanja svojstva antikorozivne zaštite premaza s visokim udjelom cinka u vlažnoj sredini.

Provodi se prema normi HRN EN ISO 6270-2 gdje su opisani opći uvjeti koji se moraju poštivati prilikom ispitivanja na uzorcima. Za ispitivanje u vlažno – toploj atmosferi korištena je ručno izrađena vlažna komora, a uzorci za ispitivanje prikazani su na slici 44.

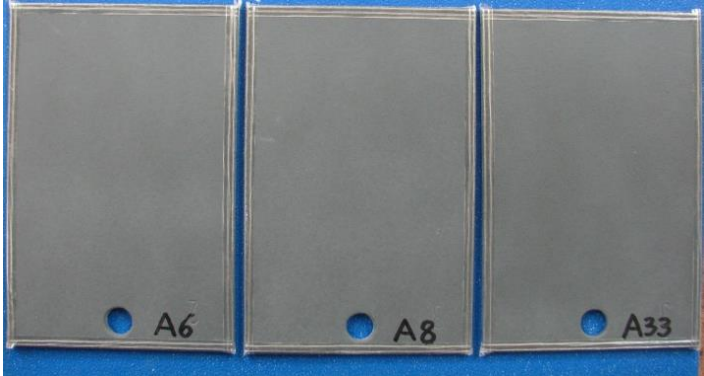
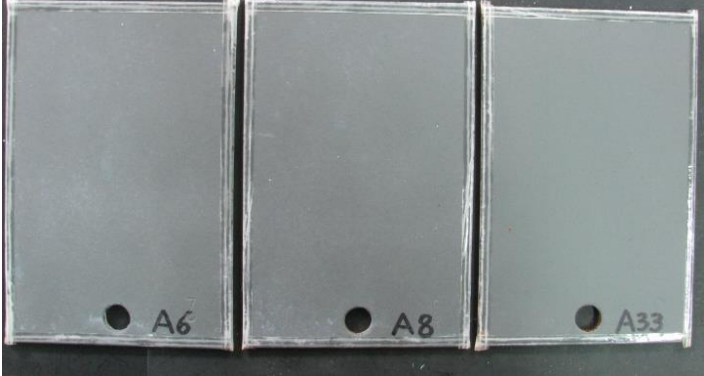

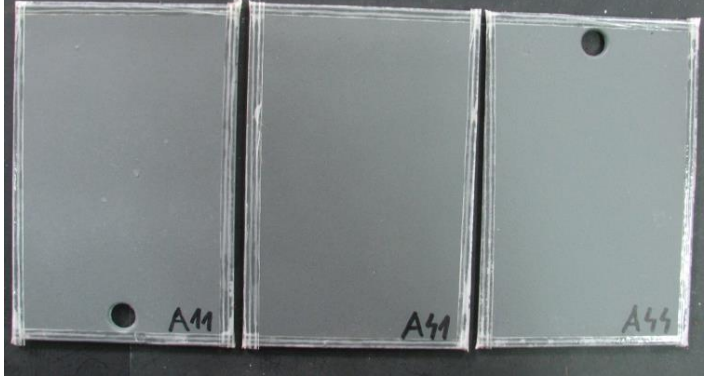
Vlažna komora ima podnu tavu za prihvatanje vode koja se zagrijava te na taj način temperira prostor za ispitivanje. Temperatura pri kojoj se ispituje iznosi 40 ± 3 °C, a relativna vlažnost zraka oko 100 % s orošavanjem uzoraka. Ispitivanje je izvršeno u trajanju od 10 dana (240 sati).



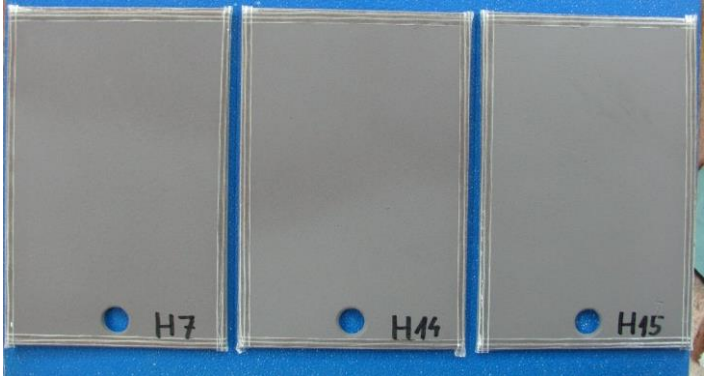
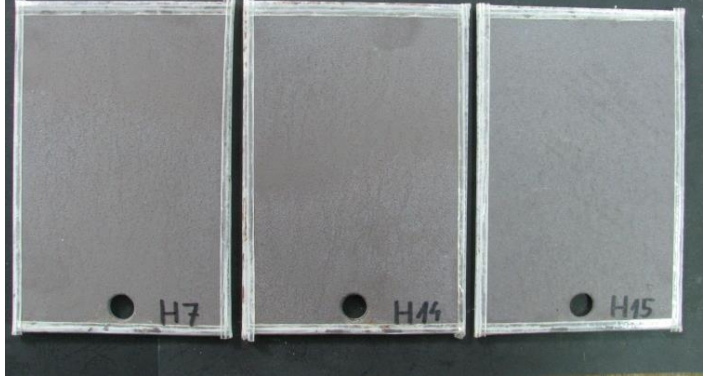
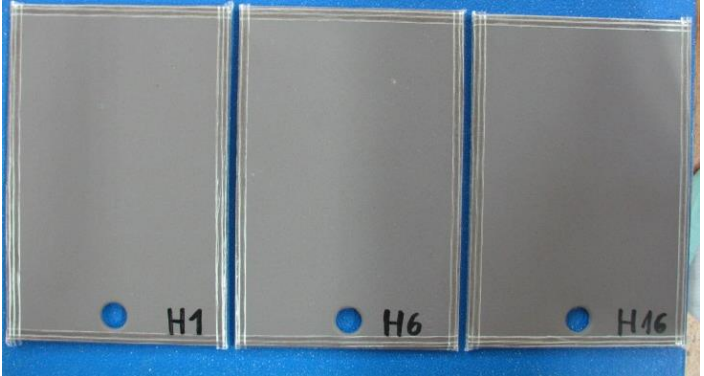
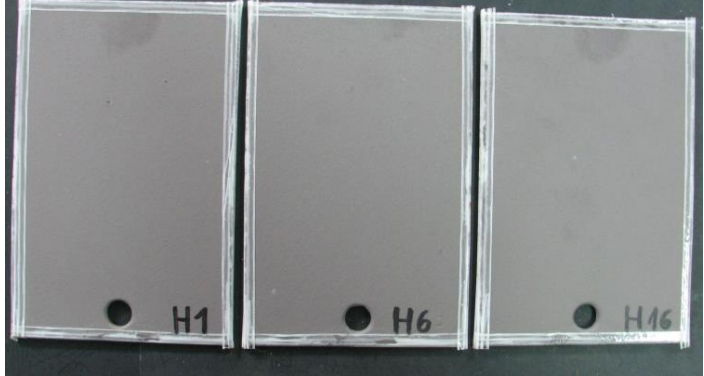
Slika 44. Uzorci u vlažnoj komori na početku ispitivanja

U tablicama 11 – 14 prikazani su uzorci prije i nakon ispitivanja u vlažnoj komori.



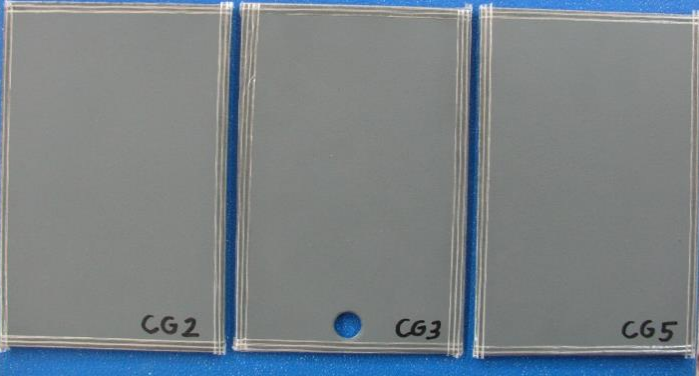
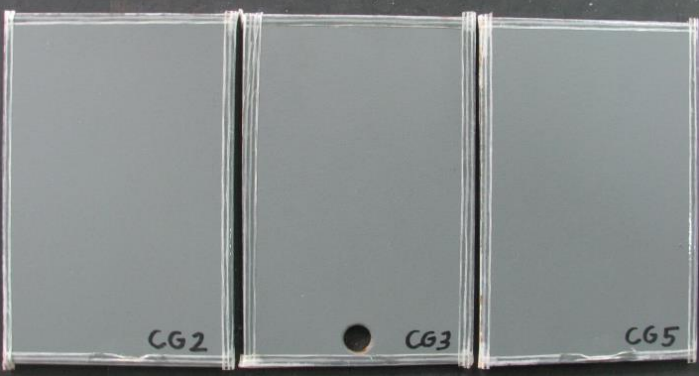
Tablica 11. Usporedba uzoraka A prije i nakon 240 sati ispitivanja u vlažnoj komori

Uzorak	A, DSF min
<p style="text-align: center;">Prije ispitivanja</p>	
<p style="text-align: center;">Nakon ispitivanja</p> <p>A6 – nema nikakvih korozijskih oštećenja A8 – lokalno točkasto oštećenje (Ri 1) A33 – dva lokalna točkasta oštećenja (Ri 1)</p>	
Uzorak	A, DSF max
<p style="text-align: center;">Prije ispitivanja</p>	
<p style="text-align: center;">Nakon ispitivanja</p> <p>A11 – nema nikakvih korozijskih oštećenja A41 – nema nikakvih korozijskih oštećenja A44 – nema nikakvih korozijskih oštećenja</p>	

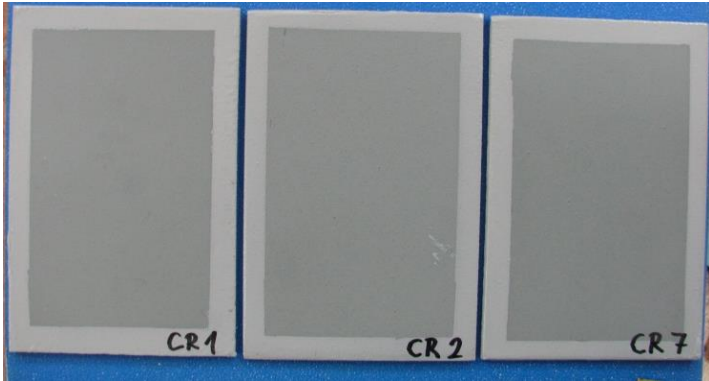
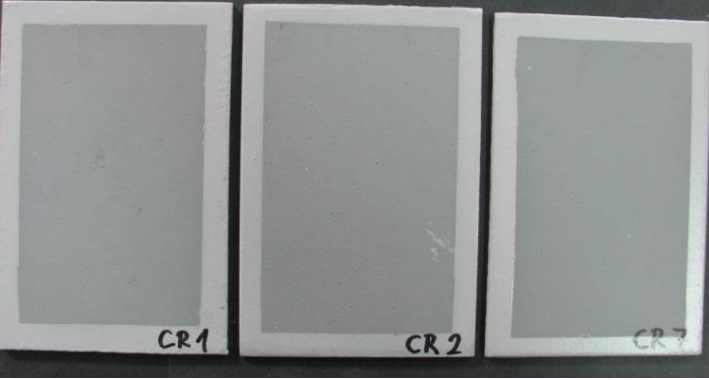
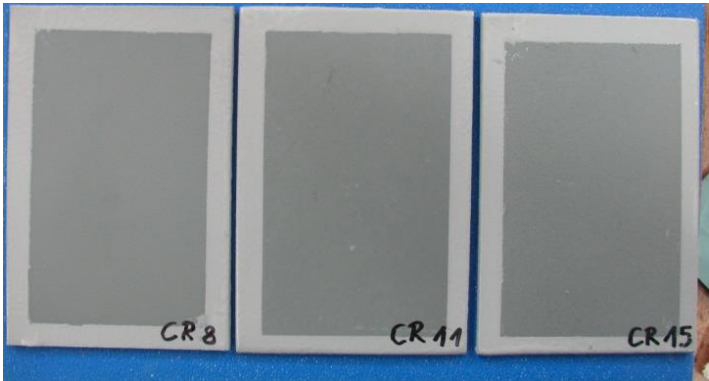
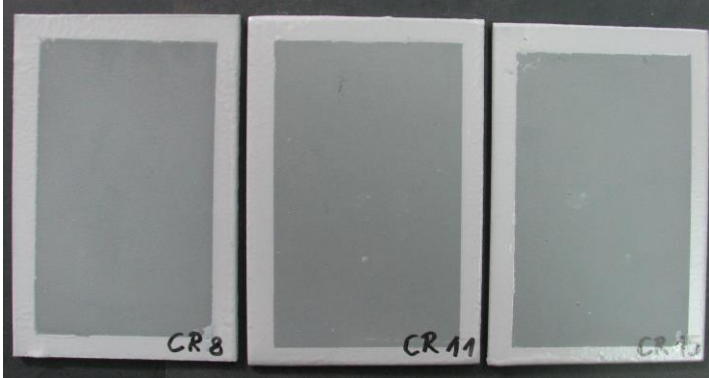
Tablica 12. Usporedba uzoraka H prije i nakon 240 sati ispitivanja u vlažnoj komori

