

Infracrveno sušenje premaza

Janković, Lara

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:235:662126>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-27**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Lara Janković

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentori:

Izv. prof. dr. sc. Ivan Stojanović

Student:

Lara Janković

Zagreb, 2020.

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

Zahvaljujem svom mentoru izv. prof. dr. sc. Ivanu Stojanoviću na pruženoj pomoći i savjetima.

Posebno zahvaljujem Danijeli Rakeli Ristevski te Robertu Juriću iz tvrtke Končar – Metalne konstrukcije, na stalnoj podršci, svim savjetima i pomoći i to ne samo pri izradi ovog rada, već tokom cijelog diplomskog studija.

Također zahvaljujem i ostalim zaposlenicima tvrtke Končar- Metalne konstrukcije, koji su mi bespogovorno pomagali i bili na raspolaganju kad god je trebalo.

Zahvaljujem svim djelatnicima u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje.

Veliko hvala mojoj cijeloj obitelji, posebno roditeljima, koji su uvijek vjerovali u mene i hrabрили me tokom čitavog školovanja.

Lara Janković



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment,
inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

| | |
|--|-----------------------|
| Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje | |
| Datum: | Prilog: |
| Klasa: | 602 - 04 / 20 - 6 / 3 |
| Ur. broj: | 15 - 1703 - 20 - |

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **LARA JANKOVIĆ**

Mat. br.: 0035195310

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Infracrveno sušenje premaza**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Infrared drying of coatings**

Opis zadatka:

Zaštita od korozije premazima je osnovna metoda zaštite čeličnih konstrukcija. Zaštitno djelovanje prevlake ovisi o njenoj vrsti, debljini i čvrstoći prijanjanja, ali veliki utjecaj na trajnost ima korektno izvedeno sušenje premaza.

U radu je potrebno obraditi zaštitne premaze, te navesti vrste premaza s obzirom na mehanizam sušenja. S posebnim osvrtom obraditi premaze koji suše infracrvenim zračenjem (IC). Prikazati svojstva IC premaza, te prednosti i nedostatke u odnosu na premaze koji konvencionalno otvrdnjavanju. Tehnike sušenja usporediti s ekonomskog, ekološkog te energetskog aspekta. Obraditi trendove razvoja i mogućnosti primjene.

U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je pripremiti uzorke IC sušenjem. Odrediti utjecaj debljine osnovnog materijala, te direktnog i indirektnog položaja uzoraka u odnosu na IC izvor zračenja na svojstva sušenja premaza. Osmisliti i provesti laboratorijska ispitivanja korozijske otpornosti premaza nanijetih na ispitne uzorke. Analizirati rezultate i izvesti zaključke.

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

Zadatak zadan:
24. rujna 2020.

Rok predaje rada:
26. studenog 2020.

Predviđeni datum obrane:
30. studenog do 4. prosinca 2020.

Zadatak zadao:

doc. dr. sc. Ivan Stojanović

Predsjednica Povjerenstva:

prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

| | |
|--|------|
| SADRŽAJ | I |
| POPIS SLIKA | IV |
| POPIS TABLICA..... | VII |
| POPIS OZNAKA I KRATICA | VIII |
| SAŽETAK..... | X |
| SUMMARY | XI |
| 1. UVOD..... | 1 |
| 2. O PREMAZIMA | 2 |
| 2.1. Klasifikacija premaza..... | 3 |
| 2.1.2. Konverzijski premazi | 4 |
| 2.1.3. Anodne prevlake | 4 |
| 2.1.4. Katodne prevlake | 5 |
| 2.3. Sustavi zaštite premazima..... | 5 |
| 2.3.1. Temeljni premazi | 6 |
| 2.3.1.1. Inhibitorski temeljni premazi | 6 |
| 2.3.1.2. Nepropusni temeljni premaz | 6 |
| 2.3.1.3. Katodni temeljni premaz..... | 6 |
| 2.4. Komponente premaza | 7 |
| 2.4.1. Epoksidni premazi | 8 |
| 2.4.2. Poliuretanski premazi..... | 9 |
| 2.5. Podjela premaza prema načinu sušenja..... | 10 |
| 2.5.1. Fizikalno sušenje..... | 10 |
| 2.5.2. Oksidacijsko sušenje | 11 |
| 2.5.3. Dvokomponentno kemijsko sušenje | 11 |
| 2.5.4. Druge polimerizirajuće reakcije..... | 11 |
| 3. TEHNOLOGIJE SUŠENJA..... | 12 |
| 3.1. Sušenje konvekcijom | 12 |

| | |
|---|----|
| 3.2. Sušenje infracrvenim zračenjem | 13 |
| 3.2.1. Osnove o IC-u | 13 |
| 3.2.2. Uređaj..... | 15 |
| 3.2.3. Primjena IC-a | 19 |
| 3.2.4. Prednosti i nedostaci u odnosu na sušenje konvekcijom | 20 |
| 3.2.5. IC sušenje iz ekonomskog, energetskog i ekološkog aspekta..... | 20 |
| 4. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA (EIS) | 23 |
| 5. EKSPERIMENTALNI DIO | 28 |
| 5.1. Priprema površine uzoraka..... | 28 |
| 5.1.1. Priprema površine – sačmarenje | 28 |
| 5.1.2. Određivanje hrapavosti površine | 30 |
| 5.1.3. Test prašine | 30 |
| 5.1.4. Bresle test..... | 31 |
| 5.2. Nanošenje boje | 32 |
| 5.2.1. Miješanje, nanošenje i mjerenje debljine mokrog filma premaza | 33 |
| 5.3. Svojstva IC sušenih premaza - prvi dio eksperimenta | 35 |
| 5.3.1. Zadatak A | 36 |
| 5.3.2. Zadatak B | 41 |
| 5.3.2.1. Rezultati ispitivanja, Končar – Metalne konstrukcije..... | 43 |
| 5.3.2.2. Rezultati ispitivanja, Ching..... | 44 |
| 5.3.3. Zadatak C | 48 |
| 5.4. Svojstva atmosferski sušenih premaza - drugi dio eksperimenta | 49 |
| 5.4.1. Ispitivanje etalona – bez izlaganja u komorama | 51 |
| 5.4.1.1. Izvođenje Cross cut ispitivanja | 51 |
| 5.4.1.2. Izvođenje Pull off ispitivanja prionjivosti..... | 53 |
| 5.4.1.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija..... | 55 |
| 5.4.1.4. Mjerenje tvrdoće premaza olovkama..... | 59 |
| 5.4.1.5. Mjerenje tvrdoće premaza prema Buchholzu | 60 |
| 5.4.2. Ispitivanje uzoraka u vlažnoj komori..... | 62 |
| 5.4.2.1. Cross cut ispitivanje prionjivosti – vlažna komora..... | 64 |
| 5.4.2.2. Pull off ispitivanje prionjivosti – vlažna komora..... | 65 |
| 5.4.2.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija – vlažna komora | 66 |

| | | |
|----------|--|----|
| 5.4.2.4. | Mjerenje tvrdoće premaza olovkama – vlažna komora | 68 |
| 5.4.2.5. | Mjerenje tvrdoće premaza prema Buchholzu – vlažna komora..... | 68 |
| 5.4.3. | Ispitivanje uzoraka – slana komora..... | 69 |
| 5.4.3.1. | Ocjenjivanje stupnja korozije oko ureza..... | 71 |
| 5.4.3.2. | Cross cut ispitivanje prionjivosti – slana komora | 72 |
| 5.4.3.3. | Pull off ispitivanje prionjivosti – slana komora..... | 73 |
| 5.4.3.4. | Elektrokemijska impedancijska spektroskopija – slana komora | 74 |
| 5.4.3.5. | Mjerenje tvrdoće premaza olovkama prema – slana komora | 76 |
| 5.4.3.6. | Mjerenje tvrdoće premaza prema Buchholzu – slana komora..... | 76 |
| 6. | ANALIZA REZULTATA | 78 |
| 6.1. | Analiza ispitivanja prionjivosti | 78 |
| 6.2. | Analiza ispitivanja tvrdoće..... | 80 |
| 6.3. | Analiza rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije | 81 |
| 6.3.1. | Otpor premaza..... | 81 |
| 7. | ZAKLJUČAK..... | 83 |

POPIS SLIKA

| | | |
|-------------|---|----|
| Slika 2.1. | Sustav premaza [6] | 7 |
| Slika 2.2. | Kemijska reakcija nastanka Bisfenol A epoksidne smole [9] | 9 |
| Slika 2.3. | Kemijska reakcija nastanka poliuretanske smole [9] | 10 |
| Slika 2.4. | Mehanizmi sušenja premaza [11]..... | 10 |
| Slika 3.1. | Prikaz sušenja konvekcijom [12] | 13 |
| Slika 3.2. | Komora za sušenje konvekcijom [16]..... | 13 |
| Slika 3.3. | Prikaz sušenja pomoću IC-a [12] | 15 |
| Slika 3.4. | Dijelovi IC uređaja [12] | 15 |
| Slika 3.5. | IC lampa [19]..... | 16 |
| Slika 3.6. | Presjek emitera cijevi [12] | 17 |
| Slika 3.7. | Učinkovitost zračenja i odnos između napona i temperature različitih emitera [12] | 17 |
| Slika 3.8. | Grafički prikaz brzine odziva zagrijavanja i hlađenja najčešće korištenih emitera [12] | 18 |
| Slika 3.9. | Skica plinskog emitera [12]..... | 19 |
| Slika 3.10. | Primjena IC-a u automobilske industriji [21] | 19 |
| Slika 3.11. | Katalitička oksidacija [15]..... | 22 |
| Slika 4.1. | Randlesov ekvivalentni električni krug..... | 23 |
| Slika 4.2. | Shematski prikaz strujnog kruga za organski premaz na metalnoj površini [23].. | 24 |
| Slika 4.3. | Električni ekvivalentni krugovi za organske prevlake [19]..... | 26 |
| Slika 4.4. | Shema premaza s oštećenjem i raslojavanjem pod premazom [19]..... | 26 |
| Slika 4.5. | Skala za ocjenu djelotvornosti zaštitnih premaza [20]..... | 27 |
| Slika 5.1. | Hala za sačmarenje, Končar KMK..... | 29 |
| Slika 5.2. | Određivanje razreda čistoće površine prema normi ISO 8501-1 | 29 |
| Slika 5.3. | Određivanje hrapavosti komparatorom prema normi ISO 8503 | 30 |
| Slika 5.4. | Slikovni prikaz iz norme ISO 8502-3..... | 31 |
| Slika 5.5. | Izvođenje Bresle testa..... | 32 |
| Slika 5.6. | Uređaj Elcometer 319 s prikazom izmjerenih vrijednosti..... | 32 |
| Slika 5.7. | Miješanje boje | 33 |
| Slika 5.8. | Nanošenje boje zračnim pištoljem | 34 |
| Slika 5.9. | Mjerenje debljine mokrog filma lakirerskim češljom, prema normi ISO 2808..... | 35 |

| | |
|---|----|
| Slika 5.10. IC emiter..... | 36 |
| Slika 5.11. Provođenje sušenja uzoraka, Končar – MK | 37 |
| Slika 5.12. Grafički prikaz trajanja sušenja u ovisnosti o udaljenosti od emitera za EMD 156 - HS, direktan položaj | 39 |
| Slika 5.13. Grafički prikaz trajanja sušenja u ovisnosti o udaljenosti od emitera za EMD 156 - HS, indirektan položaj | 39 |
| Slika 5.14. Grafički prikaz trajanja sušenja u ovisnosti o udaljenosti od emitera za EMD 30, direktan položaj | 40 |
| Slika 5.15. Grafički prikaz trajanja sušenja u ovisnosti o udaljenosti od emitera za EMD 30, indirektan položaj | 40 |
| Slika 5.16. Rezultati <i>Pull off</i> ispitivanja prionjivosti direktno izloženih uzoraka (1a1, 2a1, 3a1 i 4a1)..... | 43 |
| Slika 5.17. Rezultati <i>Pull off</i> ispitivanja prionjivosti indirektno izloženih uzoraka (1b1, 2b1, 3b1 i 4b1)..... | 44 |
| Slika 5.18. Rezultati <i>Pull off</i> ispitivanja prionjivosti na referentnim Chingovim uzorcima A1 i A2 | 46 |
| Slika 5.19. Rezultati <i>Pull off</i> prionjivosti na uzorcima iz Končar – MK | 46 |
| Slika 5.20. Rezultati <i>Pull off</i> testiranja nakon slane komore, na referentnim Chingovim uzorcima A1 i A2 | 47 |
| Slika 5.21. Rezultati <i>Pull off</i> testiranja nakon slane komore na uzorcima iz Končar-MK..... | 47 |
| Slika 5.22. Atmosferski sušeni uzorci prije početka testiranja..... | 50 |
| Slika 5.23. Mjerenje DSF-a uređajem Elcometer 456..... | 50 |
| Slika 5.24. Izvođenje <i>Cross cut</i> testa..... | 52 |
| Slika 5.25. Rezultat nakon odljepljivanja trake na uzorku br. 6..... | 52 |
| Slika 5.26. Izvođenje <i>Pull off</i> testa na uzorku br. 6, prema ISO 4624 | 54 |
| Slika 5.27. Rezultati <i>Pull off</i> testa na uzorku br. 6 | 54 |
| Slika 5.28. Rezanje premaza oko <i>dolly</i> -a prije <i>Pull off</i> testiranja | 55 |
| Slika 5.29. Uređaj za provođenje EIS ispitivanja, VersaSTAT 3, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB..... | 55 |
| Slika 5.30. Pripremljeni uzorak prije početka mjerenja EIS-a | 56 |
| Slika 5.31. Grafički prikaz promjene potencijala otvorenog kruga kroz 60 dana | 57 |
| Slika 5.32. Nyquistov dijagram nakon 60 dana izloženosti uzorka u 5%-tnoj otopini NaCl.. | 57 |
| Slika 5.33. Bode-ov prikaz modula impedancije i faznog kuta u funkciji frekvencije nakon 60 | |