Uzorak	H, DSF min
<p style="text-align: center;">Prije ispitivanja</p>	
<p style="text-align: center;">Nakon ispitivanja</p> <p>H7 – površinska korozija po čitavom uzorku (Ri 2) H14 – površinska korozija po čitavom uzorku (Ri 2) H15 – površinska korozija po čitavom uzorku (Ri 2)</p>	
Uzorak	H, DSF max
<p style="text-align: center;">Prije ispitivanja</p>	
<p style="text-align: center;">Nakon ispitivanja</p> <p>H1 – lokalno točkasto oštećenje (Ri 1) H6 – nema nikakvih korozijskih oštećenja H16 – nema nikakvih korozijskih oštećenja</p>	

Tablica 13. Usporedba uzoraka CG prije i nakon 240 sati ispitivanja u vlažnoj komori

Uzorak	CG, DSF min
<p style="text-align: center;">Prije ispitivanja</p>	
<p style="text-align: center;">Nakon ispitivanja</p> <p>CG9 – lokalno točkasto oštećenje (Ri 1) CG12 – nema nikakvih korozivskih oštećenja CG14 – nema nikakvih korozivskih oštećenja</p>	
Uzorak	CG, DSF max
<p style="text-align: center;">Prije ispitivanja</p>	
<p style="text-align: center;">Nakon ispitivanja</p> <p>CG2 – nema nikakvih korozivskih oštećenja CG3 – nema nikakvih korozivskih oštećenja CG5 – nema nikakvih korozivskih oštećenja</p>	

Tablica 14. Usporedba uzoraka CR prije i nakon 240 sati ispitivanja u vlažnoj komori

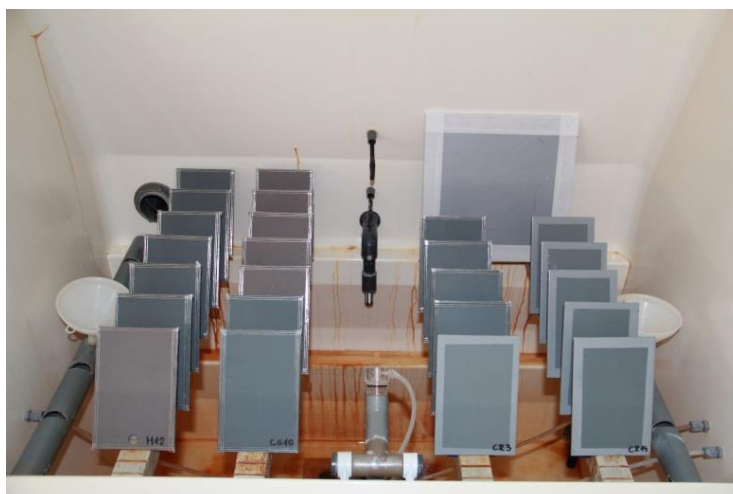
Uzorak	CR, DSF min
<p style="text-align: center;">Prije ispitivanja</p>	
<p style="text-align: center;">Nakon ispitivanja</p> <p>CR1 – nema nikakvih korozivskih oštećenja CR2 – nema nikakvih korozivskih oštećenja CR7 – nema nikakvih korozivskih oštećenja</p>	
Uzorak	CR, DSF max
<p style="text-align: center;">Prije ispitivanja</p>	
<p style="text-align: center;">Nakon ispitivanja</p> <p>CR8 – nema nikakvih korozivskih oštećenja CR11 – nema nikakvih korozivskih oštećenja CR15 – nema nikakvih korozivskih oštećenja</p>	

6.4. Ispitivanje u slanoj komori

Ispitivanje u slanoj komori provedeno je prema normi HRN EN ISO 9227. Za ispitivanje se koristila 5 % otopina NaCl, a temperatura u komori je iznosila 35 °C. Ispitivanje je trajalo 10 dana (240 sati) u slanoj komori Ascott, model S450 (slika 45), a uzorci su prije ispitivanja zarezani skalpelom, kako bi tijekom ispitivanja došao do izražaja zaštitni učinak premaza s visokim udjelom cinka. Prikaz uzoraka u slanoj komori neposredno prije ispitivanja dan je slikom 46.



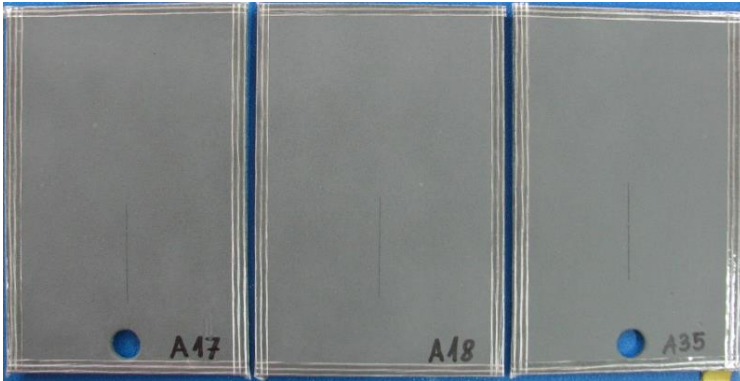
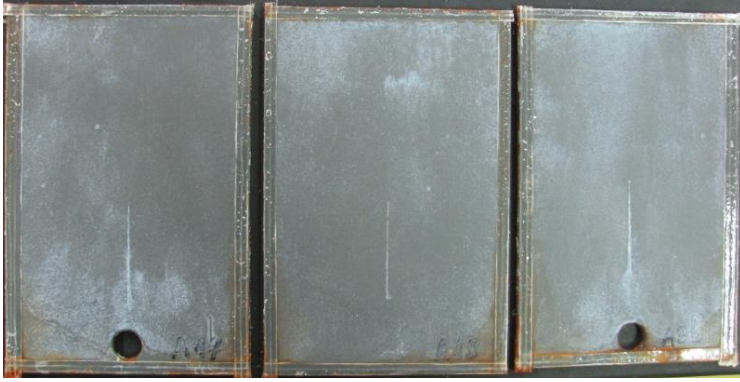
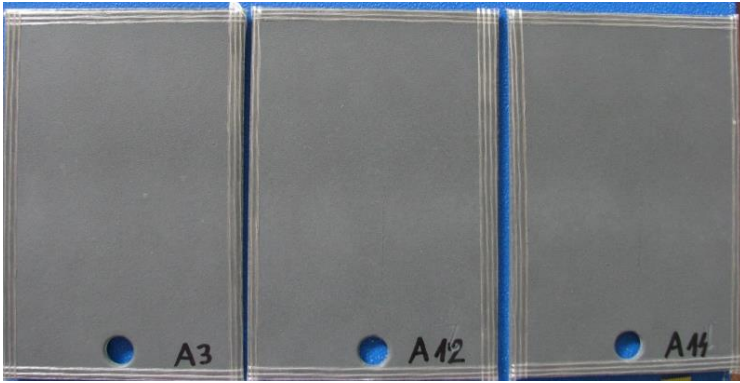
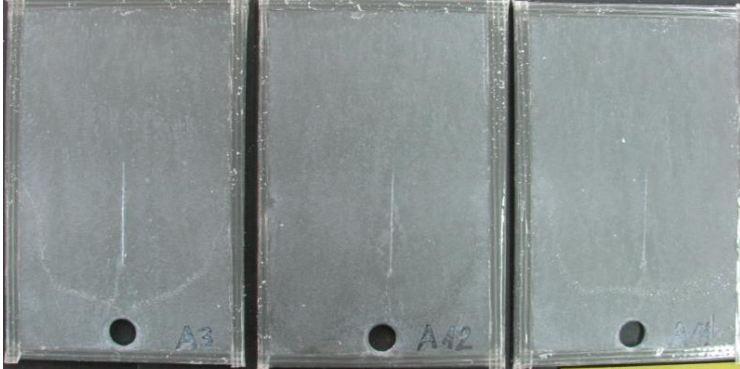
Slika 45. Slana komora Ascott S450



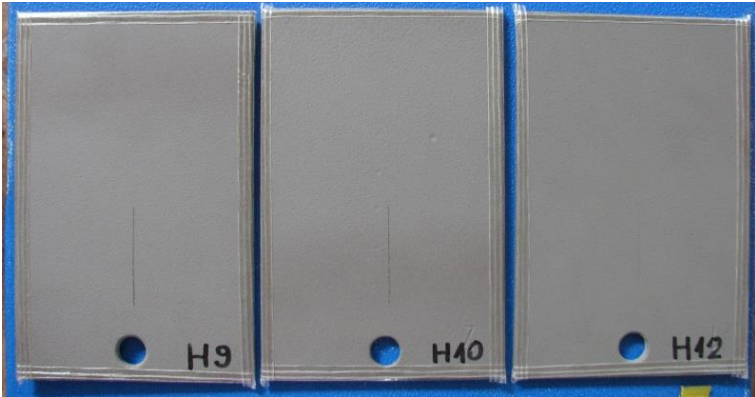
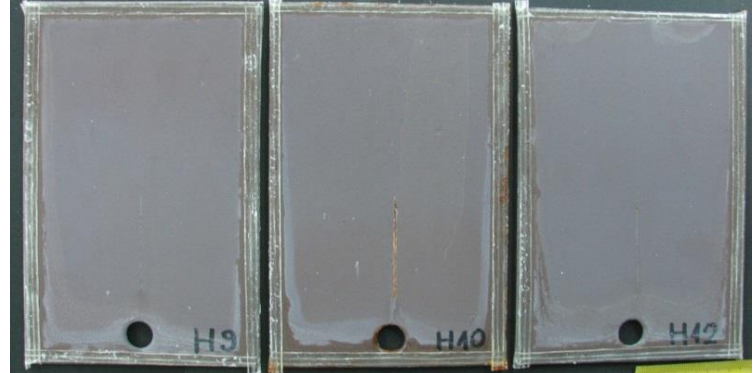
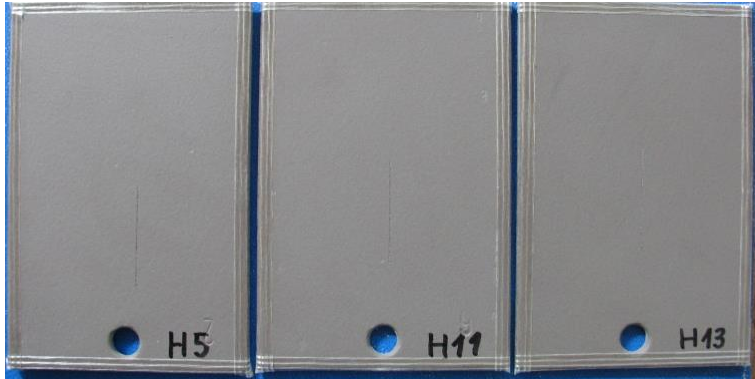
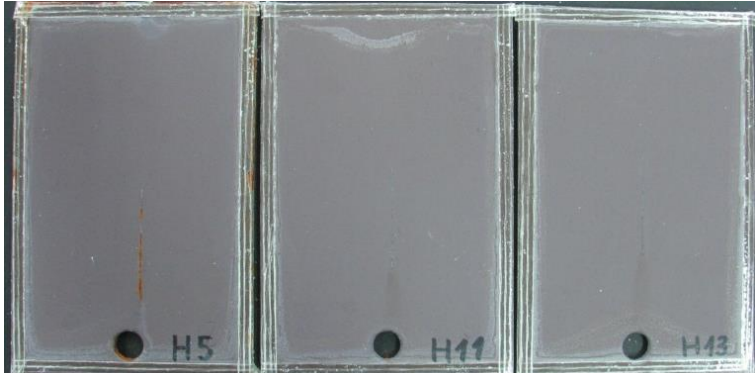
Slika 46. Uzorci u slanoj komori prije ispitivanja

U tablicama 15 – 18 prikazani su uzorci prije i nakon ispitivanja u slanoj komori.

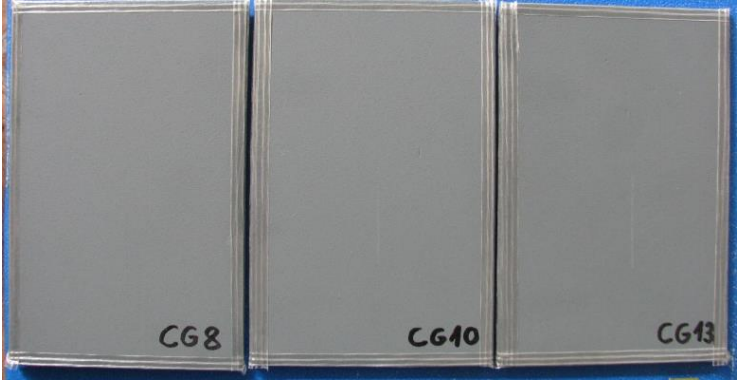
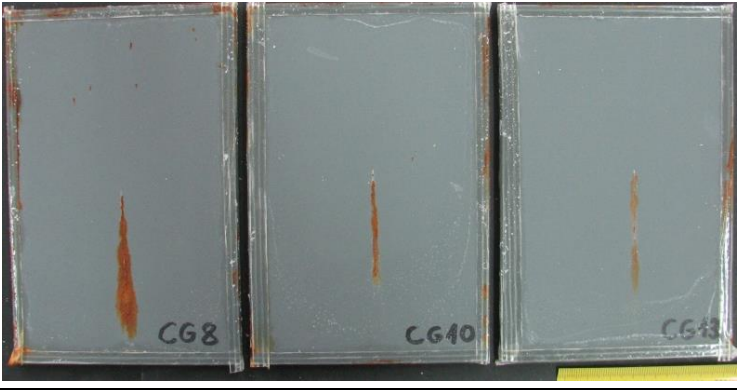

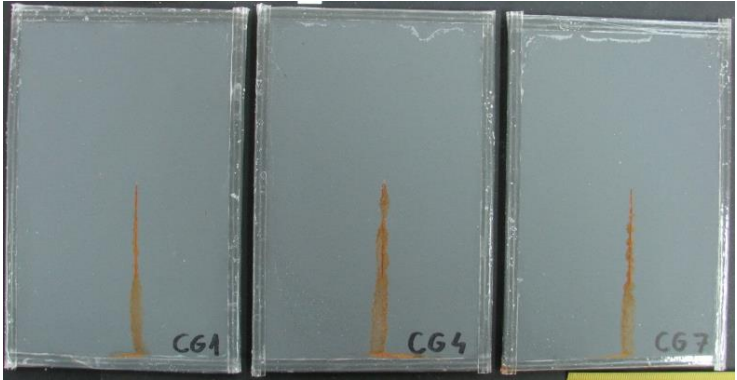
Tablica 15. Usporedba uzoraka A prije i nakon 240 sati ispitivanja u slanoj komori

Uzorak	A, DSF min
<p style="text-align: center;">Prije ispitivanja</p>	
<p style="text-align: center;">Nakon ispitivanja</p> <p>A17 – bijela korozija cinka po urezu, 5 lokalnih točkastih oštećenja A18 – bijela korozija cinka po urezu, 3 lokalna točkasta oštećenja A35 – bijela korozija cinka po urezu</p>	
Uzorak	A, DSF max
<p style="text-align: center;">Prije ispitivanja</p>	
<p style="text-align: center;">Nakon ispitivanja</p> <p>A3 – na površini je vidljiva bijela korozija cinka A12 – na površini je vidljiva bijela korozija cinka A14 – na površini je vidljiva bijela korozija cinka</p>	

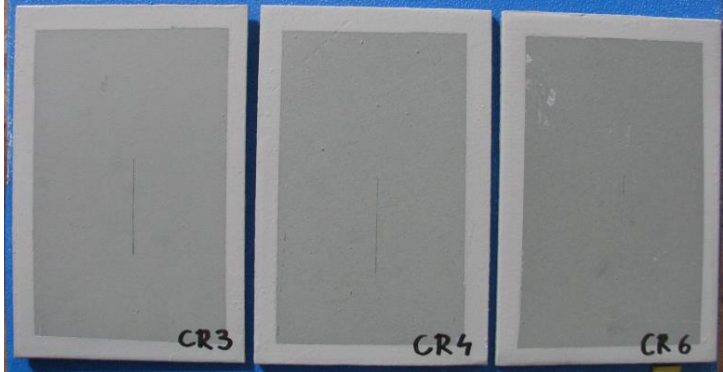
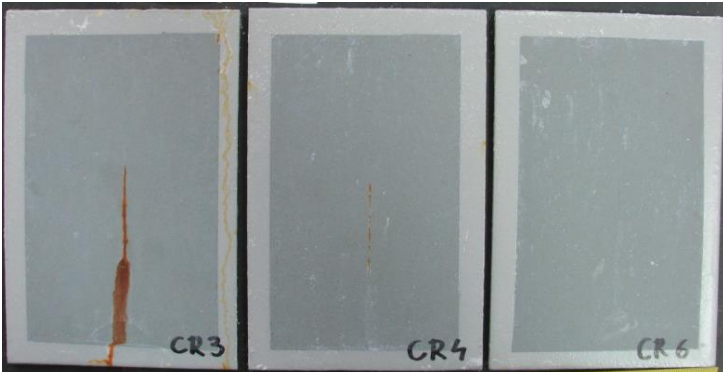
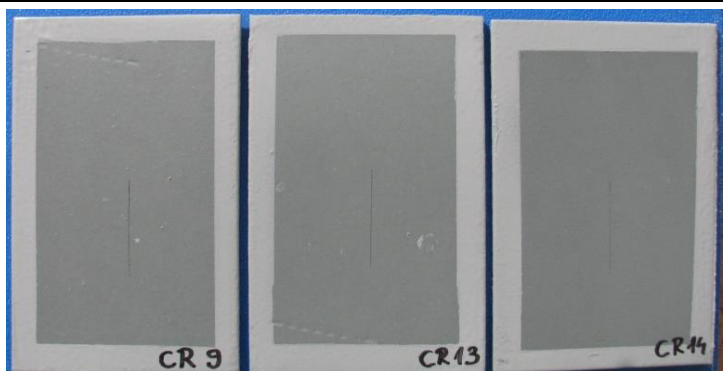
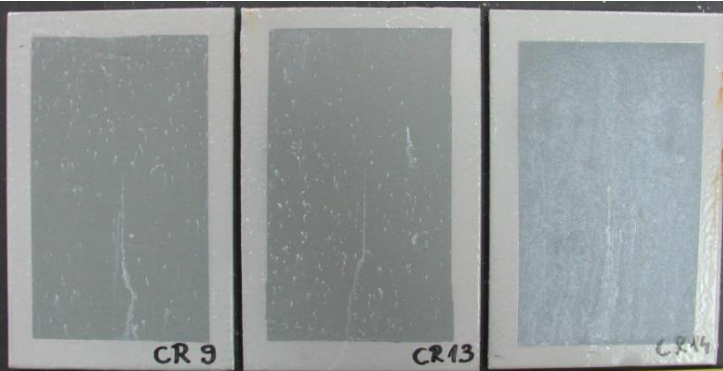
Tablica 16. Usporedba uzoraka H prije i nakon 240 sati ispitivanja u slanoj komori

Uzorak	H, DSF min
<p style="text-align: center;">Prije ispitivanja</p>	
<p style="text-align: center;">Nakon ispitivanja</p> <p>H9 – korozija cinka po urezu H10 – korozija po urezu, lokalno točkasto oštećenje H12 – djelomična korozija po urezu (kod svih uzoraka nisu vidljive cinkove soli po površini)</p>	
Uzorak	H, DSF max
<p style="text-align: center;">Prije ispitivanja</p>	
<p style="text-align: center;">Nakon ispitivanja</p> <p>H5 – korozija po urezu H11 – nema korozije po urezu H13 – nema korozije po urezu (kod svih uzoraka nisu vidljive cinkove soli po površini)</p>	

Tablica 17. Usporedba uzoraka CG prije i nakon 240 sati ispitivanja u slanoj komori

Uzorak	CG, DSF min
<p style="text-align: center;">Prije ispitivanja</p>	
<p style="text-align: center;">Nakon ispitivanja</p> <p>CG8 – korozija po urezu i curenje korozijskih produkata, lokalna točkasta korozija podloge CG10 – korozija po urezu i jedno lokalno točkasto oštećenje CG13 – korozija po urezu</p>	
Uzorak	CG, DSF max
<p style="text-align: center;">Prije ispitivanja</p>	
<p style="text-align: center;">Nakon ispitivanja</p> <p>CG1 – korozija po urezu i curenje korozijskih produkata CG4 – korozija po urezu i curenje korozijskih produkata CG7 – korozija po urezu i curenje korozijskih produkata</p>	

Tablica 18. Usporedba uzoraka CR prije i nakon 240 sati ispitivanja u slanoj komori

Uzorak	CR, DSF min
<p style="text-align: center;">Prije ispitivanja</p>	
<p style="text-align: center;">Nakon ispitivanja</p> <p>CR3 – korozija po urezu i curenje korozijskih produkata CR4 – djelomična korozija po urezu, točkasta korozija cinka po površini CR6 – nema korozije po urezu, točkasta korozija cinka po površini</p>	
Uzorak	CR, DSF max
<p style="text-align: center;">Prije ispitivanja</p>	
<p style="text-align: center;">Nakon ispitivanja</p> <p>CR9 – točkasta korozija cinka CR13 – točkasta korozija cinka CR14 – po urezu vidljiva bijela korozija cinka</p>	

6.5. Ispitivanje prionjivosti


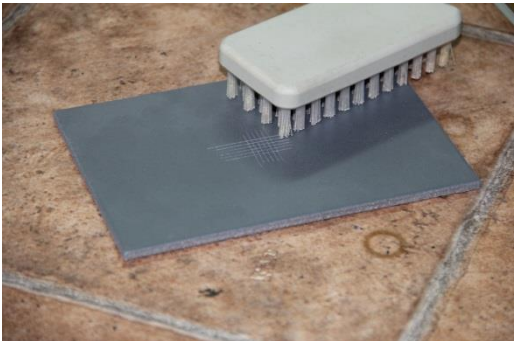
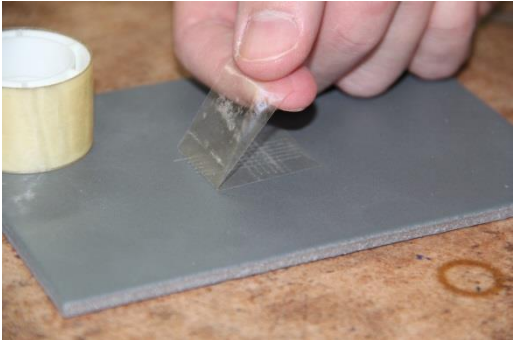
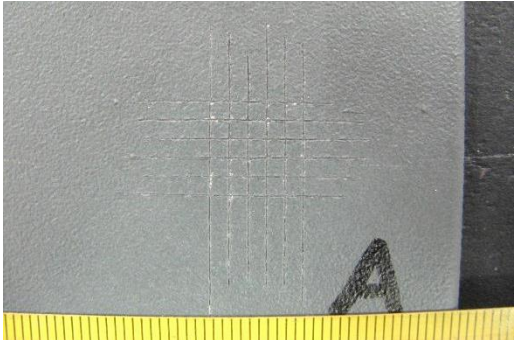
6.5.1. Metoda mrežice (cross-cut test)

Prianjanje sloja epoksidnih premaza s visokim udjelom cink na podlogu određeno je metodom mrežice (cross-cut test) prema normi HRN EN ISO 2409.

Ispitivanje se provodi tako da se na ispitnoj površini urežu zarezi u horizontalnom i vertikalnom smjeru te tako urezani čine kvadratnu mrežu.


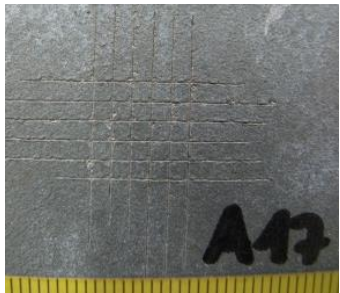
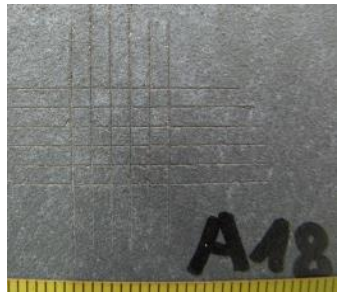
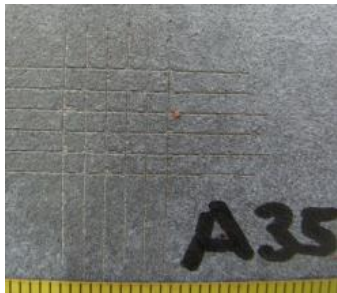
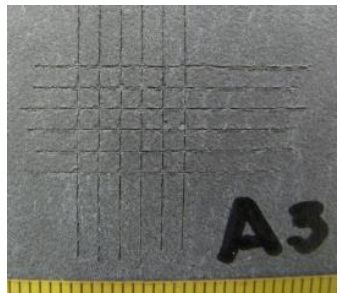
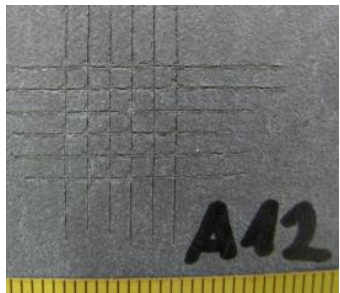
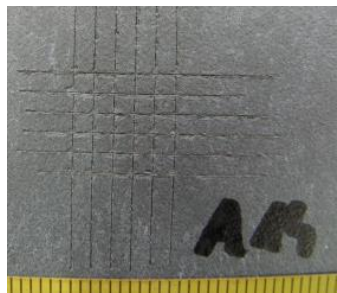
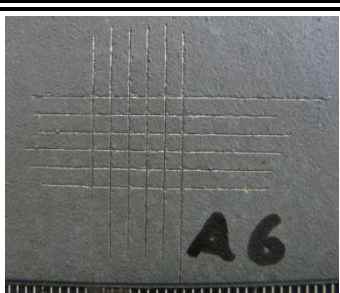
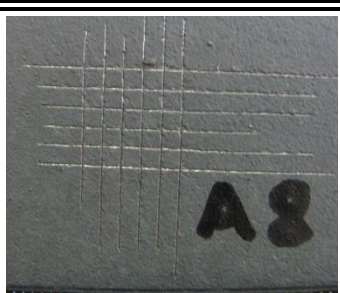
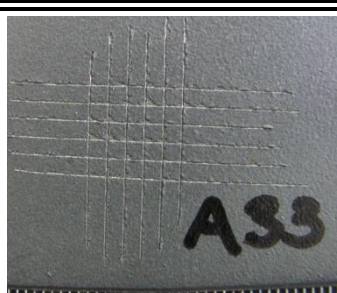
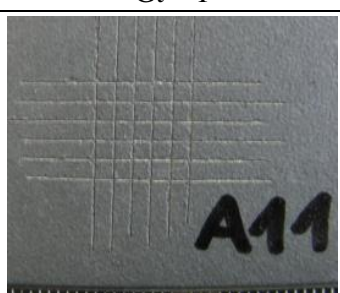
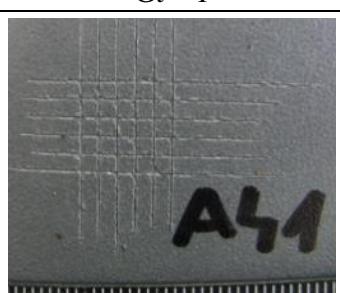

Redoslijed ispitivanja prikazan je u tablici 19.