| | |
|--|----|
| dana u 5% NaCl..... | 58 |
| Slika 5.34. Izvođenje mjerenja tvrdoće premaza olovkama | 59 |
| Slika 5.35. Izmjerena tvrdoća premaza prema ISO 15184 | 60 |
| Slika 5.36. Postavljanje utega na uzorak | 61 |
| Slika 5.37. Mjerenje udubine na uzorku broj 6 pod stereomikroskopom..... | 61 |
| Slika 5.38. Vlažna komora, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB | 62 |
| Slika 5.39. Uzorci nakon 384 i 720 h provedenih u vlažnoj komori..... | 63 |
| Slika 5.40. Rezultat <i>Cross cut</i> testa, uzorak br. 4..... | 64 |
| Slika 5.41. Rezultati <i>Pull off</i> testiranja na uzorku broj 4..... | 65 |
| Slika 5.42. Nyquistov dijagram nakon 720 h izloženosti u vlažnoj komori..... | 66 |
| Slika 5.43. Bode-ov prikaz modula impedancije i faznog kuta u funkciji frekvencije nakon 720 h u vlažnoj komori..... | 67 |
| Slika 5.44. Rezultat mjerenja tvrdoće premaza olovkama na uzorku broj 4..... | 68 |
| Slika 5.45. Mjerenje udubine na uzorku pod stereomikroskopom na uzorku broj 4..... | 69 |
| Slika 5.46. Laboratorij za zaštitu materijala, FSB..... | 70 |
| Slika 5.47. Uzorci broj 2 i 7 nakon 0, 720, 1080 i 1440 h u slanoj komori..... | 70 |
| Slika 5.48. Urez pripremljen za mjerenje zone korozije na uozrku broj 2 | 71 |
| Slika 5.49. Rezultat <i>Cross cut</i> ispitivanja na uzorku broj 2 | 72 |
| Slika 5.50. Prikaz rezultata <i>Pull off</i> testiranja nakon 1440 h izloženosti u slanoj komori | 73 |
| Slika 5.51. Nyquistov dijagram nakon 1440 h izloženosti u slanoj komori..... | 74 |
| Slika 5.52. Bode-ov prikaz modula impedancije i faznog kuta u funkciji frekvencije nakon 1440 h u vlažnoj komori..... | 75 |
| Slika 5.53. Rezultat mjerenja tvrdoće premaza olovkama na uzorku broj 2 | 76 |
| Slika 5.54. Mjerenje udubine na uzorku pod stereomikroskopom na uzorku broj 2..... | 77 |
| Slika 6.1. Usporedba <i>Pull off</i> ispitivanja kombinirano i atmosferski sušenih premaza | 78 |
| Slika 6.2. Usporedba <i>Pull off</i> ispitivanja na direktno i indirektno izložene uzorke na različitim udaljenostima od IC emitera..... | 79 |
| Slika 6.3. Grafički prikaz rezultata <i>Pull off</i> ispitivanja uzoraka nakon izlaganja u slanoj komori | 80 |
| Slika 6.4. Ekvivalentni strujni krug za opisivanje poroznog premaza | 81 |

POPIS TABLICA

| | | |
|---------------|--|----|
| Tablica 3.1. | Kapitalni troškovi za različite načine grijanja i vrste [12]..... | 21 |
| Tablica 3.2. | Analiza potrošnje za IC, konvekcijsko i atmosfersko sušenje..... | 21 |
| Tablica 5.1. | Izmjerene vrijednosti prilikom sušenja boje..... | 38 |
| Tablica 5.2. | Zadani sustav premaza..... | 41 |
| Tablica 5.3. | Izmjerene vrijednosti za različite kombinacije sušenja slojeva..... | 42 |
| Tablica 5.4. | Rezultati <i>Pull off</i> ispitivanja za uzorke sušene kombinacijom IR/atmosfersko..... | 43 |
| Tablica 5.5. | Rezultati <i>Pull off</i> testiranja, Ching..... | 45 |
| Tablica 5.6. | Rezultati testa slane komore prema ISO 9227-NSS, Ching | 45 |
| Tablica 5.7. | Rezultati mjerenja parametara pri kombinacijama sušenja IR/atmosfersko | 48 |
| Tablica 5.8. | Rezultati <i>Pull off</i> ispitivanja na uzorcima 6a1 i 6b1 | 49 |
| Tablica 5.9. | Izmjerene vrijednosti DSF – a atmosferski sušenih uzoraka..... | 51 |
| Tablica 5.10. | Ocjenjivanje prionjivosti prema ISO 2409:2013 | 53 |
| Tablica 5.11. | Rezultati <i>Pull off</i> ispitivanja na uzorku broj 6 | 53 |
| Tablica 5.12. | Parametri ispitivanja | 56 |
| Tablica 5.13. | Podjela olovaka prema tvrdoći | 59 |
| Tablica 5.14. | Izmjerene vrijednosti duljina udubljenja na uzorku broj 6 | 60 |
| Tablica 5.15. | Rezultati <i>Pull off</i> testiranja na uzorku br. 4 | 65 |
| Tablica 5.16. | Izmjerene vrijednosti duljina udubljenja, uzorak broj 4 | 68 |
| Tablica 5.17. | Rezultati <i>Pull off</i> ispitivanja nakon 1440 h izloženosti u slanoj komori | 73 |
| Tablica 5.18. | Izmjerene vrijednosti duljina udubljenja na uzorku broj 2 | 76 |
| Tablica 6.1. | Rezultati mjerenja tvrdoće prema ISO 15184 i ISO 2815 | 80 |
| Tablica 6.2. | Izmjerene vrijednosti otpora i kapaciteta na uzorku nakon 60 dana uronjenosti u 5%-tnoj otopini NaCl | 81 |
| Tablica 6.3. | Izmjerene vrijednosti otpora i kapaciteta na uzorku nakon 720 h izloženosti u vlažnoj komori | 82 |
| Tablica 6.4. | Izmjerene vrijednosti otpora i kapaciteta na uzorku nakon 1440 h izloženosti u slanoj komori | 82 |

POPIS OZNAKA I KRATICA

| Kratika | Opis | Mjerna jedinica |
|-----------------|--|--------------------------|
| ISO | <i>International organization for standardization</i> – Međunarodna organizacija za standardizaciju | / |
| BDP | Bruto domaći proizvod | / |
| IC | Infracrveno | / |
| IR | Infrared | / |
| ρ | Refleksivnost | / |
| α | Apsorpcija | / |
| τ | Transmisija | / |
| 2K | Dvokomponentni | / |
| HOS | Hlapljivi organski spojevi | g/l |
| UNP | Ukapljeni naftni plin (C3/C4) | / |
| EIS | Elektrokemijska impedancijska spektroskopija | / |
| R_s | Otpor elektrolita | Ω |
| C_p | Kapacitet kondenzatora | F/cm ² |
| R_{ct} | Otpor osnovnog metala | Ω cm ² |
| C_{dl} | Kapacitet dvosloja | F/cm ² |
| C_p | Kapacitet premaza | F/cm ² |
| R_u | Otpor elektrolita | Ω cm ² |
| R_p | Otpor premaza | Ω cm ² |
| Z | Ukupna impedancija | Ω |
| Z' | Realna komponenta impedancije | Ω/m^2 |
| Z'' | Imaginarna komponenta impedancije | Ω/m^2 |
| DSF | Debljina suhog filma | μ m |
| DMF | Debljina mokrog filma | μ m |
| α_B | Otpor premaza prema Buchholzu | / |
| l | Srednja vrijednost duljina udubljenja | mm |
| h | Dubina utiskivanja | μ m |
| V _{st} | Volumen suhe tvari | m ³ |
| RH | Relative humidity (relativna vlažnost) | % |
| T _a | Temperatura atmosfere | °C |

| | | |
|------------|-------------------------|-----------------------|
| T_p | Temperatura podloge | $^{\circ}\text{C}$ |
| T_r | Temperatura rosišta | $^{\circ}\text{C}$ |
| M | Ocjena stupnja korozije | mm |
| c | Širina zone korozije | mm |
| w | Širina reza skalpela | mm |
| R1 | Otpor elektrolita | $\Omega \text{ cm}^2$ |
| R2 | Otpor pora | $\Omega \text{ cm}^2$ |
| R3 | Polarizacijski otpor | $\Omega \text{ cm}^2$ |
| C1 | Kapacitet premaza | F/cm^2 |
| C2 | Kapacitet dvosloja | F/cm^2 |
| ΣR | Zbroj otpora | $\Omega \text{ cm}^2$ |

SAŽETAK

Rad se sastoji od teorijskog i eksperimentalnog dijela.

U teorijskom dijelu rada obrađeni su premazi za zaštitu od korozije te postupci njihova sušenja s naglaskom na sušenje infracrvenim zračenjem (IC). Provedena je analiza isplativosti sušenja IC-om u ekonomskom, energetskom, i ekološkom aspektu u odnosu na druge metode sušenja te je navedeno gdje se danas najčešće primjenjuje. Također, obrađena je elektrokemijska impedancijska spektroskopija kao metoda za ispitivanje zaštitnih svojstava premaza.

U eksperimentalnom dijelu rada ispitani su premazi sušeni infracrvenim zračenjem i atmosferski te je cilj bio istražiti mijenjaju li se svojstva premaza promjenom načina sušenja. Detaljno je opisan postupak pripreme površine i svih odrađenih testiranja sukladno normama te su naknadno izneseni rezultati uz zaključke.

Na temelju proučene literature i provedenih eksperimenata definirane su prednosti i nedostaci sušenja infracrvenim zračenjem u odnosu na konvencionalne načine sušenja.

Ključne riječi: korozija, premazi, zaštita od korozije premazima, sušenje infracrvenim zračenjem, elektrokemijska impedancijska spektroskopija

SUMMARY

This graduate thesis consists of theoretical and experimental part.

Theoretical part of thesis describes topic of coatings as a system of corrosion protection and drying, with an emphasis on drying by infrared radiation. An analysis of the cost-effectiveness of IR drying in economic, energy, and environmental aspects in relation to other drying methods was conducted and its most common applications were shown.

Electrochemical impedance spectroscopy was explained as a method for testing the protective properties of coatings.

In the experimental part of the thesis, coatings dried in atmospheric conditions and by infrared radiation were tested. The aim was to investigate whether the properties of the coating change by changing the drying method. The procedure of surface preparation and all performed tests in accordance with the standards are described in detail, and the results are presented with conclusions.

Based on the studied theory and conducted experiments, the advantages and disadvantages of infrared drying in relation to conventional drying methods have been established.

Key words: corrosion, coatings, corrosion protection coatings, infrared drying, electrochemical impedance spectroscopy

1. UVOD

Korozija je nenamjerno razaranje i trošenje konstrukcijskih materijala uzrokovana djelovanjem bioloških, fizikalnih i fizikalnokemijskih agenasa. To je spontani proces kojim se, uslijed prirodne ravnoteže, materijali vraćaju u svoje prvobitno stanje.

Razara metale i anorganske nemetale, a sudjeluje i u oštećivanju (degradaciji) organskih materijala (npr. polimera i drva). Koroziju nije moguće zaustaviti, već samo usporiti, zbog čega ona danas u industrijskim zemljama predstavlja troškove u rasponu od 3 do 5% BDP – a godišnje [1].

Ovisno o vrsti materijala koju je potrebno zaštititi te o uvjetima u kojima se isti nalazi, primjenjuju se različiti načini zaštite materijala.

Zaštita od korozije premazima je osnovna metoda zaštite čeličnih konstrukcija. Zanimljivo je kako se premazi koriste već više od tisuću godina u dekorativne te identifikacijske svrhe, no njihova važnost u industriji prepoznata je tek nakon Drugog svjetskog rata. Zaštita premazima temelji se na stvaranju barijere između površine materijala i agresivnog okoliša. Metalne prevlake mogu pružati aktivnu zaštitu galvanskim djelovanjem ili, kao otpornije na koroziju od osnovnog materijala, mogu djelovati kao barijera prema utjecajima okoliša, tj. pružati pasivnu zaštitu. Nemetalne prevlake mogu biti oksidi npr. aluminij, keramika, netopljive soli na željezu i čeliku i organski premazi. Mnogo je faktora koji mogu utjecati na narušavanje jedne takve barijere. Zaštitno djelovanje prevlake ovisi o njenoj vrsti, debljini i čvrstoći prijanjanja, ali veliki utjecaj na trajnost ima i korektno izvedeno sušenje premaza.

Danas se sve više javlja potreba za bržim metodama sušenja premaza kako bi proces proizvodnje bio što kraći, a samim time ušteda vremena i energije značajnije veća. Jedna od takvih metoda je sušenje premaza infracrvenim zračenjem (eng. infrared, IR). Još uvijek je relativno slabo primjenjivana i nedovoljno istražena metoda, ali zbog dosadašnjih odličnih rezultata, to se polako mijenja.

U ovom radu će, teorijski i eksperimentalno, detaljnije biti obrađene metode zaštite od korozije primjenom premaza te vrste sušenja istih s naglaskom na IC sušenje.

2. O PREMAZIMA

Svi oblici prijevoza, poput vlakova, brodova, automobila, zrakoplova, zatim podzemnih ukopanih građevina, poput spremnika, naftovoda i plinovoda, „offshore“ konstrukcija kao i sva metalna oprema zahtijevaju upotrebu premaza. Stoga se pokazalo da je industrija premaza jedna od najvećih u proizvodnom smislu. O važnosti premaza proizlazi iz činjenice da se teško mogu zanemariti unutar bilo kojeg sustava zaštite od korozije.