Tablica 19. Prikaz ispitivanja prionjivosti premaza prema redoslijedu rada

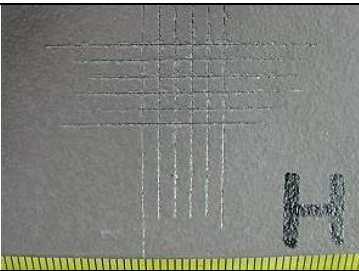

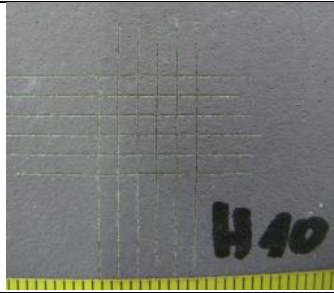
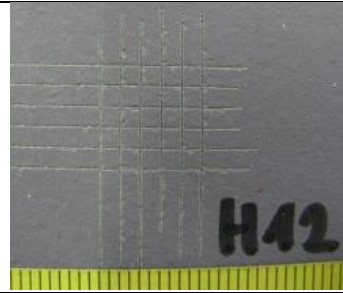

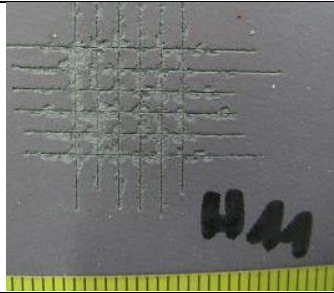
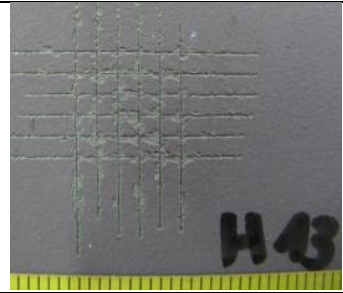

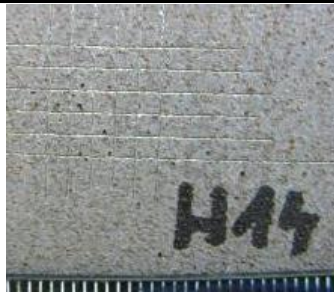

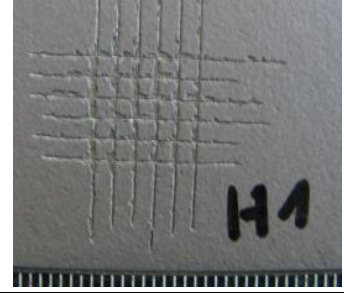
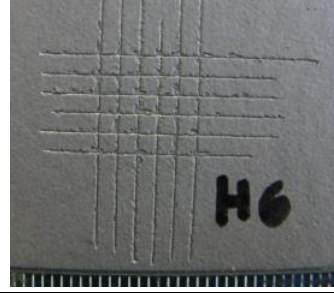
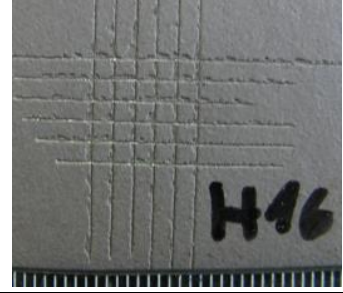
	
<p>1. urezivanje šest horizontalnih i šest vertikalnih zarez u premaz</p>	<p>2. odstranjivanje čestica premaza četkom nastalih urezivanjem zarez</p>
	
<p>3. priljepljivanje ljepljive vrpce na urezanu kvadratnu mrežu</p>	<p>4. nakon otkidanja vrpce određuje se stupanj prianjanja premaza na podlogu</p>

Stupanj prianjanja određuje se promatranjem kvadratića premaza koji su ostali između horizontalnih i vertikalnih ureza nakon priljepljivanja i otkidanja vrpce. Dozvoljena ocjena prionjivosti je $Gt = 0, 1$ i 2 . Ocjene prionjivosti prije i nakon ispitivanja u komorama priloženi su u tablicama 20 – 23.

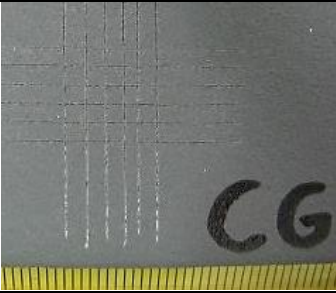
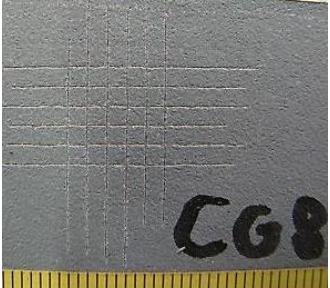

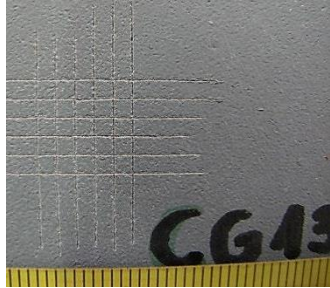
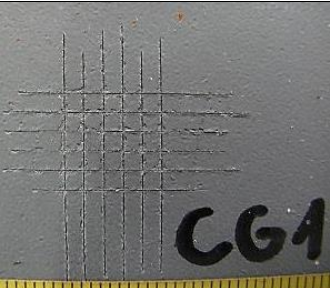
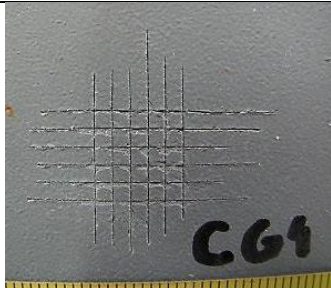
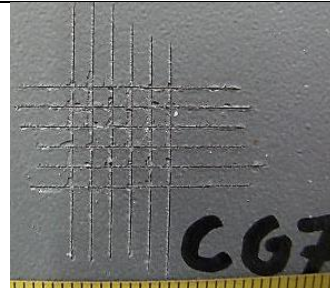


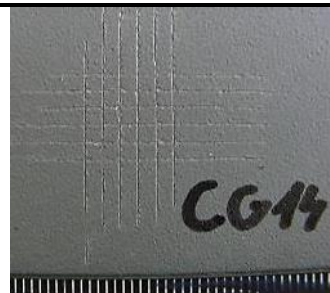
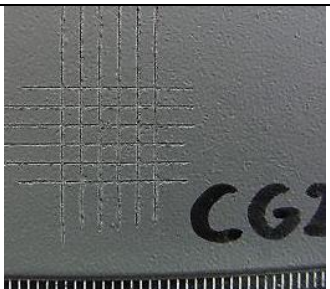

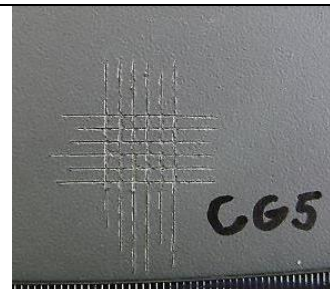
Tablica 20. Ocjene prionjivosti uzoraka A

Uzorak	A		
Ocjena prionjivosti etalona			
	Gt = 1		
Ocjena prionjivosti nakon 240 h slane komore, DSF min			
	Gt = 1	Gt = 1	Gt = 1
Ocjena prionjivosti nakon 240 h slane komore, DSF max			
	Gt = 1	Gt = 1	Gt = 1
Ocjena prionjivosti nakon 240 h vlažne komore, DSF min			
	Gt = 1	Gt = 1	Gt = 1
Ocjena prionjivosti nakon 240 h vlažne komore, DSF max			
	Gt = 1	Gt = 1	Gt = 1

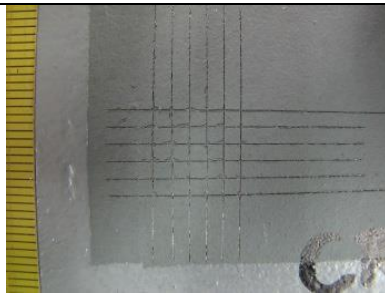
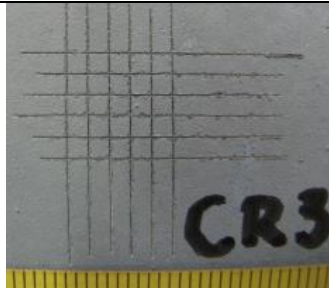
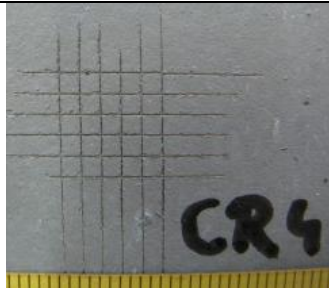
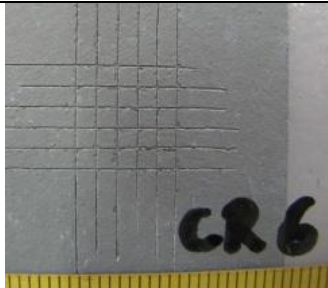
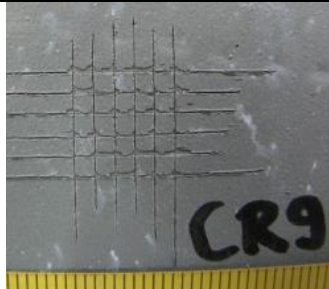
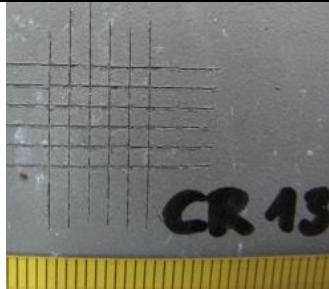
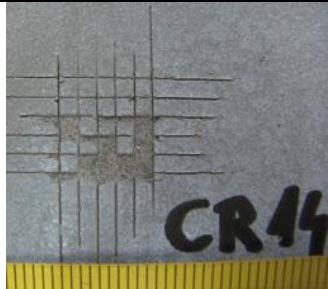

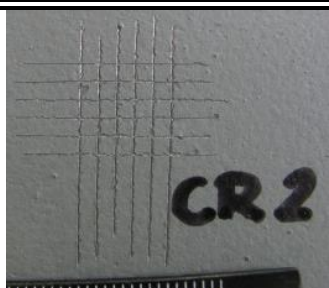

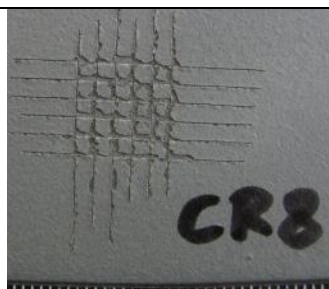
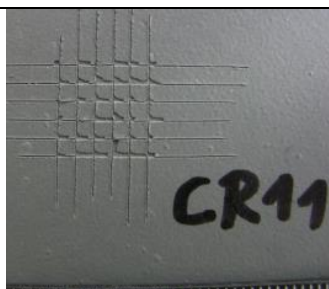
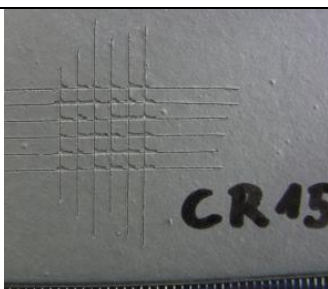
Tablica 21. Ocjene prionjivosti uzoraka H

Uzorak	H		
Ocjena prionjivosti etalona			
	Gt = 1		
Ocjena prionjivosti nakon 240 h slane komore, DSF min			
	Gt = 1	Gt = 1	Gt = 1
Ocjena prionjivosti nakon 240 h slane komore, DSF max			
	Gt = 2	Gt = 3	Gt = 3
Ocjena prionjivosti nakon 240 h vlažne komore, DSF min			
	Gt = 1	Gt = 0	Gt = 1
Ocjena prionjivosti nakon 240 h vlažne komore, DSF max			
	Gt = 2	Gt = 2	Gt = 2

Tablica 22. Ocjene prionjivosti uzoraka CG

Uzorak	CG		
Ocjena prionjivosti etalona			
	Gt = 0		
Ocjena prionjivosti nakon 240 h slane komore, DSF min			
	Gt = 1	Gt = 1	Gt = 1
Ocjena prionjivosti nakon 240 h slane komore, DSF max			
	Gt = 2	Gt = 2	Gt = 2
Ocjena prionjivosti nakon 240 h vlažne komore DSF min			
	Gt = 0	Gt = 1	Gt = 1
Ocjena prionjivosti nakon 240 h vlažne komore, DSF max			
	Gt = 2	Gt = 2	Gt = 2

Tablica 23. Ocjene prionjivosti uzoraka CR





	CR		
Ocjena prionjivosti etalona			
	Gt = 1		
Ocjena prionjivosti nakon 240 h slane komore, DSF min			
	Gt = 1	Gt = 0	Gt = 1
Ocjena prionjivosti nakon 240 h slane komore, DSF max			
	Gt = 2	Gt = 1	Gt = 4
Ocjena prionjivosti nakon 240 h vlažne komore, DSF min			
	Gt = 1	Gt = 1	Gt = 1
Ocjena prionjivosti nakon 240 h vlažne komore, DSF max			
	Gt = 3	Gt = 2	Gt = 2

6.5.2. Metoda povlačenjem premaza (*pull-off test*)

Metodom povlačenja premaza (*pull-off test*) određuje se vlačna čvrstoća premaza nanesenog na tvrdi podlogu, odnosno određuje najveću okomitu silu koju ispitna podloga može izdržati prije odvajanja dijela podloge ili hoće li ispitna površina ostati neoštećena kod predviđenog opterećenja (prolaz ili pad). Odvajanje će se dogoditi na najslabijoj ravnini unutar sustava koji se sastoji od ispitnog valjka, adheziva, sustava premaza i podloge. Ispitivanja su provedena prema normi HRN EN ISO 4624 pri čemu je korišten uređaj Elcometer 108.