Zaštita od korozije nadzemnih i podzemnih građevina zaštitnim premazima jedna je od provjerenijih metoda. Ostale metode uključuju katodnu zaštitu, izmjenu okoliša, odabir materijala i dizajn. Za razliku od ponašanja hrđe na čeliku, pojava stvaranja oksida pruža zaštitu od korozije. Ako se poveća otpor elektrolita i uspori elektronski tok, smanjuje se brzina korozije. Primjenom premaza visoke otpornosti, poput epoksida, vinila, klorirane gume itd., otežava se protok električne struje na metalnu površinu. Također, što je debljina premaza veća, veći bi bio i električni otpor premaza, dakle nastao bi mnogo veći otpor trenutnom protoku. Stoga povećanje električne otpornosti metala premazivanjem nudi izvrsnu metodu sprečavanja korozije. Druga metoda za sprečavanje korozije je upotreba inhibitora u premazu. Njihova učinkovitost se može iskoristiti uporabom inhibicijskih pigmenta, poput cinkovog kromata, crvenog olova i cinkovog fosfata u premazima. Alternativna metoda je upotreba metala reaktivnijeg od željeza, poput cinka. To se postiže upotrebom boja bogatih cinkom. Metal cink sprječava koroziju željeza ispuštanjem elektrona u površinu željeza. Iz svega navedenog možemo reći da je premazivanje učinkovita metoda za kontrolu korozije [1].

Premazi moraju imati sljedeće karakteristike za dobru otpornost na koroziju [1]:

- visok stupanj adhezije (prianjanja na podlogu)
- minimalni diskontinuitet premaza (poroznost)
- veliki otpor protoku elektrona
- dovoljna debljina (što je veća debljina, to je veći otpor)
- niska brzina difuzije za ione poput Cl iona i za H₂O.

Tehnologija premaza i bojenja također se prilagođava ekološkim zahtjevima. Razvoj premaza na bazi vode i premaza bez otapala predstavljaju nove trendove u zdravlju i sigurnosti u tehnologiji nanošenja premaza.

2.1. Klasifikacija premaza

Premazi se mogu razvrstati u sljedeće kategorije prema otpornosti na koroziju [1]:

- barijerni filmovi
- konverzijski premazi
- anodne prevlake
- katodne prevlake.

2.1.1. Barijerni filmovi

Zaštitne prevlake imaju za cilj onemogućiti kontakt vode, kisika i drugih kemikalija s podlogom. U stvarnosti se podrazumijeva da će nešto vode i kisika doći do površine koju zaštitne prevlake štite. No budući da voda koja prolazi kroz zaštitni sloj nije značajno nabijena (što znači da u vodi nema velike koncentracije iona), nisu prisutni svi temeljni elementi neophodni za pokretanje procesa korozije [2].

Postoje četiri vrste - anodni oksidi, anorganski premazi, inhibicijski premazi i organske prevlake.

- Anodni oksidi

Elektrolizom aluminijske nastaje zaštitni sloj aluminijskog oksida Al_2O_3 . Kako su oksidi porozni, zatvoreni su otopinom kalijevog dikromata u svrhu minimiziranja poroznosti. Međutim, kromati su opasni po zdravlje čovjeka i njihova uporaba je u nekim zemljama zabranjena [3].

- Anorganski premazi

Anorganske prevlake mogu se stvoriti složenim postupkom, bilo sa ili bez pomoći električne energije. Tu spadaju prevlake poput keramike, stakla, akrila itd. Staklene prevlake praktički nisu propusne za vodu. Cementne prevlake su nepropusne sve dok se mehanički ne oštete [4].

- Inhibitorski premazi

Ovakve premaze najčešće pronalazimo na temeljnom sloju sustava, a sastoje se od pigmenta koji aktivno ometaju kemijske reakcije nastajanja korozije, tj. inhibiraju elektrolite potrebne za pokretanje procesa korozije.

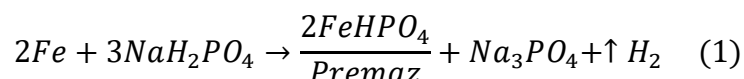
Crveno olovo dobro je poznati primjer inhibitorske prevlake, zbog čega je imalo široku primjenu. No krajem 1970.-ih se sve više otkrivalo o štetnim učincima izlaganja olovu te se njegova upotreba počinje strogo regulirati [4].

- Organske prevlake

Na bazi polimera, epoksidni, poliuretanski, klorirani kaučuk i polivinilkloridni premazi intenzivno se koriste u industriji. Služe kao prepreka vodi, kisiku i sprječavaju pojavu katodne reakcije ispod obloge. Svojstva barijere dodatno se povećavaju dodavanjem inhibitora, poput kromatskih soli, u temeljni premaz.

2.1.2. Konverzijski premazi

Konverzijski premazi su takozvani jer se površinski metal pretvara u zaštitni spoj koji ima i željenu poroznost da bi djelovao kao dobra podloga za boju. Ako se koristi željezni fosfat, odvija se sljedeća reakcija:



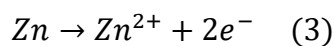
Fosfatiranje poboljšava otpornost na koroziju.

2.1.3. Anodne prevlake

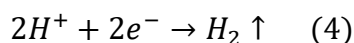
Pod anodnom prevlakom podrazumijeva se prevlaka koja je anodna za podlogu, kao što su cink, aluminij ili kadmij. Na čeliku se takvi premazi obično nazivaju žrtvenim premazima. Oni štite podlogu na štetu nanesene metalne prevlake. Cinkovi premazi koji su reaktivniji od čelika štite podlogu djelujući kao žrtvena anoda [1]:

$$E_{Zn}^o = -0,763 V, \quad E_{Fe}^o = -0,44 V \quad (2)$$

Svako oštećenje prevlake uzrokovat će anodnu oksidaciju cinka:



Elektroni su privučeni željeznoj podlozi koja djeluje kao katoda, time nabijaju još negativniji potencijal te na taj način osiguravaju nastavak katodne reakcije.



Na površini nastaje film H_2 . Čelik koji je katodan ne korodira. Dakle cink korodira, djelujući kao žrtveni materijal, dok je čelična podloga zaštićena.

2.1.4. Katodne prevlake

U ovoj vrsti premaza metali koji se nanose elektropozitivniji su u odnosu na podlogu. Npr. čelik presvučen bakrom, gdje je bakar pozitivniji od čelika.

$$E_{Cu}^o = +0,337 V, \quad E_{Fe}^o = -0,44 V \quad (5)$$

Premazi moraju biti bez pora i gusti. Galvanizirani premazi uglavnom nemaju pore i ne uočavaju se diskontinuiteti. Međutim, ako premaz sadrži manu (krater), on djeluje kao anoda u odnosu na podlogu. Slijedom toga, elektroni teku iz kratera do plemenite prevlake. U krateru se razvija vodik.

Često se između podloge i plemenite prevlake stavlja međusloj, kao što su prevlake nikal-krom. Kao katodna prevlaka na čeličnoj podlozi često se upotrebljava nikal. Na tamniji sloj nikla polaže se sloj svijetlog nikla te preko svijetlog nanosi se sloj kroma. Svijetli nikal (ima visok udio sumpora) plemenitiji je od čelične podloge. Takav sustav prevlaka naziva se dupleks prevlaka [1].

2.2. Boje, premazi i obloge

Boja je pigmentirana tekuća smjesa koja sadrži samo sušiva ulja ili sušiva ulja u kombinaciji sa smolama koje se kombiniraju s kisikom i stvaraju čvrsti, zaštitni, ljepljivi film nakon nanošenja u tankom sloju.

Premaz je bilo koji materijal sastavljen uglavnom od sintetičkih smola ili anorganskih silikatnih polimera koji nakon nanošenja stvara neprekinuti film na površini i otporan je na korozivno okruženje.

Obloga je u osnovi sloj materijala koji se nanosi na unutarnju površinu plovila ili cjevovoda i spremnika, konstruiran da zadrži tekućine [5].

2.3. Sustavi zaštite premazima

Sustav premaza obuhvaća [6]:

- temeljni premaz
- međusloj
- završni premaz.

Međusloj karakterizira visoka otpornost prema kemikalijama i okolišu, pruža zaštitu inertnim pigmentima te je u sastavu visok omjer pigment/vezivo. Također osigurava potrebnu debljinu premaza.

Završni premaz pruža zaštitu inertnim pigmentima koji su ujedno i dekorativni, dok je u njihovu sastavu niski omjer pigment/vezivo. Predstavlja primarnu barijeru prema okolišu.

2.3.1. Temeljni premazi

Temeljni premaz je najvažnija komponenta sustava premaza jer se nadalje svi slojevi nanose na njega. Mogu stajati samostalno na podlozi poprilično dugo vremena prije sljedećeg premaza bez opasnosti da će doći do pojave korozije. Postoje inhibitori, nepropusni i katodni, a biraju se prema zahtjevima okoliša. Funkcije temeljnog premaza su sljedeće [1]:

- Mora biti čvrsto vezan za podlogu.
- Mora biti otporan na korozivno okruženje i suzbijati koroziju.
- Mora osigurati dobro prianjanje na srednji sloj ili završni sloj.

2.3.1.1. Inhibitorski temeljni premazi

Inhibitorski temeljni premazi sadrže pigmente koji reagiraju s apsorbiranom vlagom iz premaza i stvaraju pasivnu zaštitu na površini metala. Primjeri takvih pigmenata su kromatne soli i crveno olovo, no zbog štetnosti na zdravlje više se ne upotrebljavaju [7].

2.3.1.2. Nepropusni temeljni premaz

Ovaj tip temelja se koristi u nepropusnim sustavima premaza te čini premaz mnogo nepropusnijim za prolazak CO₂, kisika, zraka, iona i elektrona. Uobičajene prevlake tankog filma ne mogu spriječiti prodiranje kisika i vode. Pigmenti su uglavnom metalne soli, kromati cinka, olova i stroncija [1].

2.3.1.3. Katodni temeljni premaz

Najbolji primjer ovakvog temelja jest onaj koji sadrži cink. Kako je cink reaktivniji od čelika, ponaša se kao žrtvena anoda i štiti čelik od korozije kod prodora elektrolita. Iskustvo je pokazalo da temeljni premaz „cink – rich“ može udvostručiti trajanje zaštite u kombinaciji s epoksidnim završnim slojem [1].

Prethodno opisane vrste temelja čine osnovu ovih triju važnih sustava premaza:

- (a) nepropusni sustav premaza za opremu koja zahtijeva uranjanje,
- (b) inhibitorski sustav za primjenu u morskoj atmosferi i
- (c) katodno zaštitni sustav za jaka korozivna okruženja.

Sustav premaza prikazan je na slici 2.1.



Slika 2.1. Sustav premaza [6]

2.4. Komponente premaza

Osnovne komponente svakog premaznog sredstva su vezivo, pigmenti, otapalo, aditivi i punila.

Vezivo

Veziva vežu sve komponente unutar premaza te stvaraju homogenu smjesu. Vezivo također veže cjelokupni premaz za podlogu te nakon sušenja stvaraju tvrdi zaštitni film. Fizička i kemijska svojstva premaza određuju se upravo vezivima. Dijelimo ih prema načinu sušenja, tj. stvaranju filma. Općenito o sušenju premaza će biti više riječi u nastavku [8].

Pigment

Pigment ne samo da daje ugodnu boju, već štiti vezivo od štetnog utjecaja ultraljubičastog zračenja na prevlaku zbog velikog indeksa loma. Mogu povećati kemijsku i toplinsku postojanost te poboljšati mehanička svojstva. Najčešće su anorganskog porijekla i praškaste strukture [8].

Otapalo

Otapalo ili razrjeđivač je hlapljiva organska tvar (najčešće aromatski i alifatski ugljikovodici: ksilen, toluen, benzin te jeftini alkoholi ili derivati ugljikovodika s kisikom) važna za postizanje

zahtijevane viskoznosti kako bi se premaz mogao nanijeti na površinu. U kontaktu s otapalom vezivo se otapa, no bez kemijskih promjena. Nakon nanošenja premaza oni hlape, ostavljajući suhi film [8].

Aditivi

Koriste se za modificiranje svojstava premaza, poput smanjenja vremena sušenja i poboljšanja željenih svojstava (kao npr. pjenjenje, klizavost, loše razlijevanje, sedimentacija itd.). Jedan od primjera je plastifikator koji konačni, suhi film čini fleksibilnim [8].

Punila

Punila su bijele ili slabo obojene anorganske tvari netopive u primijenjenom mediju. U premaze se kao i pigmenti dodaju zbog poboljšanja mehaničkih svojstava, mazivosti i svojstava tečenja, radi povišenja i sniženja sjaja te zbog poboljšanja svojstava barijere filma, odnosno zbog otpornosti filma prema difuziji vode ili agresivnih plinova. Primjeri: talk, kineska glina, silicijev dioksid i bariti [8].

Postoji nekoliko načina razvrstavanja veziva (smola). Jedna od takvih klasifikacija je dana u nastavku [1]:

- (a) vrste ulja za sušenje, poput alkidnih
- (b) epoksid, poliuretan (dvokomponentni)
- (c) vinil i klorirani polietilen (jednokomponentni)
- (d) bitumenske prevlake
- (e) lakovi.

2.4.1. Epoksidni premazi

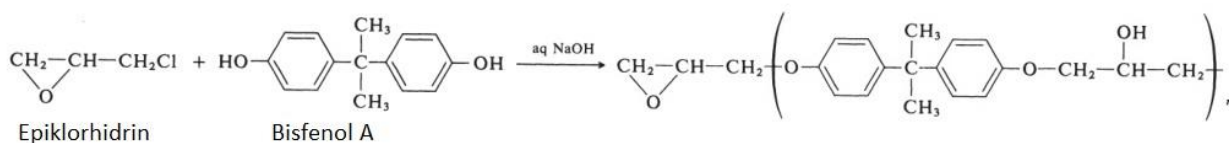
Dostupni su brojni premazi na bazi epoksida, poput katalizirajućih (amin ili poliamid), zatim sušivih na zraku (epoksidni esteri), epoksidni ko-polimeri (katran, fenolni, aminski ili poliamidni spojevi), visokotemperaturno sušeni (epoksi-fenolni) i debeloslojni premazi na bazi epoksida. Određena skupina epoksidnih smola koristi se u izradi nekih od najjačih ljepila koja se trenutno koriste. Jednokomponentni epoksidi su epoksidne esterske boje koje stvrđavaju u doticaju s kisikom (procesom oksidacije).

Općenito pružaju dobro prijanjanje na površinu, kemijsku postojanost i dobra fizička svojstva. Odlična su zaštita u korozivskim sredinama te se zbog toga učestalo upotrebljavaju u rafinerijama, na naftnim platformama, mostovima, kemijskim postrojenjima itd.

Jedan od novijih razreda epoksida koji su se pojavili posljednjih godina su epoksidni mastici

koji sadrže manji udio otapala. Potrebna im je manja priprema površine, mogu se stvrdnuti na temperaturama do $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, te tvore vrlo homogene prevlake.

Epoksidne smole kombiniraju se kemijski s uljima za sušenje kako bi nastali epoksi esteri. Epoksidne smole nastaju reakcijom između difenilolpropana (bisfenol A) i epiklorohidrina (DPP + ECH). Na oba kraja lanca nalazi se epoksidna skupina $\text{H}_2\text{C} - \text{O} - \text{CH}_2$. Amini ili poliamidi koriste se kao umreživači za epoksidne smole kako bi se izazvalo umrežavanje molekula. Njihovim spajanjem dolazi do stvaranja kemijske veze, pri čemu se povećava molekulska masa premaza i ovisno o odabranom umreživaču, utječe se na njegova svojstva [1].



Slika 2.2. Kemijska reakcija nastanka Bisfenol A epoksidne smole [9]

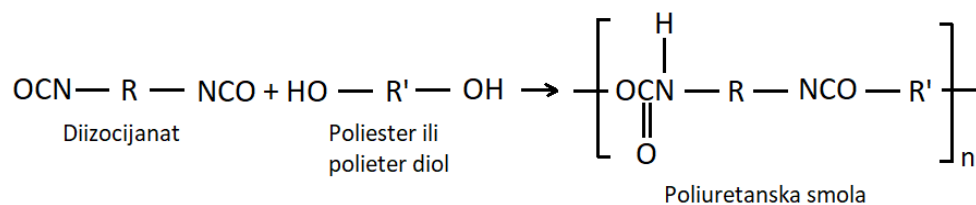
2.4.2. Poliuretanski premazi

Pojam poliuretani označava klasu polimera koja sadrži skupinu:
$$-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}$$

Poliuretanski premaz može zaštititi osnovni materijal od korozije, vremenskih utjecaja, abrazije i drugih procesa koji bi s vremenom razgradili materijal. Poliuretanska prevlaka može biti sjajna ili mat te neprozirna ili prozirna. Prema fizikalnim svojstvima može biti vrlo tvrda i čvrsta, pružajući iznimnu otpornost na habanje. S druge strane postoje mekše i žilavije, tako da se osnovni materijal može rastezati bez uništavanja premaza. Poliuretanski premazi nisu zapaljivi, pa se mogu koristiti i u okruženjima gdje dolazi do izgaranja. Sami po sebi nisu otporni na ultraljubičasto zračenje. Imaju dobru sposobnost prijanjanja na širok raspon materijala, jednostavno se nanose te nemaju stroge zahtjeve na određenu temperaturu.

Premazi na osnovi poliuretana mogu biti jednokomponentni i dvokomponentni. Jednokomponentni otvrdnjavaju nakon izlaganja vlazi u zraku [1, 10].

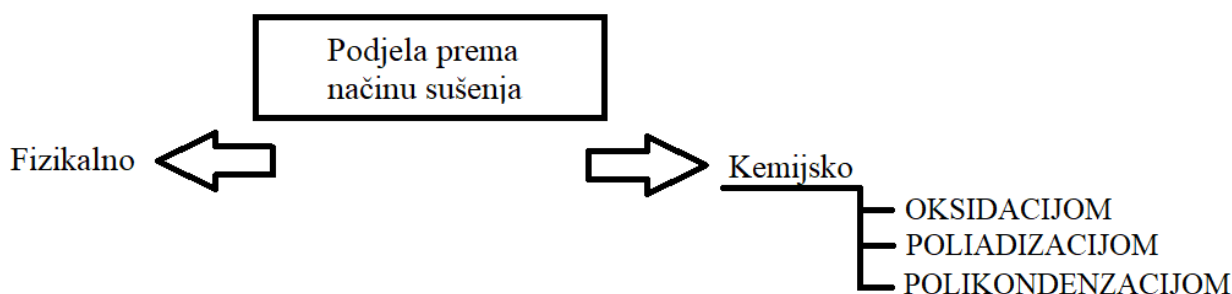
Na slici 2.3. prikazana je kemijska reakcija nastanka poliuretanske smole.



Slika 2.3. Kemijska reakcija nastanka poliuretanske smole [9]

2.5. Podjela premaza prema načinu sušenja

Boje i premazi dijele se u dvije kategorije prema načinu sušenja (slika 2.4.). Prvi je kemijski kod kojeg se događa reakcija oksidacije, polimerizacije (poliadizacije) ili polikondenzacije, a drugi fizikalni, pri kojem se boja suši isparavanjem otapala. Prva kategorija uključuje alkide, epoksi, estere, poliesterne, uretane, silikone i druge smole. Pri sušenju dvokomponentnih premaza, prvo dolazi do fizikalnog sušenja te zatim slijedi kemijsko, odnosno kemijska reakcija veziva i umreživača pri čemu nastaje film otporan na otapala iz premaza.



Slika 2.4. Mehanizmi sušenja premaza [11]

2.5.1. Fizikalno sušenje

Prilikom fizikalnog sušenja odvijaju se tri faze. U prvoj se fazi događa brzo isparavanje otapala s površine. Posljedica toga je povećanje koncentracije polimera, a u skladu s tim smanjenje aktivne površine isparavanja. Zatim slijedi druga faza prilikom koje se isparavanje otapala događa difuzijom kroz slojeve koncentrirane polimerne otopine. To rezultira daljnjim povećanjem koncentracije polimera, iz čega slijedi potpuna nepokretnost prisutnih makromolekula. U trećem stupnju difuzijom nestaju posljednji tragovi prisutnih otapala u filmu i konačno se stvara polimer. Kod ovakve vrste sušenja od posebne je važnosti izbor otapala.

Fizikalnim načinom suše se visokomolekularni termoplastični polimeri: nitroceluloza, termoplastične akrilne smole, vinilne smole, klorkaučuk i bitumeni. Polimeri koji se suše fizikalno su linearni po svojoj strukturi, dok premazi u čijem su sustavu nazivaju se nepromjenjivi premazi. Vraćaju se u tekuću fazu ukoliko se na njih djeluje otapalima (organska i voda) [11].

2.5.2. Oksidacijsko sušenje

Oksidacijsko sušenje, tj. stvaranje filma temelji se na reakciji atmosferskog kisika s uljem pri čemu dolazi do stvaranja peroksida koji se raspadaju u radikale, a oni pokreću polimerizaciju veziva. Zbog predugog trajanja reakcije kod ove vrste sušenja uvijek su uključeni katalizatori-sušila koji ubrzavaju stvaranje filma na način da kataliziraju stvaranje i raspad peroksida [11].

2.5.3. Dvokomponentno kemijsko sušenje

Kod ovakvog sušenja radi se o bojama koje se sastoje od osnove (baze) i sredstva za otvrdnjavanje (umreživač ili otvrdnjivač). Njihovim miješanjem dolazi do kemijske reakcije pri kojoj se stvara film. Navedene komponente se miješaju neposredno prije nanošenja. Vrijeme tokom kojega je premaz ovakvog tipa upotrebljiv nakon miješanja naziva se radno vrijeme (eng. pot life). Primjer ovakvog sušenja su epoksidi, epoksi – vinili, epoksi – akrili, PUR akrilne smole, PUR epoksi smole, PUR polieteri itd. [11].

2.5.4. Druge polimerizirajuće reakcije

Film nastaje za vrijeme reakcije veziva i vlage u zraku (jednokomponentni poliuretan i etil cinksilikat), zatim s ugljičnim dioksidom iz zraka (alkalni cinksilikat) ili polimerizacijom uz povišenu temperaturu od 200 °C u trajanju od nekoliko sati (silikon) [11].

3. TEHNOLOGIJE SUŠENJA

Sušenje obično opisuje postupak toplinskog uklanjanja hlapljivih tvari (vlage) da bi se dobio čvrsti proizvod. Ono je jedan od najčešćih industrijskih postupaka i energetski među najvećim potrošačima.

Kada se mokra krutina podvrgne termičkom sušenju, istovremeno se događaju dva procesa:

1. Prijenos energije (uglavnom kao toplina) iz okolnog okoliša radi isparavanja površinske vlage;
2. Prijenos unutarnje vlage na površinu krutine i njezino naknadno isparavanje zbog postupka 1.

Brzina kojom se postiže sušenje određena je brzinom kojom se odvijaju ova dva postupka. Prijenos energije kao topline iz okolnog okoliša na mokru krutinu može se dogoditi kao rezultat konvekcije, vodljivosti ili zračenja, a u nekim slučajevima i kao rezultat kombinacije ovih učinaka.

Mehanizam sušenja premaza je uvijek isti, kao što je već rečeno, sastoji se od fizikalnog i kemijskog sušenja, međutim različitim tehnologijama sušenja možemo utjecati na brzinu procesa. To je moguće na sljedeće načine [12]:

- konvekcijom, odnosno sušenje prijenosom toplog zraka
- radijacijom (infracrvenim valovima, ultraljubičastim valovima, mikrovalovima itd.).

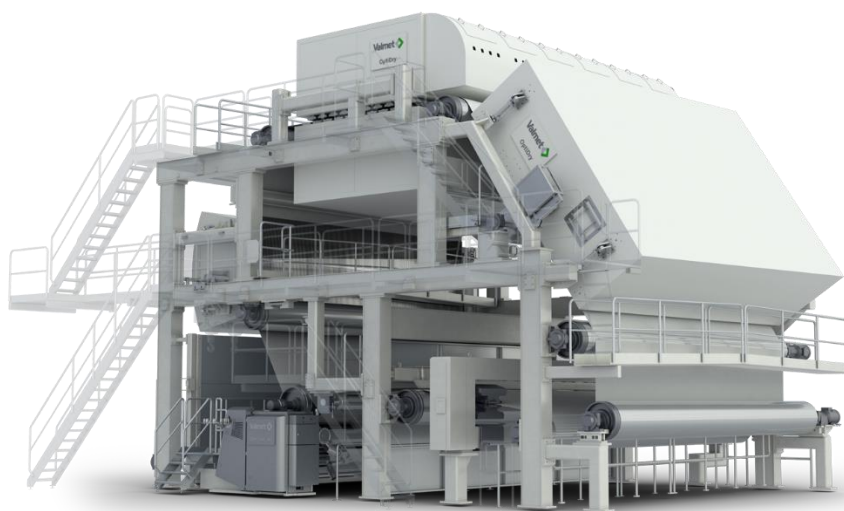
3.1. Sušenje konvekcijom

Konvekcija s vrućim ili toplim zrakom najčešće se koristi u sušenju. Najprije se zagrijava zrak te se toplina prenosi na mokri sloj usmjeravanjem vrućeg zraka na premaz. Vrući zrak osim što dovodi toplinu na premaz, također i odvodi otapalo koje u tom trenutku isparava. Ovakvim načinom zagrijava se samo površinski sloj premaza, dakle sušenje se odvija izvana prema unutra. Vrijeme procesa moguće je skratiti isključivo povišenjem temperature.

Prednost ovakvog načina sušenja jest što je za razliku od sušenja radijacijom moguće doprijeti do svih dijelova, dok je kod radijacije moguće samo do mjesta koja su u radijusu emitera [12]. Na slici 3.1. shematski je prikaz sušenja konvekcijom, dok slika 3.2. prikazuje primjer komore za sušenje.



Slika 3.1. Prikaz sušenja konvekcijom [12]



Slika 3.2. Komora za sušenje konvekcijom [16]

3.2. Sušenje infracrvenim zračenjem

Jedna od sve popularnijih, ali još uvijek ne i uobičajenih metoda opskrbe proizvoda toplinom za sušenje je infracrveno (IC) zračenje.

3.2.1. Osnove o IC-u

Infracrveno zračenje (IC) jest elektromagnetsko zračenje, emitiraju ga sva tijela iznad temperature - 273 °C. Za prijenos elektromagnetskog zračenja nije potreban medij za njegovo širenje. Spektar valnih duljina zračenja ovisi o prirodi i temperaturi izvora topline. Svako tijelo emitira zračenje zbog svoje temperature, koja se naziva „toplinsko zračenje“ jer generira toplinu. Raspon valnih duljina toplinskog zračenja iznosi 0,1–100 mm unutar spektra. IC

zračenje spada u ovu kategoriju i uobičajeno se klasificira kao: blisko IC (0,75–3,00 mm), srednje IC (3,00–25 mm) i daleko IC (25–100 mm). Toplinsko zračenje koje pada na tijelo može se apsorbirati i pretvoriti u toplinu, odbiti od površine ili prenijeti kroz materijal što opisuje sljedeći izraz: $\rho + \alpha + \tau = 1$, gdje je ρ reflektivnost, α apsorpcija te τ transmisija.