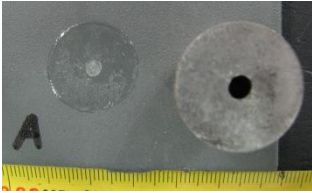



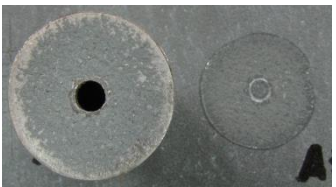





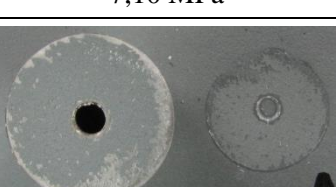


Radno područje uređaja je od 0 do 25 MPa, a premaz će osigurati prolaznu ocjenu ukoliko mu je iznos vlačne čvrstoće veći od 5 MPa. Redoslijed ispitivanja prikazan je u tablici 24.

Tablica 24. Redoslijed ispitivanja prionjivosti *pull-off* metodom

	
<p>1. ravnomjerno nanošenje adheziva na ispitni valjak</p>	<p>2. lijepljenje ispitnog valjka na ispitnu podlogu i čekanje sušenja adheziva</p>
	
<p>3. uklanjanje viška stvrdnutog adheziva kako ispitna igla ne bi zapela u ispitnom valjku prilikom ispitivanja</p>	<p>4. priključimo uređaj na ispitni valjak i okretanjem ručice u smjeru kazaljke na satu postupno povećavamo tlak sve dok ne dođe do odvajanja ispitnog valjka od podloge</p>

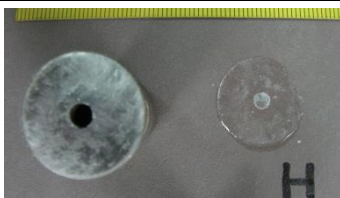

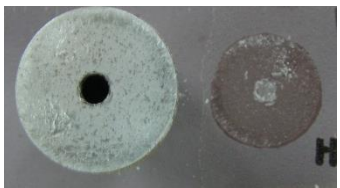
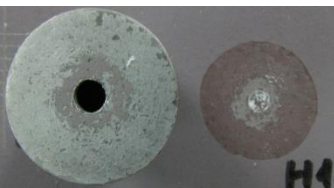
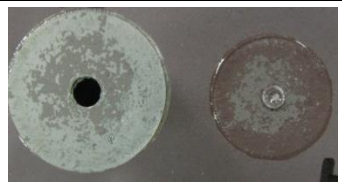
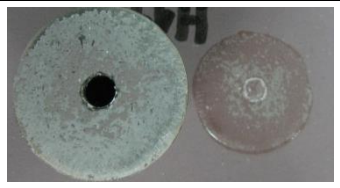
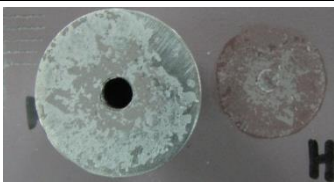



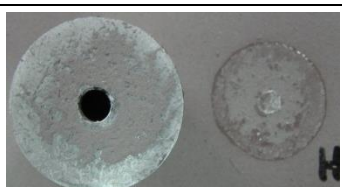
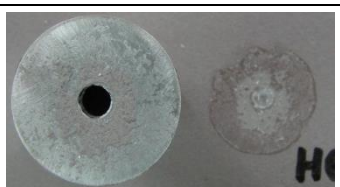

U tablicama 25 – 28 prikazane su vrijednosti vlačne čvrstoće premaza dobivene *pull-off* metodom ispitivanja.

Tablica 25. Vrijednosti vlačne čvrstoće uzoraka A

Uzorak	A		
Ocjena prionjivosti etalona			
	10,49 MPa		
Ocjena prionjivosti nakon 240 sati slane komore, DSF min			
	7,02 MPa	7,13 MPa	5,61 MPa
Ocjena prionjivosti nakon 240 sati slane komore, DSF max			
	9,83 MPa	9,44 MPa	7,33 MPa
Ocjena prionjivosti nakon 240 sati vlažne komore DSF min			
	7,10 MPa	7,04 MPa	7,82 MPa
Ocjena prionjivosti nakon 240 sati vlažne komore, DSF max			
	8,28 MPa	7,58 MPa	10,37 MPa

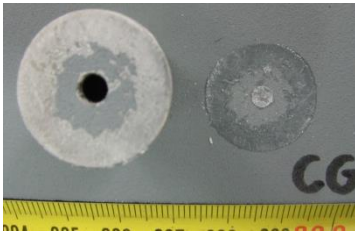
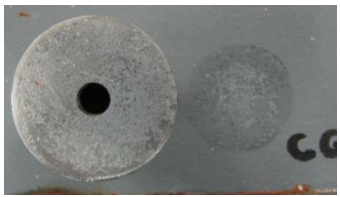
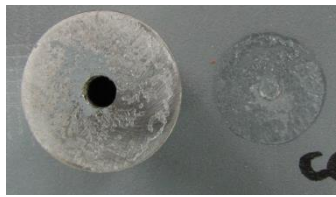

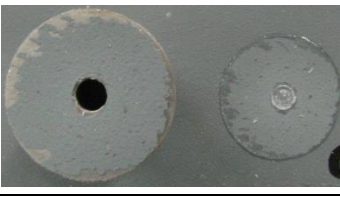
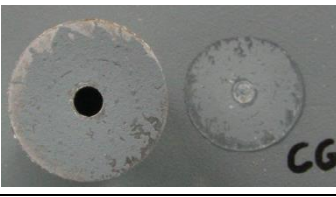
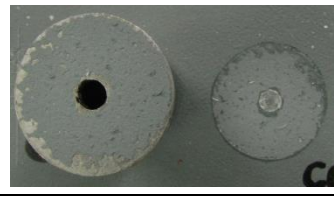
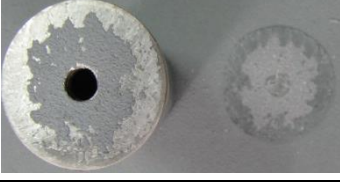
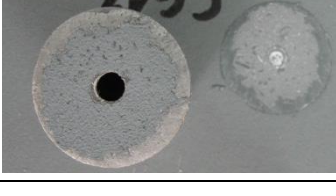

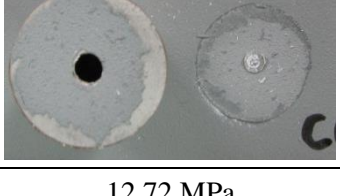
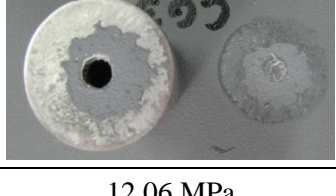
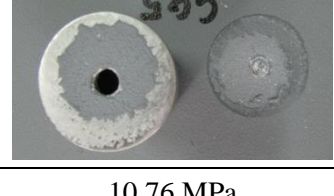
Najbolju prionjivost premaza A pokazali su uzorci s većom debljinom suhog filma ispitivani u slanoj komori.

Tablica 26. Vrijednosti vlačne čvrstoće uzoraka H

Uzorak	H		
Ocjena prionjivosti etalona			
	7,99 MPa		
Ocjena prionjivosti nakon 240 sati slane komore, DSF min			
	3,07 MPa	3,22 MPa	6,08 MPa
Ocjena prionjivosti nakon 240 sati slane komore, DSF max			
	6,84 MPa	5,65 MPa	5,60 MPa
Ocjena prionjivosti nakon 240 sati vlažne komore DSF min			
	6,36 MPa	8,27 MPa	6,27 MPa
Ocjena prionjivosti nakon 240 sati vlažne komore, DSF max			
	9,22 MPa	8,69 MPa	8,89 MPa

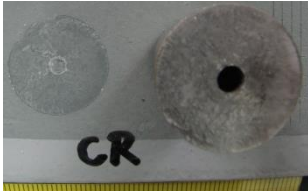
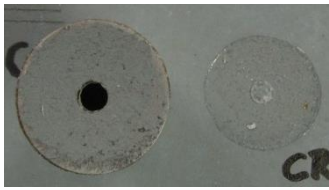

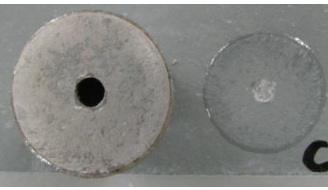

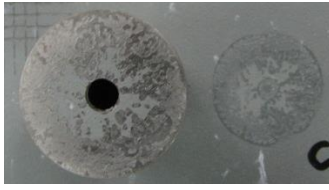
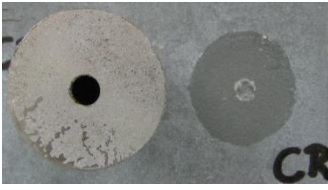

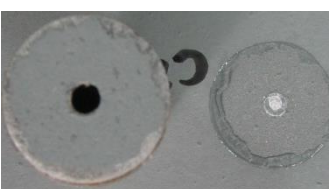
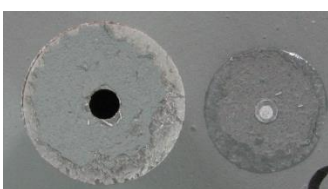
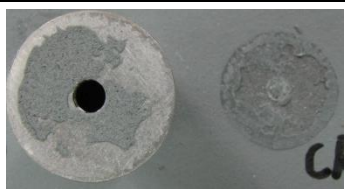


Najbolju prionjivost premaza H pokazali su uzorci s većom debljinom suhog filma ispitivani u vlažnoj komori.

Tablica 27. Vrijednosti vlačne čvrstoće uzoraka CG

Uzorak	CG		
Ocjena prionjivosti etalona			
	10,31 MPa		
Ocjena prionjivosti nakon 240 sati slane komore, DSF min			
	7,31 MPa	8,78 MPa	8,82 MPa
Ocjena prionjivosti nakon 240 sati slane komore, DSF max			
	13,62 MPa	10,88 MPa	12,95 MPa
Ocjena prionjivosti nakon 240 sati vlažne komore DSF min			
	10,77 MPa	11,01 MPa	9,80 MPa
Ocjena prionjivosti nakon 240 sati vlažne komore, DSF max			
	12,72 MPa	12,06 MPa	10,76 MPa

Najbolju prionjivost premaza CG pokazali su uzorci s manjom debljinom suhog filma ispitivani u vlažnoj komori.