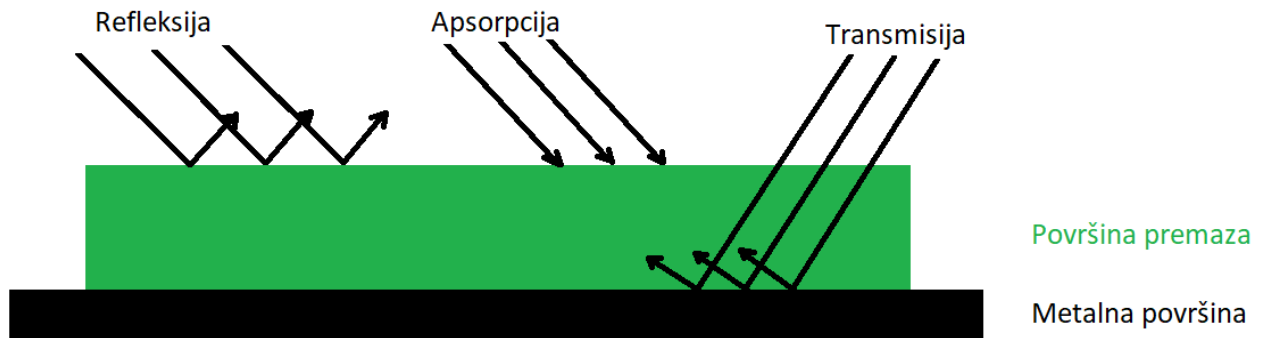
Dizajniranje i modeliranje bilo kojeg postupka uvijek zahtijeva detaljno poznavanje materijala. Konkretno za IC sušenje, ova činjenica je najčešće ključna za postizanje sigurnog i učinkovitog postupka, jer se radijacijska svojstva grijalice i sušenog materijala moraju slagati kako bi se postigli najučinkovitiji rezultati.

Emisija, apsorpcija, refleksija i transmisija ključna su svojstva zračenja. Relativne veličine α , ρ i τ ovise ne samo o materijalu, njegovoj debljini i površinskoj obradi, već i o valnoj duljini zračenja. Ipak, emisija elektromagnetskih valova svojstvo je isključivo materijala.

Materijal koji se suši IC-om zahtijeva malu reflektivnost kako bi se minimalizirala snaga potrebna za njegovo zagrijavanje, a ovisno o specifičnom postupku sušenja, zahtijeva visoku ili srednju apsorpciju. Pri sušenju boja ili premaza obično je bolja visoko upijajuća moć materijala (apsorpcija), ali kod sušenja gustih, vlažnih materijala, poželjno je koristiti materijal visoke propusnosti kako bi se izbjeglo izuzetno intenzivno zagrijavanje i toplinsko oštećenje površine. Važno je istaknuti da ako je apsorptivnost materijala niska, njegova transmisija je velika i obrnuto.

Kako sušenje traje, materijal koji se suši mijenja prvobitna svojstava zračenja, povećavajući svoju reflektivnost i posljedično smanjujući svoju apsorpciju pri niskom sadržaju vode. Tada je moguće adekvatno promijeniti temperaturu emitera kako bi se poboljšala apsorpcija zračenja tijekom sušenja. Također, što je veća debljina filma transmisija se smanjuje, a apsorpcija povećava.

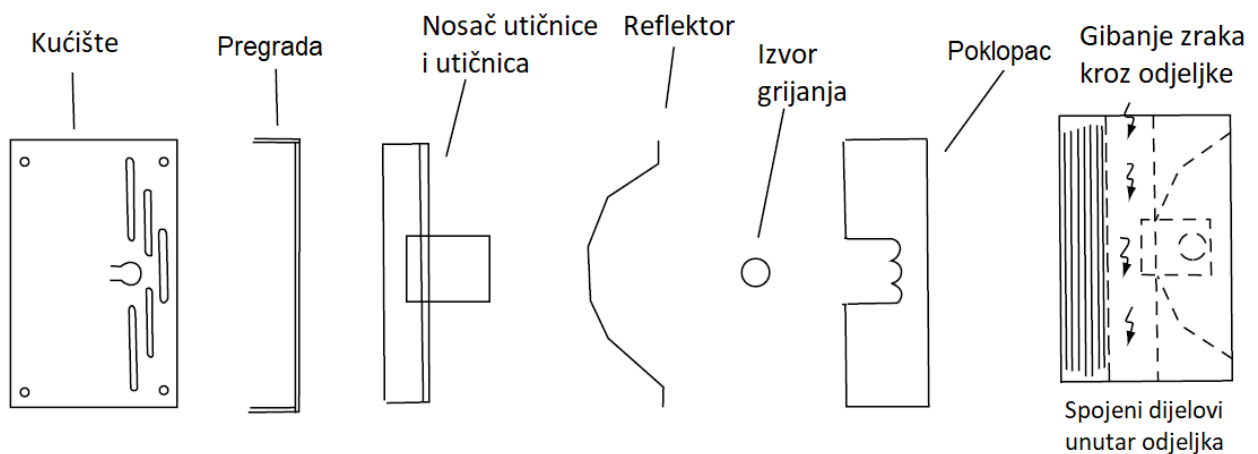
Na slici 3.3. je pojednostavljeno prikazano kako se odvija sušenje uz pomoć IC zračenja. Jedan dio zraka će se reflektirati od površine premaza, najveći dio će premaz apsorbirati, a ostalo će transmitirati do površine metala i time zagrijati metal. Za razliku od sušenja konvekcijom ovdje je vidljivo da će se sušenje odvijati u dva smjera, tj. izvana prema unutra i iznutra prema van. Također zagrijana metalna površina omogućit će bolju adheziju premaza zbog manje viskoznosti [12].



Slika 3.3. Prikaz sušenja pomoću IC-a [12]

3.2.2. Uređaj

IC uređaji se u osnovi sastoje od izvora topline (koji se naziva grijalica ili emiter), reflektora, utičnice, električnih priključaka i kućišta u kojemu su spremljeni svi dijelovi (slika 3.4. prikazuje odvojeno dijelove dok je na slici 3.5. prikazana lampa, odnosno emiter).



Slika 3.4. Dijelovi IC uređaja [12]



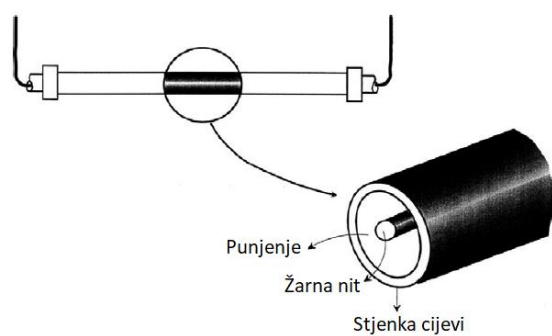
Slika 3.5. IC lampa [19]

Glavna komponenta je emiter koji se, ovisno o načinu grijanja, može klasificirati kao električno grijani i plinski emiter [12].

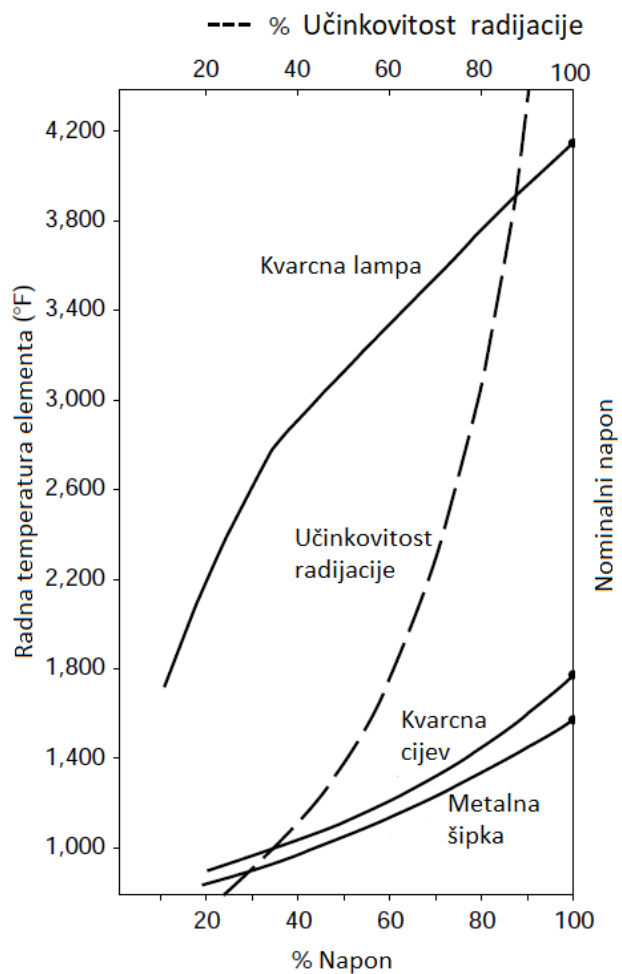
1. Električno grijani

IC zračenje se dobiva propuštanjem električne struje kroz otpor koji povisuje njegovu temperaturu. Najčešći oblici su od: metalne šipke, kvarcne cijevi i kvarcne lampe. Tipični presjek emitera cijevi skiciran je na slici 3.6. Jedna od najvažnijih karakteristika takvih emitera je učinkovitost zračenja, koja se može definirati kao postotak izlazne radijacije iz izvora topline u odnosu na ulaznu energiju.

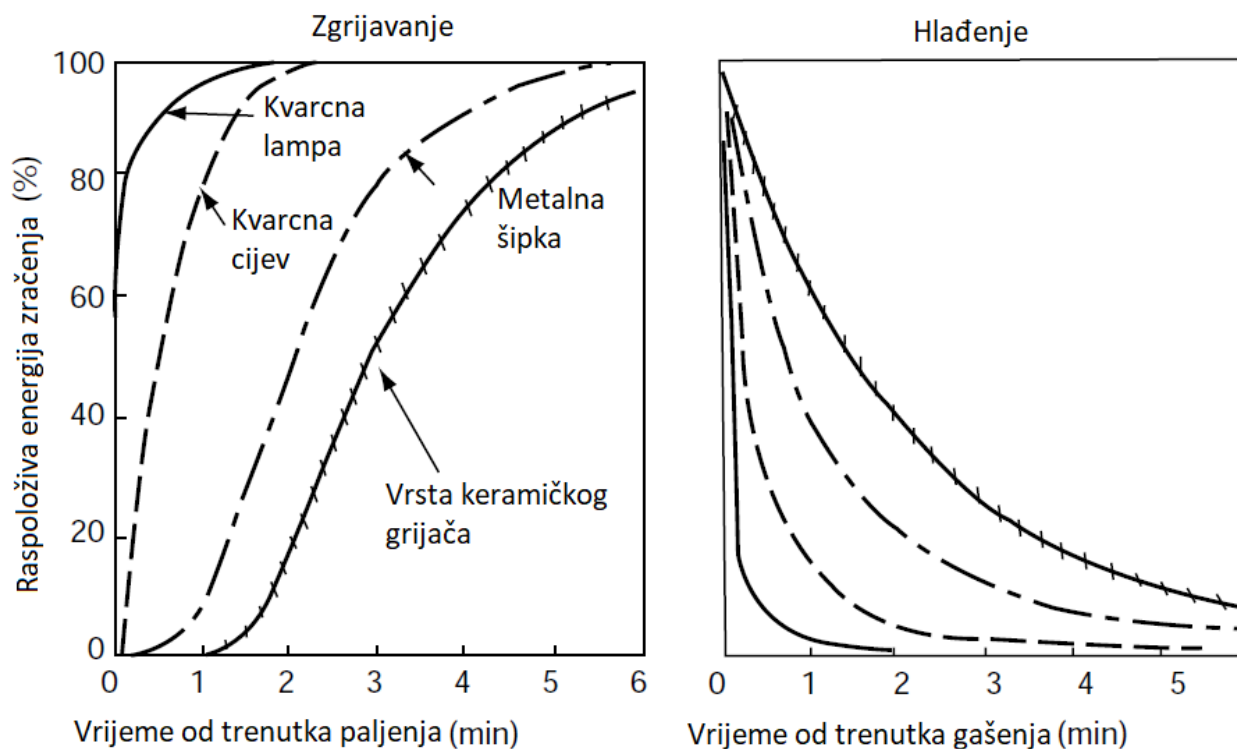
Slika 3.7. prikazuje odnos između napona i temperature emitera zajedno s krivuljom učinkovitosti, a na slici 3.8. je grafički prikaz brzine odziva zagrijavanja i hlađenja najčešće korištenih emitera, što može biti važan kriterij pri odabiru odgovarajućeg izvora.



Slika 3.6. Presjek emitera cijevi [12]



Slika 3.7. Učinkovitost zračenja i odnos između napona i temperature različitih emitera [12]

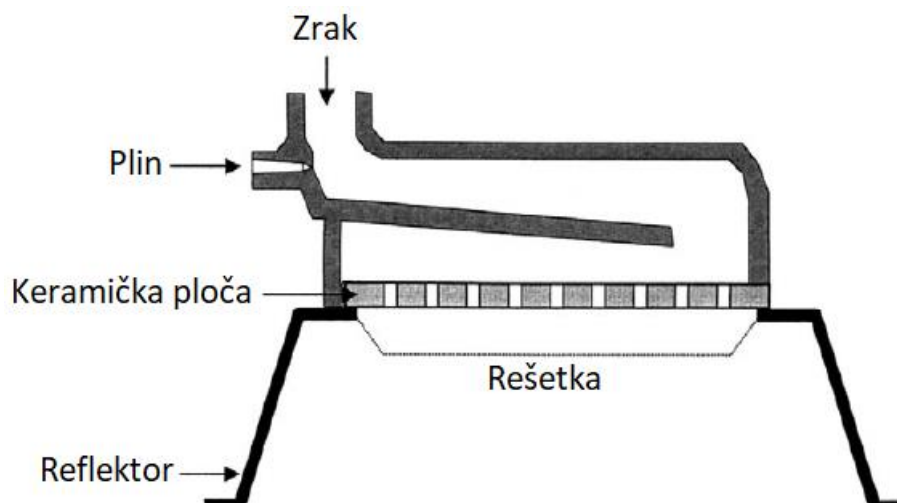


Slika 3.8. Grafički prikaz brzine odziva zagrijavanja i hlađenja najčešće korištenih emitera [12]

2. Plinski katalitički emiteri

Katalitičko zagrijavanje proizvod je intenzivnih istraživačkih napora za određivanje učinkovitosti katalizatora u promicanju reakcije zapaljivih plinova s kisikom ili zrakom za proizvodnju topline. U ovom slučaju ne postoji plamen koji stvara opasnost, a katalitičku toplinu možemo dobiti iz jeftinog prirodnog plina, butana ili propana.

Radi na način da se pomoću ventilatora iz okoline upuhuje zrak na površinu ploče koja je prethodno zagrijana (električnom energijom). Kad se postigne potrebna temperatura, plin struji kroz jedan ili dva ventila (sigurnosni, regulacijski) i vodi do katalizatora. Prethodno postignuta temperatura dovodi do izgaranja bez plamena, dok zračna potpora daje potrebnu kvalitetu izgaranja. Ono je relativno sporo u usporedbi s tradicionalnim izgaranjem. Zbog sporosti reakcije i niže temperature (do 400 °C) postiže se potpuno izgaranje bez stvaranja dušikovih oksida (NO_x). Stoga je i utjecaj na okoliš veoma mali. Valne duljine ovakvih emitera su od 3,6 do 6,3 μm [13]. Na slici 3.9. prikazana je pojednostavljena skica.



Slika 3.9. Skica plinskog emitera [12]

3.2.3. Primjena IC-a

Najčešća trenutna primjena IC sušenja jest za sušenje i umrežavanje premaza, za reguliranje vlage tokom sušenja papira i kartona, zatim za sušenje ljepila, tinte, tekstila itd. Iznimno je važno u industrijama koje zahtijevaju sve veće ubrzanje proizvodnog procesa. Klasičan takav primjer je automobilska industrija (slika 3.10.). S druge strane, manje je uobičajeno, no svejedno se sve više primjenjuje na druge proizvode poput prehrambenih proizvoda, drva ili pijeska.



Slika 3.10. Primjena IC-a u automobilskoj industriji [21]

3.2.4. Prednosti i nedostaci u odnosu na sušenje konvekcijom

Upotreba infracrvenog (IC) sušenja može smanjiti ozbiljne nedostatke nastale tokom sušenja sloja. Njegove glavne prednosti u odnosu na sušenje konvekcijom su sljedeće [17]:

- + do 60% manje energije od uobičajenih sustava sušenja
- + ušteda vremena i prostora (proces do 80% brži)
- + bolja adhezija između premaza i metala
- + brže pokretanje i brže gašenje
- + potpuno kontinuirani postupak
- + pažljiv tretman materijala
- + nema razdvajanja proizvoda s različitim masenim gustoćama
- + visoka efikasnost
- + jednostavno rukovanje i instalacija
- + ekološki prihvatljiviji.

S druge strane postoje i određeni nedostaci, a to su:

- suše se samo dijelovi koji su u radijusu lampe, dok kod sušenja konvekcijom to nije slučaj
- nisu pogodni za složene oblike i teško pristupačna mjesta budući da valovi putuju ravnim linijama
- relativno visoki troškovi ulaganja
- relativno visoki troškovi održavanja
- nije primjenjivo za sušenje premaza visokog sjaja.

3.2.5. IC sušenje iz ekonomskog, energetskog i ekološkog aspekta

Kapitalni troškovi po instaliranom kilovatu ovisno o različitim načinima grijanja prikazani su u tablici 3.1. Konkretno za IC sušenje, emiteri su općenito glavni trošak unutar sustava.

Tablica 3.1. također prikazuje približni odnos između troškova različitih vrsta emitera. Zamjena elemenata emitera glavna je stavka održavanja.

Brojke u ovoj tablici treba uzeti kao smjernice, a ne kao precizne. S promjenama u tehnologiji, ove će se brojke vjerojatno mijenjati s vremenom. Prikazani troškovi su za Quebec 1992. godine.

Tablica 3.1. Kapitalni troškovi za različite načine grijanja i vrste [12]

| Način grijanja | Kapitalni troškovi (\$/kW) | Kapitalni troškovi (jednaka osnova) \$/kW, odnosi se na najveće |
|-------------------|----------------------------|---|
| Konvekcija | 300 | - |
| Radio frekvencija | 2000 | - |
| IC | 500 | - |
| Električna lampa | - | 0,49 |
| Šipka s el. niti | - | 1,00 |
| Plinski emiter | - | 0,93 |

Vidljivo je da su kapitalni troškovi za infracrveno sušenje nešto veći nego za konvekcijsko. Promatra li se isključivo IC tehnologija, odnosno cijene različitih IC emitera, može se zaključiti da su troškovi za električnu lampu najniži.

U tablici 3.2. prikazana je okvirna analiza potrošnje energije za IC sušenje, zatim sušenje konvekcijom i atmosfersko sušenje.

Tablica 3.2. Analiza potrošnje za IC, konvekcijsko i atmosfersko sušenje

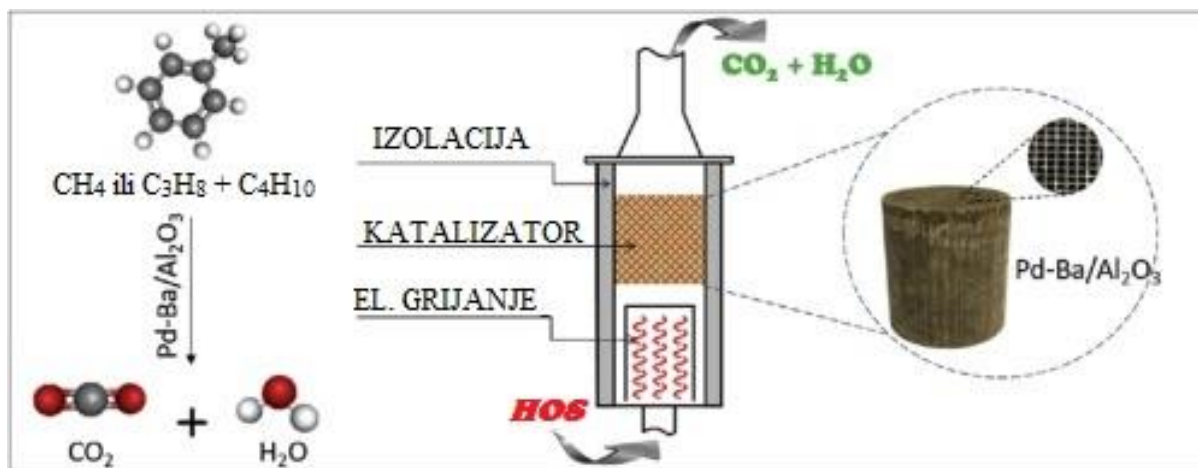
| | Konvekcija | IC sušara | Atm. Sušenje |
|---------------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------------|
| Temperatura | 80 °C | 80 °C | 20 °C |
| Vanjski uvjeti | 10 °C | 10 °C | 10 °C |
| Dimenzije | 12 x 7 x 7 m | 15 emitera, 60 x 60 cm | 12 x 7 x 7 m |
| Potrebno vrijeme sušenja | 2K epoksid – 2h | 2K epoksid – 30 min | 2K epoksid – 10 h |
| | 2K poliuretan – 4h | 2K poliuretan – 30 min | 2K poliuretan – 24 h |
| Gorivo | Prirodni plin | UNP; el. energija | Prirodni plin |
| Potrošnja | 453 m ³ plina | 7,4 kg; 96 kW | 60,96 m ³ plina |
| Vrijeme, uk. | 12 h | 70 min | 34 h |
| Cijena | 1812 kn | 55,10 + 240 = 295,10 kn | 322,64 kn |

Za primjer konvekcijskog sušenja uzeta je kabina koja je istovremeno lakirnica i sušara. Za proračun takve kabine u obzir je uzeto njeno zagrijavanje na 20 °C, držanje na toj temperaturi za vrijeme aplikacije boje, zatim grijanje i držanje na 80 °C u trajanju sušenja te ponovno hlađenje i grijanje (zbog aplikacije 2 sloja).

Prilikom atmosferskog sušenja u proračunu je uzeto zagrijavanje te držanje na temperaturi od 20 °C u trajanju od 34 h. Cijena prirodnog plina s PDV-om je cca 4 kn/m³, dok je cijena UNP-a 7,44 kn/kg. Kao pretpostavka je uzeto da je okvirni gubitak prostorije 40 W/m³.

Izračunom je dobiveno da je IC sušenje daleko najisplativiji način sušenja zbog puno manjeg utroška energije, a posljedično je i cjenovno prihvatljivije. Važno je napomenuti da atmosfersko sušenje ne stvara nikakve gubitke ako su vanjski uvjeti zadovoljavajući, međutim evidentno je da vremenski zahtjeva mnogo duže sušenje što u proizvodnji predstavlja trošak.

U ekološkom pogledu, velik napredak je postignut upotrebom plinskih katalitičkih IC emitera. Svi premazi, osim premaza s volumenom suhe tvari većim od 98%, sadrže hlapljive organske spojeve (HOS). HOS je svaki organski spoj čija je početna točka vrelišta niža ili jednaka 250 °C izmjerena pri standardnom tlaku od 101,3 kPa [14]. Takvi spojevi sa svojstvima hlapljivosti, toksičnosti i difuznosti predstavljaju ozbiljnu prijetnju zdravlju ljudi i okolišu, stoga su njihove emisije strogo zakonski regulirane. Postoje različiti načini smanjenja emisija, a jedni od njih su upotreba boja s manjim udjelom HOS-a te upotrebom plinskih katalitičkih IC emitera. Prilikom IC sušenja s takvim emiterima, otapala ne isparavaju u atmosferu već dolazi do katalitičke oksidacije, tj. hlapljivi organski spojevi sagorijevaju uz prisustvo kisika i djelovanje katalizatora te nastaju ugljični dioksid i voda [15]. Kemijska reakcija prikazana je na slici 3.11.



Slika 3.11. Katalitička oksidacija [15]

Iz navedenih saznanja, zaključno se može reći da su IC emiteri najpogodniji oblik sušenja premaza u ekološkom smislu.

4. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA (EIS)

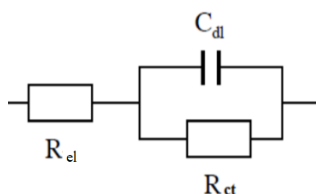
Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je elektrokemijsko ispitivanje zasnovano na odzivu elektrode na izmjenične naponske ili strujne signale male amplitude i različitih frekvencija [18].

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija vrlo je pogodna za proučavanje boja i premaza koji se koriste za sprečavanje korozije. Postoje čak i ISO norme razvijene za takva ispitivanja i tehničke napomene proizvođača opreme.

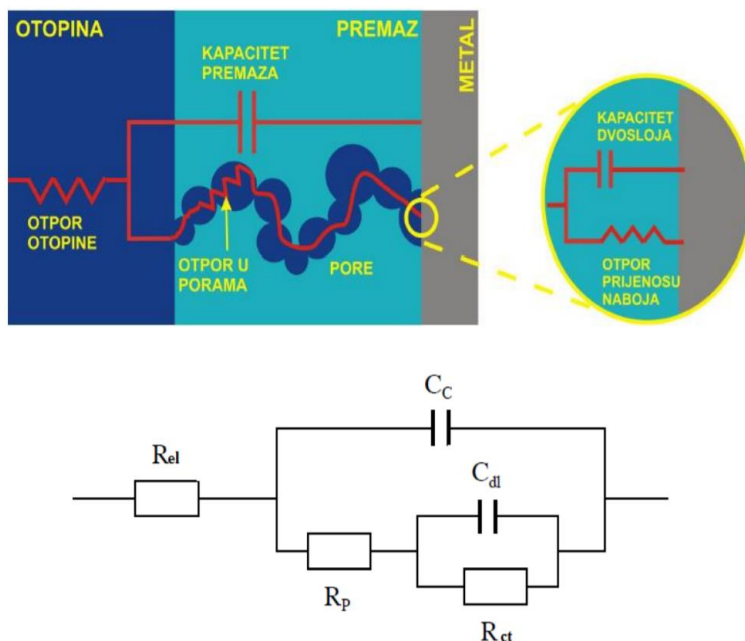
Vrijednosti impedancije elektrokemijske ćelije određuju se primjenom sinusnog napona na različitim fiksnim frekvencijama i mjerenjem trenutnog odziva. Impedancija se izračunava prema veličini struje i faznom odzivu struje s obzirom na primijenjeni potencijal u elektrokemijskoj ćeliji. Tipično su EIS mjerenja prikazana Bode ili Nyquistovim dijagramima. Nakon prikupljanja EIS podataka odabire se model kruga koji predstavlja impedanciju premaza te pruža najbolje prilagođavanje eksperimentalnim podacima. Nakon odabira odgovarajućeg modela, odnosno strujnog kruga, moguće je izvući vrijednosti za parametre modela, kao što su otpor i kapacitet. EIS pruža uvid u to kako parametri premaza mijenjaju elektrokemijska svojstva kako se premaz s vremenom razgrađuje dajući uvid u razinu i vrstu degradacije koja se događa.