Tablica 28. Vrijednosti vlačne čvrstoće uzoraka CR

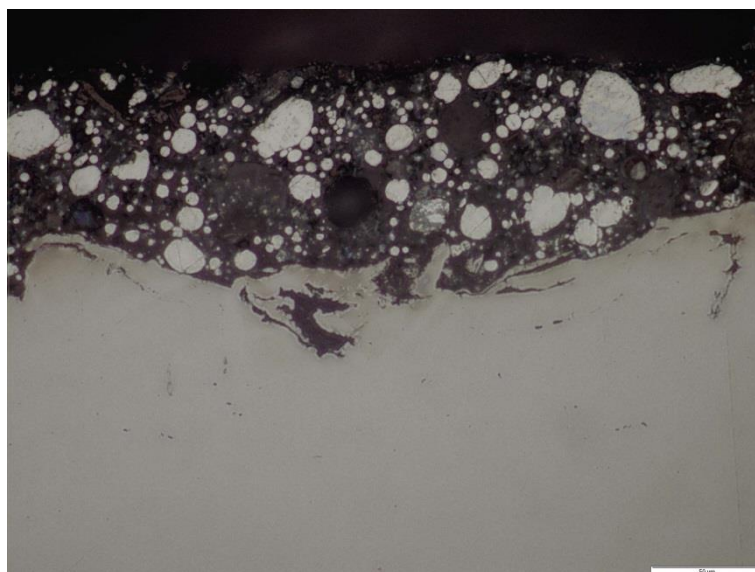
Uzorak	CR		
Ocjena prionjivosti etalona			
	7,99 MPa		
Ocjena prionjivosti nakon 240 sati slane komore, DSF min			
	9,19 MPa	9,70 MPa	6,13 MPa
Ocjena prionjivosti nakon 240 sati slane komore, DSF max			
	8,66 MPa	8,66 MPa	2,63 MPa
Ocjena prionjivosti nakon 240 sati vlažne komore DSF min			
	9,80 MPa	10,00 MPa	10,80 MPa
Ocjena prionjivosti nakon 240 sati vlažne komore, DSF max			
	5,43 MPa	10,34 MPa	9,06 MPa

Najbolju prionjivost premaza CR pokazali su uzorci s manjom debljinom suhog filma ispitivani u vlažnoj komori.

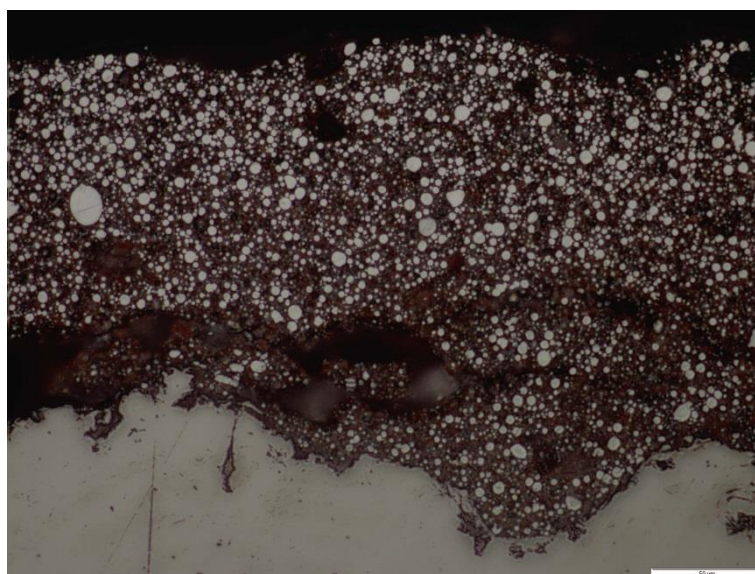
6.6. Analiza mikrostrukture uzoraka

6.6.1. Analiza uzoraka na svjetlosnom mikroskopu

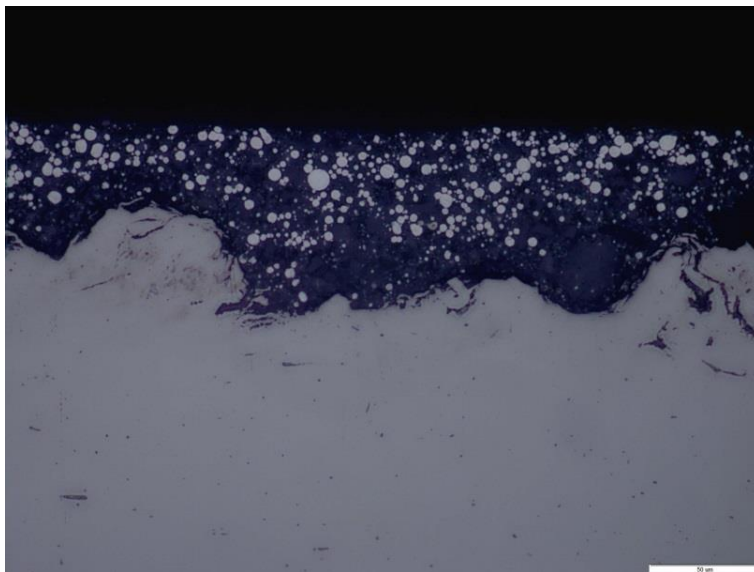
Kvalitativnom analizom se određuju mikrostrukturni konstituenti premaza na ispitivanim uzorcima. Na uzorcima je provedena kvalitativna analiza putem svjetlosnog mikroskopa Olympus GX51. Mikrostruktura uzoraka je prikazana na slikama 47 – 50.



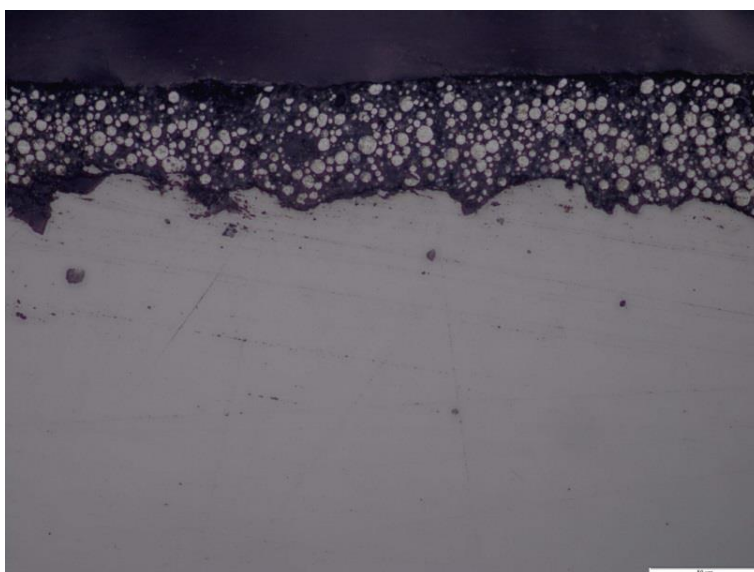
Slika 47. Mikrostruktura uzorka A, povećana 500 puta na svjetlosnom mikroskopu



Slika 48. Mikrostruktura uzorka H, povećana 500 puta na svjetlosnom mikroskopu



Slika 49. Mikrostruktura uzorka CG, povećana 500 puta na svjetlosnom mikroskopu



Slika 50. Mikrostruktura uzorka CR, povećana 500 puta na svjetlosnom mikroskopu

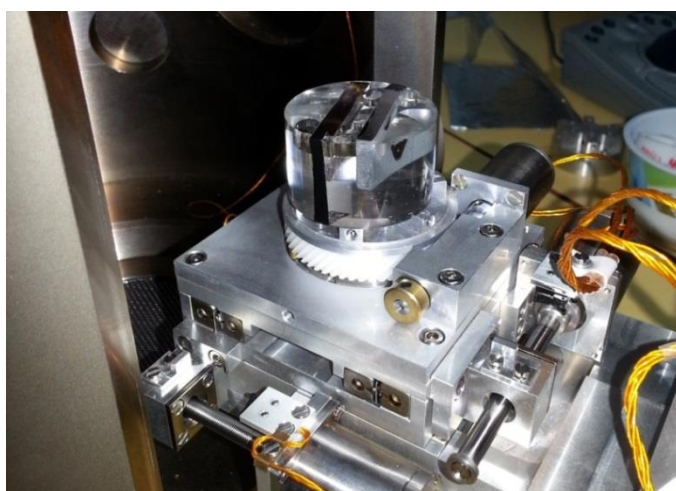
Kod svih uzoraka je vidljiv visok udio pigmenta cinkova praha, pri čemu kod uzorka CG ima najmanji udio pigmenta cinkova praha i pigmenti su gušće smješteni bliže površini premaza, dok je uz čeličnu podlogu uzorka koncentracija pigmenta mala. Kod ostalih uzoraka je cinkov prah ravnomjerno raspoređen po premazu.

6.6.2. Analiza uzoraka na SEM-u

U Laboratoriju za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje provedeno je istraživanje presjeka premaza skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) uz EDX analizu (Energy Dispersive X-Ray), na elektronskom mikroskopu Tescan, prikazanom na slici 51. Pritom se ispitala debljina premaza, dimenzije pigmenata cinkova praha i kemijski sastav elemenata na određenim mjestima poprečnog presjeka premaza. Slikom 52 prikazan je ispitni uzorak na postolju prije ispitivanja. Rezultati ispitivanja prikazani su u tablicama 29 – 32, dok je u tablici 33 prikazan udio kemijskih elemenata u premazu određen pomoću XRF uređaja Olympus Innov-X Delta, gdje je vidljivo da svi uzorci pripadaju skupini premaza s visokim udjelom cinka.

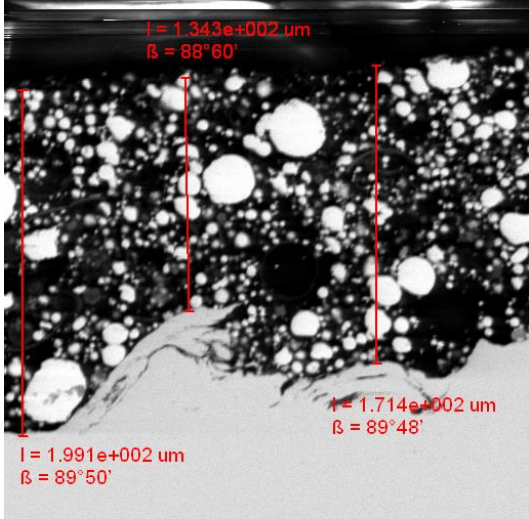
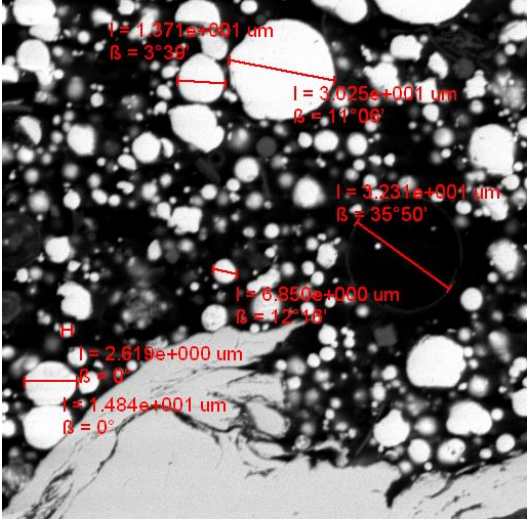
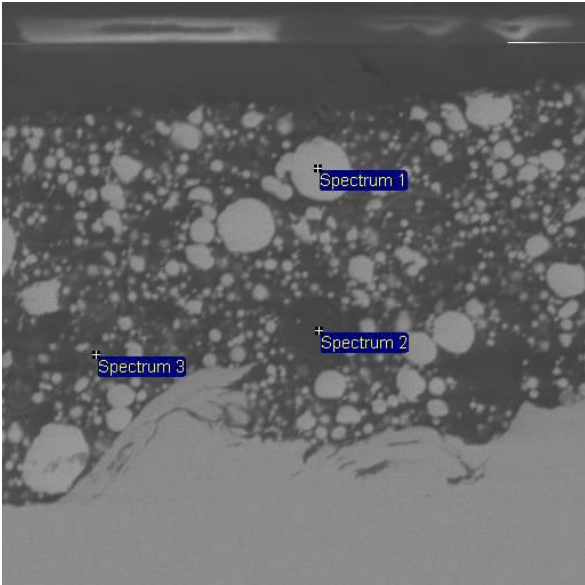


Slika 51. Skenirajući elektronski mikroskop Tescan Vega 5136 MM i EDX analizator Oxford Instruments



Slika 52. Uzorak prije ispitivanja na skenirajućem elektronskom mikroskopu

Tablica 29. Analiza A uzorka na skenirajućem elektronskom mikroskopu

 <p>SEM MAG: 500 x DET: BSE Detector HV: 20.0 kV DATE: 11/13/15 Name: A1-1</p> <p>100 um Vega ©Tescan Digital Microscopy Imaging Laboratory for materiallography Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zg, Croatia</p>	 <p>SEM MAG: 1.01 kx DET: BSE Detector HV: 20.0 kV DATE: 11/13/15 Name: A1-2</p> <p>50 um Vega ©Tescan Digital Microscopy Imaging Laboratory for materiallography Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zg, Croatia</p>																																			
Debljina premaza	Dimenzije cinkovih čestica																																			
 <p>100um Electron Image 1</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2">Kemijski element</th> <th colspan="3">Maseni udio [%]</th> </tr> <tr> <th># 1</th> <th># 2</th> <th># 3</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C</td> <td>-</td> <td>82,75</td> <td>25,99</td> </tr> <tr> <td>O</td> <td>-</td> <td>17,25</td> <td>47,52</td> </tr> <tr> <td>Na</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>4,09</td> </tr> <tr> <td>Si</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>14,6</td> </tr> <tr> <td>Ca</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>2,87</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>0,71</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>100</td> <td>-</td> <td>4,22</td> </tr> </tbody> </table>	Kemijski element	Maseni udio [%]			# 1	# 2	# 3	C	-	82,75	25,99	O	-	17,25	47,52	Na	-	-	4,09	Si	-	-	14,6	Ca	-	-	2,87	Fe	-	-	0,71	Zn	100	-	4,22
Kemijski element	Maseni udio [%]																																			
	# 1	# 2	# 3																																	
C	-	82,75	25,99																																	
O	-	17,25	47,52																																	
Na	-	-	4,09																																	
Si	-	-	14,6																																	
Ca	-	-	2,87																																	
Fe	-	-	0,71																																	
Zn	100	-	4,22																																	
Analizirano područje	Mikrokemijski sastav analiziranog područja																																			

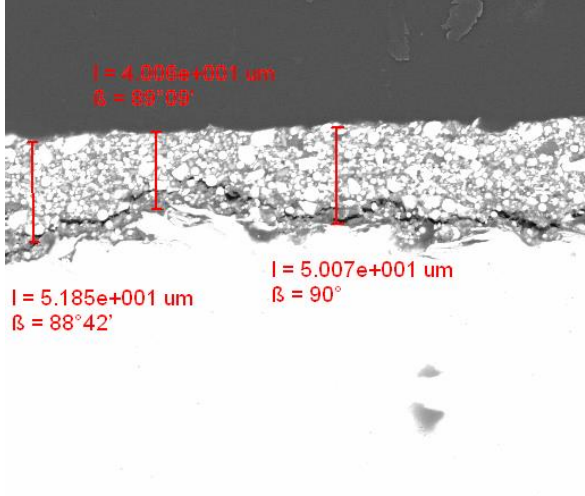
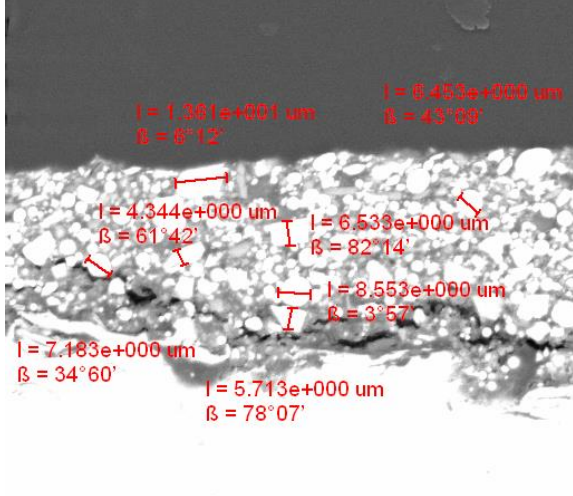
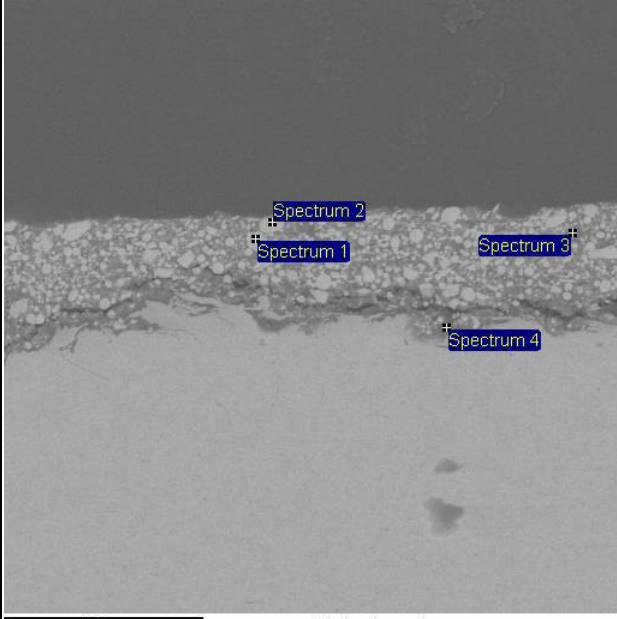
Dimenzije pigmenta cinkova praha variraju od 1 μm do 30 μm te im je oblik kružan i nepravilan. Osim cinkovih pigmenta, vidljive su i druge vrste pigmenta čijim kemijskim sastavom prevladavaju ugljik i kisik.

Tablica 30. Analiza H uzorka na skenirajućem elektronskom mikroskopu

<p> $l = 1,049e+002 \text{ um}$ $\beta = 88^\circ 43'$ </p> <p> $l = 1,261e+002 \text{ um}$ $\beta = 89^\circ 44'$ </p> <p> $l = 1,326e+002 \text{ um}$ $\beta = 89^\circ 14'$ </p> <p> SEM MAG: 500 x HV: 20.0 kV Name: H 1-1 DET: BSE Detector DATE: 11/13/15 100 um Vega@Tescan Digital Microscopy Imaging Laboratory for materialography Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zg, Croatia </p>	<p> $l = 1,149e+001 \text{ um}$ $\beta = 1^\circ 33'$ </p> <p> $l = 5,064e+000 \text{ um}$ $\beta = 10^\circ$ </p> <p> $l = 6,129e+000 \text{ um}$ $\beta = 35^\circ 13'$ </p> <p> $l = 4,506e+000 \text{ um}$ $\beta = 11^\circ 19'$ </p> <p> $l = 2,945e+000 \text{ um}$ $\beta = 0^\circ$ </p> <p> $l = 5,064e+000 \text{ um}$ $\beta = 0^\circ$ </p> <p> $l = 7,368e+000 \text{ um}$ $\beta = 0^\circ$ </p> <p> SEM MAG: 1.00 kx HV: 20.0 kV Name: H 1-2 DET: BSE Detector DATE: 11/13/15 50 um Vega@Tescan Digital Microscopy Imaging Laboratory for materialography Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zg, Croatia </p>																															
<p>Debljina premaza</p>	<p>Dimenzije cinkovih čestica</p>																															
<p>Electron Image 1</p> <p>100um</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2">Kemijski element</th> <th colspan="3">Maseni udio [%]</th> </tr> <tr> <th># 1</th> <th># 2</th> <th># 3</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C</td> <td>12,02</td> <td>10,91</td> <td>38,93</td> </tr> <tr> <td>O</td> <td>-</td> <td>50,91</td> <td>15,61</td> </tr> <tr> <td>Si</td> <td>-</td> <td>23,34</td> <td>0,5</td> </tr> <tr> <td>Mg</td> <td>-</td> <td>14,85</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>5,33</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>87,98</td> <td>-</td> <td>39,63</td> </tr> </tbody> </table>	Kemijski element	Maseni udio [%]			# 1	# 2	# 3	C	12,02	10,91	38,93	O	-	50,91	15,61	Si	-	23,34	0,5	Mg	-	14,85	-	Fe	-	-	5,33	Zn	87,98	-	39,63
Kemijski element	Maseni udio [%]																															
	# 1	# 2	# 3																													
C	12,02	10,91	38,93																													
O	-	50,91	15,61																													
Si	-	23,34	0,5																													
Mg	-	14,85	-																													
Fe	-	-	5,33																													
Zn	87,98	-	39,63																													
<p>Analizirano područje</p>	<p>Mikrokemijski sastav analiziranog područja</p>																															

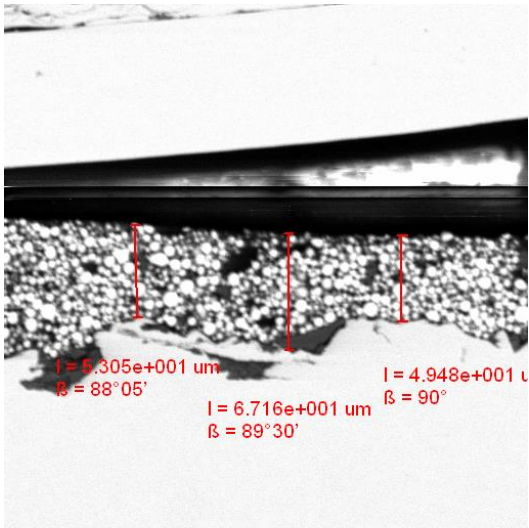
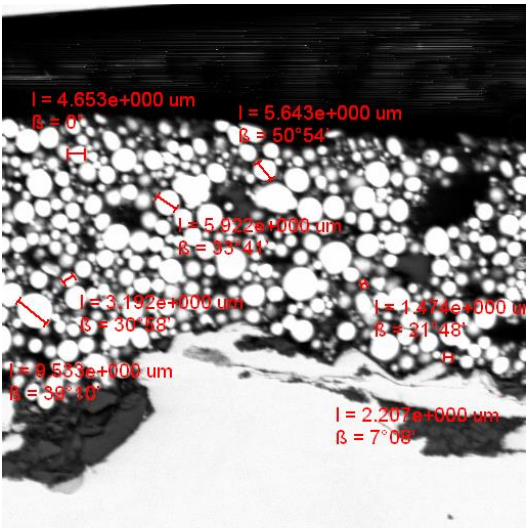
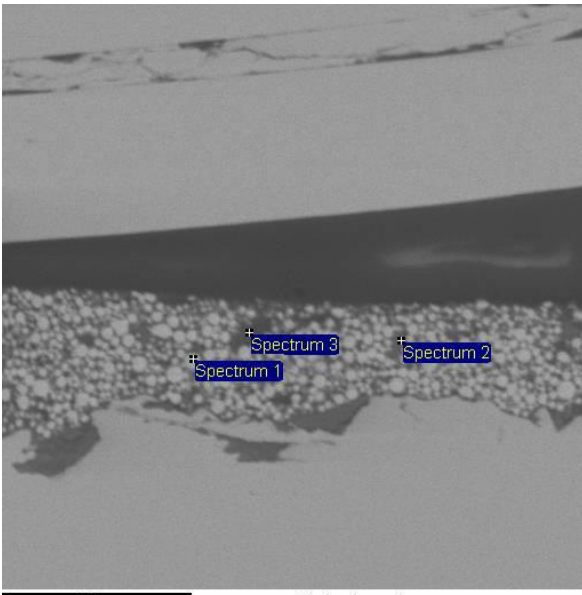
Dimenzije pigmenta cinkova praša variraju od 1 μm do 12 μm , kružnog su oblika te osim njih nisu vidljive druge vrste pigmenta.

Tablica 31. Analiza CG uzorka na skenirajućem elektronskom mikroskopu

 <p>SEM MAG: 500 x HV: 20.0 kV Name: Cg-1-1</p> <p>DET: BSE Detector DATE: 11/09/15</p> <p>100 um</p> <p>Vega ©Tescan Digital Microscopy Imaging Laboratory for materiallography Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zg, Croatia</p>	 <p>SEM MAG: 1.00 kx HV: 20.0 kV Name: Cg-1-2</p> <p>DET: BSE Detector DATE: 11/09/15</p> <p>50 um</p> <p>Vega ©Tescan Digital Microscopy Imaging Laboratory for materiallography Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zg, Croatia</p>																																																																					
Debljina premaza	Dimenzije cinkovih čestica																																																																					
 <p>100um</p> <p>Electron Image 1</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2">Kemijski element</th> <th colspan="4">Maseni udio [%]</th> </tr> <tr> <th># 1</th> <th># 2</th> <th># 3</th> <th># 4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C</td> <td>8,68</td> <td>-</td> <td>16,04</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>O</td> <td>15,90</td> <td>3,59</td> <td>37,44</td> <td>14,83</td> </tr> <tr> <td>Na</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>3,21</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Al</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>13,96</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Si</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>16,04</td> <td>3,68</td> </tr> <tr> <td>K</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>2,28</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Co</td> <td>0,13</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>S</td> <td>13,13</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Ca</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>3,04</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>23,71</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>2,73</td> <td>96,41</td> <td>4,74</td> <td>57,77</td> </tr> <tr> <td>Ba</td> <td>59,42</td> <td>-</td> <td>3,25</td> <td>-</td> </tr> </tbody> </table>	Kemijski element	Maseni udio [%]				# 1	# 2	# 3	# 4	C	8,68	-	16,04	-	O	15,90	3,59	37,44	14,83	Na	-	-	3,21	-	Al	-	-	13,96	-	Si	-	-	16,04	3,68	K	-	-	2,28	-	Co	0,13	-	-	-	S	13,13	-	-	-	Ca	-	-	3,04	-	Fe	-	-	-	23,71	Zn	2,73	96,41	4,74	57,77	Ba	59,42	-	3,25	-
Kemijski element	Maseni udio [%]																																																																					
	# 1	# 2	# 3	# 4																																																																		
C	8,68	-	16,04	-																																																																		
O	15,90	3,59	37,44	14,83																																																																		
Na	-	-	3,21	-																																																																		
Al	-	-	13,96	-																																																																		
Si	-	-	16,04	3,68																																																																		
K	-	-	2,28	-																																																																		
Co	0,13	-	-	-																																																																		
S	13,13	-	-	-																																																																		
Ca	-	-	3,04	-																																																																		
Fe	-	-	-	23,71																																																																		
Zn	2,73	96,41	4,74	57,77																																																																		
Ba	59,42	-	3,25	-																																																																		
Analizirano područje	Mikrokemijski sastav analiziranog područja																																																																					

Dimenzije pigmenata cinkova praha variraju od 1 μm do 14 μm te im je oblik kružni i četvrtast. Osim cinkovih pigmenata, uočeni su pigmenti s visokim masenim udjelom barija, silicija i aluminija.