Pri ispitivanju zaštitnih svojstava premazanih metalnih površina istovremeno se mjere dvije pojave: (1) propadanje organskog premaza zbog izloženosti elektrolitu i (2) stupnjeviti razvoj korozije metalne podloge ispod premaza [19].

Randlesov strujni krug tumači jednostavnu elektrokemijsku ćeliju, međufaznu granicu metal/elektrolit te je načinjen od polarizacijskog otpora odnosno otpora prijenosu naboja (R_p) koji je paralelno povezan s kapacitetom dvosloja (C_{dl}) na koji je serijski spojen nekompensirani otpor elektrolita (R_Ω), a koristi se za opisivanje novog premaza. Na slici 4.1. prikazan je Randlesov strujni krug, a na slici 4.2. istovjetni strujni krug koji se najčešće koristi za ispitivanje svojstava poroznih organskih premaza na metalnoj površini [23].



Slika 4.1. Randlesov ekvivalentni električni krug



Slika 4.2. Shematski prikaz strujnog kruga za organski premaz na metalnoj površini [23]

Strujni krug prikazan na slici 4.6. nešto je složeniji od Randlesove ćelije jer se kapacitet premaza (C_c) i otpor pora (R_p) uvode u ekvivalentni strujni krug. Svi pojedinačni elementi strujnog kruga opisuju određeni “dio” premaza ispitivanog uzorka koji je u dodiru s elektrolitom.

R_{el} (R_s ili R_Ω) predstavlja omski otpor elektrolita između ispitivanog uzorka premaza kao radne elektrode i referentne elektrode. S obzirom da elektrolit iznimno dobro provodi struju, omski otpor je najčešće zanemarivog iznosa. Izračunava se putem sljedećeg izraza [17]:

$$R_{el} = \frac{d}{\gamma \cdot A} \quad (10)$$

C_c je kapacitet kondenzatora, prikazuje premaz kao nevodljivi medij, odnosno predstavlja kapacitet neoštećenog premaza čija je uloga odvajanje dviju vodljivih ploča (metala i elektrolita). Kapacitet kondenzatora definira se izrazom:

$$C_c = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot A}{d} \quad (11)$$

Kapacitet kondenzatora ovisi o svojstvima premaza (permitivnost vakuuma, $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F/cm² i ε je dielektrična konstanta premaza), njegovoj debljini te ispitivanoj površini premaza. Vrijednost kapaciteta se mijenja obrnuto proporcionalno s debljinom premaza, stoga je ona vrlo

niska jer se većina premaza nanosi u više slojeva što povećava njihovu debljinu. Kako voda s vremenom prodire u premaz, on upija i bubri što direktno utječe na vrijednost kapaciteta te daje mogućnost praćenja vodopropusnosti premaza.

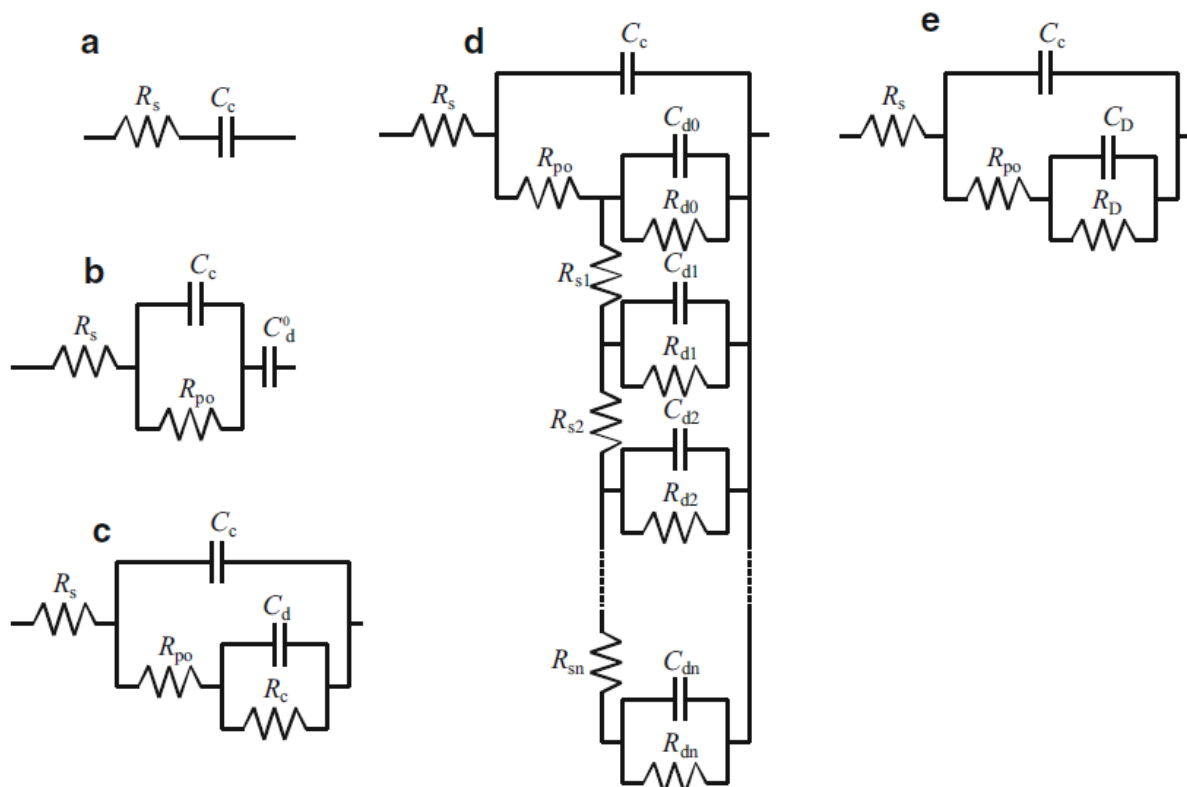
R_p (ili R_{po}), otpor pora ili otpor premaza. Mijenja se tijekom izloženosti premaza korozivnom mediju zbog prodiranja elektrolita u mikropore premaza. Na samom početku otpor je najveći (obično reda veličine $10^{10} \Omega \text{ cm}^2$) te se s vremenom smanjuje. Ali moguće je i da se R_p poveća nakon duže izloženosti premaza elektrolitu uslijed stvaranja korozivnih produkata (hrđa) na metalnoj podlozi i time zatvarajući mikropore premaza.

R_{ct} polarizacijski otpor ili otpor prijenosu naboja je otpor na granici faza metal/elektrolit. Njegova vrijednost ukazuje na stupanj korozije metalne površine ispod premaza, odnosno na njenu brzinu. Na nezaštićenoj metalnoj podlozi bez premaza, stupanj korozije se može utvrditi izravno iz vrijednosti polarizacijskog otpora.

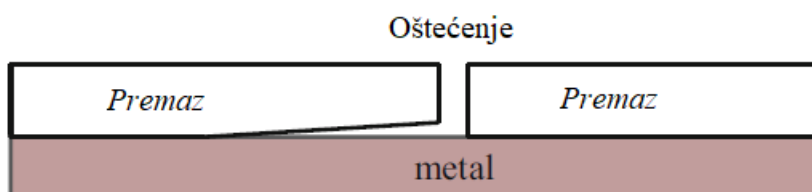
C_{dl} (ili C_d) je kapacitet elektrokemijskog dvosloja. Na granici metal/elektrolit, stavljanjem elektrode u otopinu elektrolita dolazi do razdvajanja naboja zbog kontakta dva vodljiva medija, a to označava elektrokemijski dvosloj. Uvijek je veći od kapaciteta kondenzatora, a ovisi o površini elektrode. Najčešće upućuje na raslojavanje premaza.

Slika 4.3.a predstavlja idealan premaz kao čisti kondenzator. Međutim, stvarni premazi u otopinama rijetko se ponašaju idealno, imaju nedostatke i područja niskog umrežavanja. Električni ekvivalentni krug za takve premaze prikazan je na slici 4.3.b, u kojem je kapacitet premaza spojen paralelno s otporom premaza, R_p , i u seriji s kapacitetom elektrokemijskog dvosloja C_{dl} . Indeks 0 pokazuje da su geometrijske i stvarne površine identične jer premaz dobro prijanja na metalnu površinu. Zbog male dielektrične konstante prevlake, ova je vrijednost mala, približno $0,05 \mu\text{F cm}^{-2}$.

Tijekom daljnjeg izlaganja premaza elektrolitu, korozija počinje ispod pora i može se širiti, ali najčešće je lokalizirana. Tako se stvara kapacitet elektrokemijskog dvosloja. Na slici 4.3.c prikazan je premaz s pojavom korozije u porama. Kad se uništavanje premaza nastavi, otopina može prodrijeti ispod sloja (slika 4.4.). U tom se slučaju impedancija može modelirati kao krug na slici 4.3.d. Kada omski otpor pod filmom R_s postane mali, krug se može pojednostaviti s modelom na slici 4.3.e [19].



Slika 4.3. Električni ekvivalentni krugovi za organske prevlake [19]



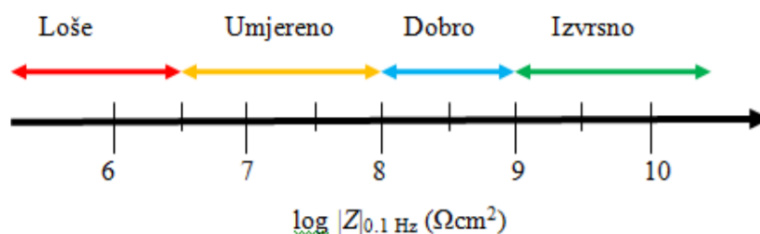
Slika 4.4. Shema premaza s oštećenjem i raslojavanjem pod premazom [19]

Po završetku eksperimenta dobiveni podaci se mogu prikazati u različitim oblicima. Kao što je već spomenuto, najčešći impedancijski prikazi su Nyquistov i Bodeov prikaz.

Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije Z'' u odnosu na realnu komponentu Z' za svaku pobudnu frekvenciju. S druge strane Bodeov prikaz prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije $|Z|$ i faznog kuta φ , o logaritmu frekvencije f .

Kvaliteta zaštitnih premaza procjenjuje se pri frekvenciji 0,1 Hz očitavanjem logaritamske vrijednosti modula impedancije, $\log |Z|$. Na slici 4.5. je prikazana skala pomoću koje se ocjenjuje ranije određena vrijednost otpora iz čega slijedi djelotvornost ispitivanog premaza.

Vrijednosti otpora ispod 6.5 upućuju na to da su zaštitna svojstva premaza loša, zatim vrijednosti između 6.5 i 8 da premaz pruža umjerenu zaštitu, vrijednosti između 8 i 9 znače da je zaštita dobra, te sve iznad 9 predstavlja odličnu zaštitu [19].



Slika 4.5. Skala za ocjenu djelotvornosti zaštitnih premaza [20]

EIS se pokazao vrlo uspješnim u istraživanjima kvalitete organskih premaza, što je dovelo do objavljivanja ISO normi. Alternativne elektrokemijske metode temeljene na mjerenjima struje korozije nisu dovoljno osjetljive, a metode koje se temelje na skidanju premaza za inspekciju korozije, destruktivne su i ne mogu se primijeniti u početnim fazama razgradnje. Međutim, mora se paziti da se mjerenja izvode ispravno i da mjerna oprema može izmjeriti vrlo velike otpore i male kapacitete [23].

5. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj eksperimentalnog dijela rada bio je istražiti mijenjaju li se svojstva premaza promjenom načina sušenja, tj. uspoređivala su se svojstva premaza sušena infracrvenim zračenjem u odnosu na atmosferski sušene premaze.

Prilikom IC sušenja promatralo se kako promjena debljine osnovnog materijala, udaljenost uzoraka od emitera, položaj uzoraka u odnosu na emiter te postignuta temperatura na površini uzoraka utječe na trajanje i kvalitetu sušenja.

Kvaliteta sustava ispitana je u skladu s normom ISO 12944-6:2018.

Rad je podijeljen u dva dijela. Prvi dio odrađen je u tvrtki Končar – Metalne konstrukcije, a drugi u Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Također, jedan dio uzoraka sušenih IC-om je poslan proizvođaču boje koji je proveo vlastito ispitivanje te će njihovi rezultati također biti navedeni i analizirani.

Na svim testiranim uzorcima korišteni su premazi njemačkog proizvođača premaza Ching (Chemische Industrie Erlangen GmbH).

5.1. Priprema površine uzoraka

Priprema površine uzoraka je provedena kako bi se postigla potrebna čistoća i hrapavost za nanošenje premaza. Uzorci su čelične pločice dimenzija 15x10 mm, različitih debljina.