Tablica 32. Analiza CR uzorka na skenirajućem elektronskom mikroskopu

 <p>SEM MAG: 500 x HV: 20.0 kV Name: Cr-1-1</p> <p>DET: BSE Detector DATE: 11/09/15</p> <p>100 um</p> <p>Vega@Tescan Digital Microscopy Imaging Laboratory for materiallography Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zg, Croatia</p>	 <p>SEM MAG: 1.08 kx HV: 20.0 kV Name: Cr-1-2</p> <p>DET: BSE Detector DATE: 11/09/15</p> <p>50 um</p> <p>Vega@Tescan Digital Microscopy Imaging Laboratory for materiallography Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zg, Croatia</p>			
Debljina premaza	Dimenzije cinkovih čestica			
 <p>100um</p> <p>Electron Image 1</p>	Kemijski element	Maseni udio [%]		
Analizirano područje		# 1	# 2	# 3
	C	8,19	48,64	64,52
	O	-	14,68	16,56
	Si	-	4,26	6,93
	Al	-	1,39	-
	Fe	1,08	-	-
	Zn	90,73	31,02	11,99
	Mikrokemijski sastav analiziranog područja			

Dimenzije pigmenta cinkova praša variraju od 1 μm do 10 μm , kružnog su oblika te osim njih nisu vidljive druge vrste pigmenta.

Tablica 33. Maseni udio kemijskih elemenata u premazima s visokim udjelom cinka

Kemijski element		Si	S	Fe	Ni	P	Ti	V	Mn	Zn	Zr	Pb
Maseni udio [%]	A	6,23	0,13	0,21	0,015	-	0,12	-	-	93,30	-	-
	H	2,66	-	1,46	-	-	-	-	-	98,55	-	-
	CG	4,42	6,47	-	-	0,44	8,80	5,57	0,23	74,95	0,062	-
	CR	4,85	-	0,10	-	-	-	-	-	94,91	-	0,14

6.7. Učinkovitost zaštite premazima

Učinkovitost zaštite premazima predstavlja ocjenu otpora ispitivanih uzoraka prema koroziji. Uzorci su ocijenjeni nakon izlaganja u slanoj komori prema normama ASTM D 714 (veličina i učestalost pojave mjehura), ASTM D 610 (postotak korodirane površine uzorka) i ASTM D 1654 (napredovanje korozije blizu mjesta ureza). Ocjene pojedine norme se pretvaraju preko matematičke povezanosti u brojeve od 100 do 0 i računa se antikorozijska efikasnost premaza, pri čemu 100 predstavlja odličnu učinkovitost zaštite premazima, a 0 lošu učinkovitost zaštite premazima. Ukupna učinkovitost zaštite premazima (E) računa se prema formuli,

$$E = \frac{A + B + C}{3} \quad [31]$$

gdje je A rezultat učestalosti pojave mjehura, B rezultat dobiven napredovanjem korozije blizu mjesta ureza, a C rezultat postotka korodirane površine uzorka. U tablici 34 su prikazani rezultati učinkovitosti zaštite premazima ispitanih uzoraka.

Tablica 34. Ocjena učinkovitosti zaštite organskih premaza s visokim udjelom cinka nakon 240 sati ispitivanja u slanoj komori

DSF	Uzorak	A (D 714)	B (D 1654)	C (D 610)	E
min	A	10	10	9P	100
	H	10	9	9P	96,7
	CG	10	9	9P	100
	CR	10	9	10	100
max	A	10	10	9P	100
	H	10	10	10	100
	CG	10	9	9P	96,7
	CR	10	9	10	100

6.8. Analiza rezultata eksperimentalnog dijela

Mjerenje debljine suhog filma premaza

Na uzorcima manje debljine, srednja vrijednost debljine suhog filma iznosi 71,73 μm kod uzoraka ispitivanih u slanoj komori, a 70,99 μm kod uzoraka ispitivanih u vlažnoj komori, dok na uzorcima veće debljine, srednja vrijednost debljine suhog filma iznosi 128,17 μm kod uzoraka ispitivanih u slanoj komori odnosno 125,05 μm kod uzoraka ispitivanih u vlažnoj komori.

Ispitivanje u vlažnoj komori

Zaštitni premazi s visokim udjelom cinka su se pokazali otporni na jako vlažna i topla okruženja. Kod skupine uzoraka H s manjom debljinom suhog filma uočena je površinska korozija po čitavom uzorku, ali kod uzoraka iste skupine s većom debljinom suhog filma nema površinske korozije. Mogući uzrok pojave površinske korozije zasniva se na pretpostavci da je premaz pretanak te samim time vrhovi profila površine nisu pokriveni premazom. Najbolje rezultate pri ispitivanju u vlažnoj komori pokazali su uzorci veće debljine premaza uzoraka A, CG i CR.

Ispitivanje u slanoj komori

Zaštitni premazi s visokim udjelom cinka su otporni na slane i agresivne sredine. Kod uzoraka CG vidljiva su lokalna točkasta oštećenja čiji uzrok može biti pretanka debljina suhog filma. Na urezu je kod većine vidljiva korozija po urezu, kod CG i CR uzoraka i curenje korozijskih produkata. Uzorci kod kojih je onemogućena korozija po urezu imaju pojavu bijele korozije cinka, gdje je zaštitni premaz s visokim udjelom cinka katodno zaštitio čeličnu površinu. Najbolje rezultate pri ispitivanju u slanoj komori pokazali su uzorci manje i veće debljine uzorka A, kod kojih niti na jednom uzorku nije zabilježena korozija po urezu.

Ispitivanje prionjivosti premaza

Ispitivanje prionjivosti premaza metodom mrežice (HRN EN ISO 2409) ocijenjeno je kod većine uzoraka s manjom debljinom premaza ocjenom $Gt = 1$, dok je kod uzoraka s većom debljinom premaza ocijenjeno ocjenom $Gt = 2$.

Ispitivanje prionjivosti premaza metodom povlačenja (HRN EN ISO 4624) ocijenjeno je prolaznom ocjenom na svim uzorcima, osim na H uzorcima ispitivanim u slanoj komori gdje iznos vlačne čvrstoće nije premašio iznos od 5 MPa na 2 od 3 uzorka.

Ispitivanje na svjetlosnom i skenirajućem elektronskom mikroskopu

Ispitivanjem uzoraka na svjetlosnom i skenirajućem mikroskopu dobivena je jasnija slika rasporeda konstituenata, oblika i kemijskog sastava pigmenata u premazu. Kod uzorka CG se očituje manji maseni udio nego kod ostalih uzoraka, što može biti razlog pojave korozije na urezu već nakon 24 sata prilikom ispitivanja u slanoj komori. Dimenzije pigmenata cinkova praha variraju u svim uzorcima od 1 μm do 30 μm , pri čemu su uzorci s manjim rasponom dimenzija cinkova praha pokazali lošija svojstva od uzorka A, gdje raspon pokriva cijelo prethodno navedeno područje i pokazuje najbolja svojstva zaštite od korozije.

Učinkovitost zaštite premazima

Svi premazi su pokazali visoku sposobnost zaštite od korozije, pri čemu je najbolje ocijenjen uzorak A, s maksimalnom ocjenom $E = 100$, dok je uvjetno najlošiju ocjenu postigao uzorak CG, s prosječnom ocjenom, $E = 98$.

7. ZAKLJUČAK

Pojava korozije nastoji se spriječiti na razne načine pri čemu prednjači zaštita od korozije premazima, jer u današnje vrijeme cijena održavanja objekata zbog pojave korozije iznosi i do 5 % BDP-a razvijenih država. Kao visokoučinkoviti način zaštite od korozije premazima se nameće primjena pigmenata cinkova praha u premazima čime se dobivaju zaštitni premazi s visokim udjelom cinka, gdje je udio pigmenata cinka u premazu veći od 95 %. Cinkov prah u ovoj vrsti premaza ima trostruku zaštitnu ulogu pri čemu štiti podlogu na koju je premaz nanesen od korozivnog okoliša, omogućava katodnu zaštitu te zatvara pore u premazu produktima cinka i sprečava daljnju elektrokemijsku reakciju.

Provedena su ispitivanja četiri vrste premaza s visokim udjelom cinka od različitih proizvođača. Ispitivanja su pokazala ponašanje zaštitnih premaza s visokim udjelom cinka u simuliranom okolišu slane i vlažne komore. Najbolja zaštitna svojstva je pokazao uzorak A s većom debljinom premaza, čija je debljina suhog filma prosječno iznosila oko 120 μm . Razlog njegovom najboljem rezultatu krije se u činjenici da je analizom na skenirajućem elektronskom mikroskopu utvrđen najveći raspon dimenzija cinkovih pigmenata u premazu, a osim toga sadrži i druge vrste pigmenata koji dodatno pospješuju zaštitna svojstva. Veliki raspon dimenzija pigmenata cinka omogućuje stalni kontakt između pigmenata i eliminira se međuprostor ispunjen epoksidnim vezivom, jer ono djeluje kao izolator i prekida povezanost pigmenata cinka čime se narušavaju svojstva katodne zaštite. Provedenim ispitivanjem kemijskog sastava premaza dokazano je kako uzorci koji imaju manji maseni udio cinka u premazu pružaju slabiju zaštitu od korozije u odnosu na premaze koji imaju veći udio, jer kako je manji udio, veća je mogućnost neostvarivanja dodira između pigmenata cinka što pridonosi lošijoj antikorozivnoj zaštiti. Kod velikih konstrukcija, kao što su mostovi, nemoguće je velike elemente tretirati postupcima pocinčavanja te u takvim slučajevima dolaze do izražaja premazi s visokim udjelom cinka, jer se mogu nanositi na terenu i jednostavno im je održavanje u slučaju pojave korozije. Ova vrsta premaza se koristi u zahtjevnim korozivskim okolišima te je gotovo nezamisliv učinkovit i dugotrajan višeslojni sustav zaštite premazima bez njih u sustavu kao temeljnog premaza, čime oni garantiraju korozivsku zaštićenost konstrukcija i do nekoliko desetljeća.

LITERATURA

- [1] Esih, I.: Osnove površinske zaštite, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.
- [2] Arhiva fotografija Laboratorija za zaštitu materijala
- [3] Bos, W. M.: Prediction of coating durability, Gildeprint drukkerijen B.V., Enschede, 2008.
- [4] Zaki, A.: Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, Elsevier Science & Technology Books, 2006.
- [5] Juraga, I., Alar, V., Stojanović, I.: Korozija i zaštita premazima, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2014.
- [6] Alar, V., Juraga, I., Šimunović, V.: Teorijske osnove korozijskih procesa i metode zaštite, Autorizirana predavanja, Zagreb, 2012.
- [7] Stupnišek-Lisac, E.: Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007.
- [8] <http://www.corrosionda.com/methods/protective/ship2.jpg>, 21.10.2015.
- [9] Esih, I., Dugi, Z.: Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
- [10] Juraga, I., Šimunović, V., Stojanović, I.: Mehanizmi zaštite od korozije, Autorizirana predavanja, Zagreb, 2012.
- [11] Alar, V., Stojanović, I., Mihalić, I.: Zaštita ugljičnog čelika vodorazrjedivim premazima, YuCorr 2010, Tara, Srbija, 2010.
- [12] Vaupotić, R.: Suvremeni trendovi u razvoju premaza za zaštitu strojarških i drugih konstrukcija od korozije, Seminar-Zaštita od korozije primjenom premaza, FSB, Zagreb, 2007.
- [13] Bieleman, J.: Additives For Coatings, Wiley – VCH, 2000.
- [14] Stoye, D., Freitag, W.: Paints, Coatings and Solvents, Wiley-VCH, 1998.
- [15] Smjernice za zaštitu u skladu sa ISO 12944, Hempel
- [16] Talbert, R.: Paint Technology Handbook, CRC Press, 2008.
- [17] Spray painting and powder coating code of practice, WorkCover NSW, 2015.
- [18] Koleske, J. V.: Paint and Coating Testing Manual, ASTM Intl, 1995.
- [19] <http://protective.sherwin-williams.com/pdf/Epoxy%20Coatings%20Guide.pdf>, 1.11.2015.

- [20] Mikac, J.: Zaštita od korozije primjenom premaza, Seminar-Usavršavanje osoba koje obavljaju poslove zaštite metalnih konstrukcija od korozije premazima, HDZaMA, 2011.
- [21] Cramer, S. D., Covino, B. S.: ASM Handbook-Volume 13A, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Materials park, Ohio, 2000.
- [22] Schweitzer, P. A.: Paint and Coatings: Applications and Corrosion Resistance, CRC Press, 2006.
- [23] Munger, C. G.: Corrosion prevention by Protective Coatings, NACE, Houston, 1999.
- [24] Provder, T., Baghdachi, J.: Smart Coatings II, American Chemical Society, 2009.
- [25] Wicks, Z. W., Jones, F. N., Pappas, S. P., Wicks, D. A.: Organic Coatings: Science and Technology, Wiley, 2007.
- [26] Vincent, L. D.: The Protective Coating User's Handbook, 2nd Edition, NACE Press, 2010.
- [27] <http://www.epoxyproducts.com/zinc.html>, 2.11.2015.
- [28] Verbiest, P.: Using Zinc Dust Primers for Corrosion Protection, JPCL, May 2013.
- [29] AGA: Zinc Coatings: A Comparative Analysis of Process and Performance Characteristics, 2011.
- [30] Krzywicki, J.: Performance of Zinc-Rich Paint vs. Hot-Dip Galvanizing, Fastener Technology International, August 2006.
- [31] Prokeš, P., Kalendová, A.: Anticorrosion efficiency of coatings containing metallic pigments, Journal of Physics and Chemistry of Solids 68, 2007.

PRILOZI

I. CD-R disc