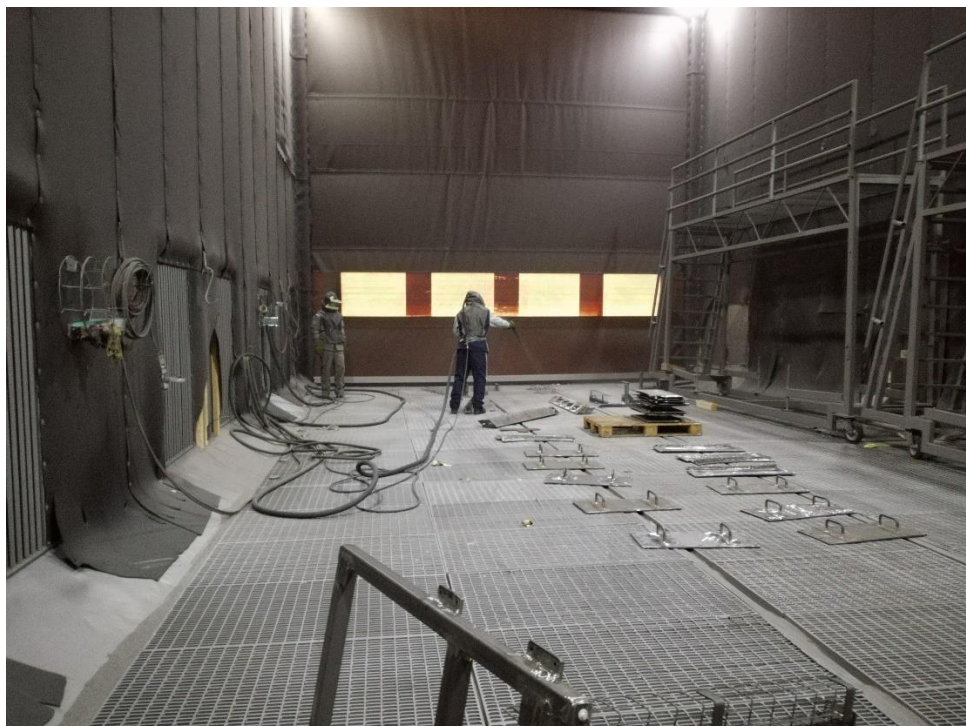
Klasifikacija medija prema standardu ISO 12944-2 je C5, uz zahtijevanu trajnost „High“.

5.1.1. Priprema površine – sačmarenje

Najkvalitetnija priprema čelične površine postiže se sačmarenjem, odnosno čišćenjem mlazom abraziva. Postupak se izvodi pomoću čvrstih čestica abrazivnog sredstva na površinu metala. Izvodi se prema međunarodnom standardu ISO 8501-1. Konkretno za uzorke u ovom istraživanju stupanj pripreme površine bio je Sa 2.5, tj. vrlo temeljito čišćenje mlazom abraziva. Gledano bez povećanja na površini ne smije biti vidljivog ulja, masti ili prljavštine, kao ni okujine, premaza, hrđe i stranih tvari. Slika 5.1. prikazuje halu za sačmarenje u Končar - Metalnim konstrukcijama.

Nakon sačmarenja se uz pomoć standarda (ISO 8501-1; „The rust grade book“) određuje razred čistoće površine.

Za zadane uzorke očitana je čistoća površine Sa 2.5, kategorija lima B (slika 5.2.).



Slika 5.1. Hala za sačmarenje, Končar KMK



Slika 5.2. Određivanje razreda čistoće površine prema normi ISO 8501-1

5.1.2. *Određivanje hrapavosti površine*

Hrapavost površine određena je vizualnom metodom usporednim etalonima, odnosno komparatorom prema normi ISO 8503-1 (slika 5.3.). S obzirom da je sačmarenje provedeno lomljenom sačmom, korišten je „Grit“ komparator. Svaki komparator se sastoji od četiri područja različitih hrapavosti te su na poleđini dane njihove vrijednosti u μm .

Nakon vizualne procjene utvrđen je srednji stupanj hrapavosti (*medium*, „M“), što odgovara srednjoj visini neravnina (R_z) od $60 \mu\text{m}$ s tolerancijom $10 \mu\text{m}$.

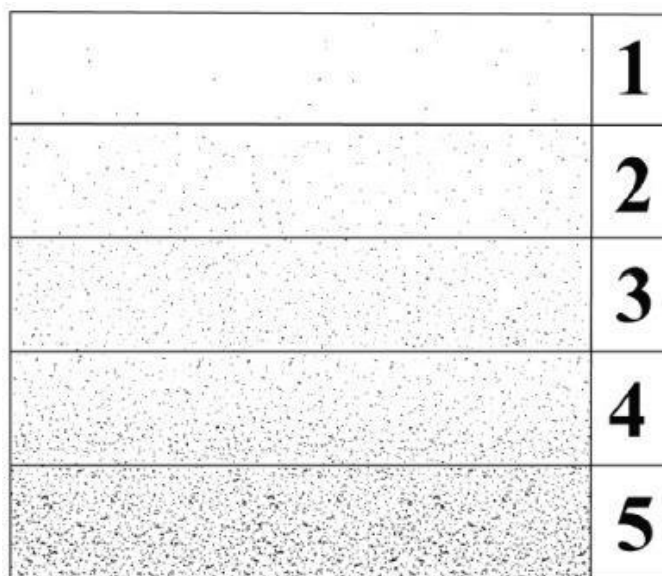


Slika 5.3. Određivanje hrapavosti komparatorom prema normi ISO 8503

5.1.3. *Test prašine*

Po završetku sačmarenja se, uz pomoć zračnog kompresora, s površine uklanjaju ostaci prašine pod tlakom od 90-120 psi. Ukoliko bi prašina ostala na površini, ugrozila bi prijanjanje boje te apsorpcijom vlage pospješila koroziju ispod premaza.

Iz tog razloga se provodi test prašine. Koristeći posebnu, prozirnu ljepljivu traku koja se zalijepi na površinu, zatim odlijepi te uspoređuje sa slikovnim prikazom navedenim u ISO 8502-3 normi (slika 5.4.).



Slika 5.4. Slikovni prikaz iz norme ISO 8502-3

Količina prašine klasificira se od 1 do 5, gdje 1 predstavlja najmanje, a 5 najviše prašine. Klasa prihvatljivosti ovisi o tehničkoj specifikaciji kupca, ali obično je do 2 prihvatljivo, a 3, 4 i 5 zahtjeva dodatno čišćenje te ponavljanje testa.

Na ispitnim uzorcima, utvrđena je ocjena 1.

5.1.4. Bresle test

Bresleova metoda koristi se za određivanje koncentracije topivih, štetnih soli na metalnim površinama prije nanošenja premaza, prema normi ISO 8502 - 6 i ISO 8502 - 9.

Soli su bezbojne i teško uočljive, a hrapavost površine pogoduje njihovom nakupljanju. Koncentracija klorida, veća od dopuštene, može uzrokovati oštećenje premaza i ubranu koroziju.

Test se provodi na način da se na prethodno sačmareni uzorak zalijepi gumeni okvir (slika 5.5.) u koji se špricom ubrizga 3 ml destilirane vode poznate vodljivosti. Nakon nekoliko minuta ta voda se testira posebnim uređajem te se određuje njena nova vodljivost. Razlika tih dviju vrijednosti, pomnožena sa 6, daje koncentraciju soli izraženu u mg/cm^3 . Dopuštena količina klorida je $50 \text{ mg}/\text{m}^3$. Ukoliko je dobivena vrijednost veća od dopuštene, potrebno je površinu oprati slatkom vodom te ponoviti mjerenje.

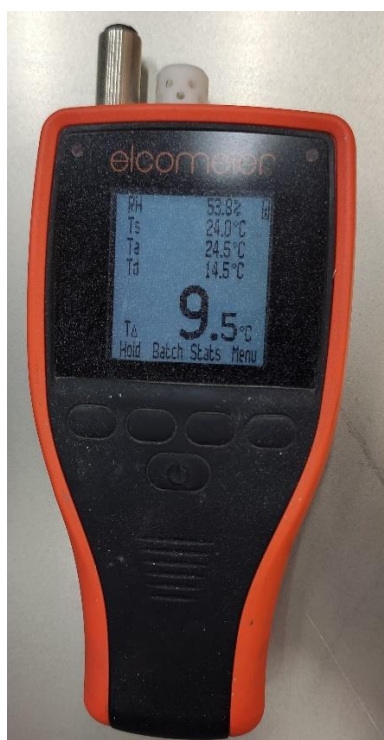
Na ispitivanim uzorcima izmjerena vrijednost iznosila je $25,3 \text{ mg}/\text{m}^3$.



Slika 5.5. Izvođenje Bresle testa

5.2. Nanošenje boje

Nakon pripreme uzoraka slijedi nanošenje boje. Za početak je važno provjeriti klimatske uvjete u lakirnici. Uređaj Elcometer 319 je dizajniran za mjerenje i bilježenje svih relevantnih klimatskih parametara potrebnih da bi se utvrdilo jesu li uvjeti prikladni za bojanje. Na slici 5.6. prikazane su izmjerene vrijednosti prije početka miješanja boje.



Slika 5.6. Uređaj Elcometer 319 s prikazom izmjerenih vrijednosti

Izmjerene su redom vrijednosti: relativna vlažnost zraka RH 53,8 %
temperatura objekta $T_s = 24,0$ °C
temperatura zraka $T_a = 24,5$ °C
temperatura rosišta $T_d = 14,5$ °C
razlika temp. objekta i rosišta $\Delta T = 9,5$ °C.

Proizvođač boje u tehničkoj specifikaciji za pojedini proizvod navodi zahtijevane uvjete nanošenja koji su u ovom slučaju bili zadovoljavajući.

5.2.1. Miješanje, nanošenje i mjerenje debljine mokrog filma premaza

Prema tehničkoj specifikaciji boje, u propisanom omjeru se miješaju baza, umreživač i razrjeđivač, kako je prikazano na slici 5.7. Premaz se nanosio zračnim pištoljem u tri sloja (slika 5.8.), osim u slučaju prvog dijela zadatka gdje je nanijet samo jedan sloj različitih proizvoda na veći broj uzoraka.



Slika 5.7. Miješanje boje



Slika 5.8. Nanošenje boje zračnim pištoljem

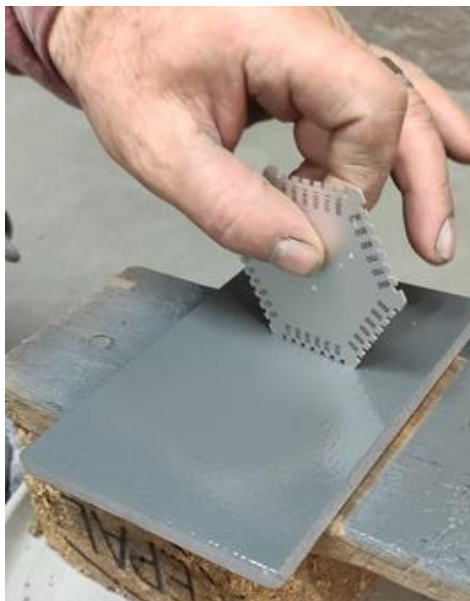
Za zadani sustav predviđena je korozijska sredina C5, trajnosti „High“. C5 znači vrlo visoka korozijska kategorija, što bi za primjer uvjeta na otvorenom odgovaralo industrijskom okruženju s visokom vlagom i agresivnom atmosferom i obalna područja visokog saliniteta, odnosno za zatvorene uvjete primjer su područja s gotovo trajnom kondenzacijom, visokog zagađenja. Trajnost „High“ prema normi ISO 12944-2 znači da je osigurana zaštita od 15 do 25 godina.

Takav sustav, ukoliko se za temelj odabere Zn(R), zahtjeva minimalno tri sloja, nominalne debljine filma 260 μm .

Debljina suhog filma (DSF) određena je debljinom mokrog filma (DMF) prema niže navedenoj formuli, gdje V_{st} predstavlja volumen suhe tvari izražen u m^3 .

$$DMF = DSF \cdot \frac{(100 + \%razrjeđivač)}{V_{st}} \quad (12)$$

Drugim riječima, za zadani DSF, potrebno je izračunati DMF, a njega mjerimo netom nakon što je premaz nanesen koristeći lakirerski češalj (slika 5.9.). Češalj sa svake strane ima red zubaca s rastućim razmacima od površine.



Slika 5.9. Mjerenje debljine mokrog filma lakirerskim češljem, prema normi ISO 2808

5.3. Svojstva IC sušenih premaza - prvi dio eksperimenta

Prvi dio eksperimenta podijeljen je u tri zadatka, A, B i C. Svi su uzorci sušeni plinskom IC lampom tvrtke Netek te su korišteni isključivo premazi na bazi otapala, proizvođača Ching.

Varijante istraživanja/zadaci:

Zadatak A – ispitivanje temeljnog premaza; IC sušenje pri različitim udaljenostima, uzorci su različite debljine, direktni/indirektni položaj premaza u odnosu na IC emiter

Zadatak B – ispitivanje troslojnog sustava premaza; kombinacija atmosferskog i IC sušenja pri različitim udaljenostima, uzorci su debljine 8 mm, direktni/indirektni položaj premaza u odnosu na IC emiter

Zadatak C – ispitivanje četveroslojnog sustava premaza, nanošenje međusloja „mokra na mokro“; IC sušenje, uzorci su debljine 8 mm, direktni/indirektni položaj premaza u odnosu na IC emiter

Na slici 5.10. prikazana je IC lampa te su u nastavku dane njene karakteristike:

- Mobilna jedinica dimenzije 60 x 60 mm
- Valna duljina 2 – 10 μm
- Snaga 6 Kw.



Slika 5.10. IC emiter

5.3.1. Zadatak A

U ovom dijelu zadatka ispitivali su se parametri prilikom sušenja jednog sloja različitih otapalnih premaza na različitim debljinama lima. Glavni cilj je bilo uočiti razlike u trajanju sušenja površina koje su direktno izložene lampi, naspram indirektno izloženih uz pomoć reflektirajuće podloge. Osim toga promatralo se kako na vrijeme sušenja utječe udaljenost od lampe te različite debljine lima.

Nakon aplikacije boje se čekalo 10 minuta te su po isteku tog vremena uzorci bili izloženi IC lampi.

Kao što je već rečeno, korišteni su otapalni premazi proizvođača Ching: EMD 156 HS („cink-rich“ inače korišten kao temeljni premaz) te EMD 30 (epoksid, najčešće korišten kao međusloj).

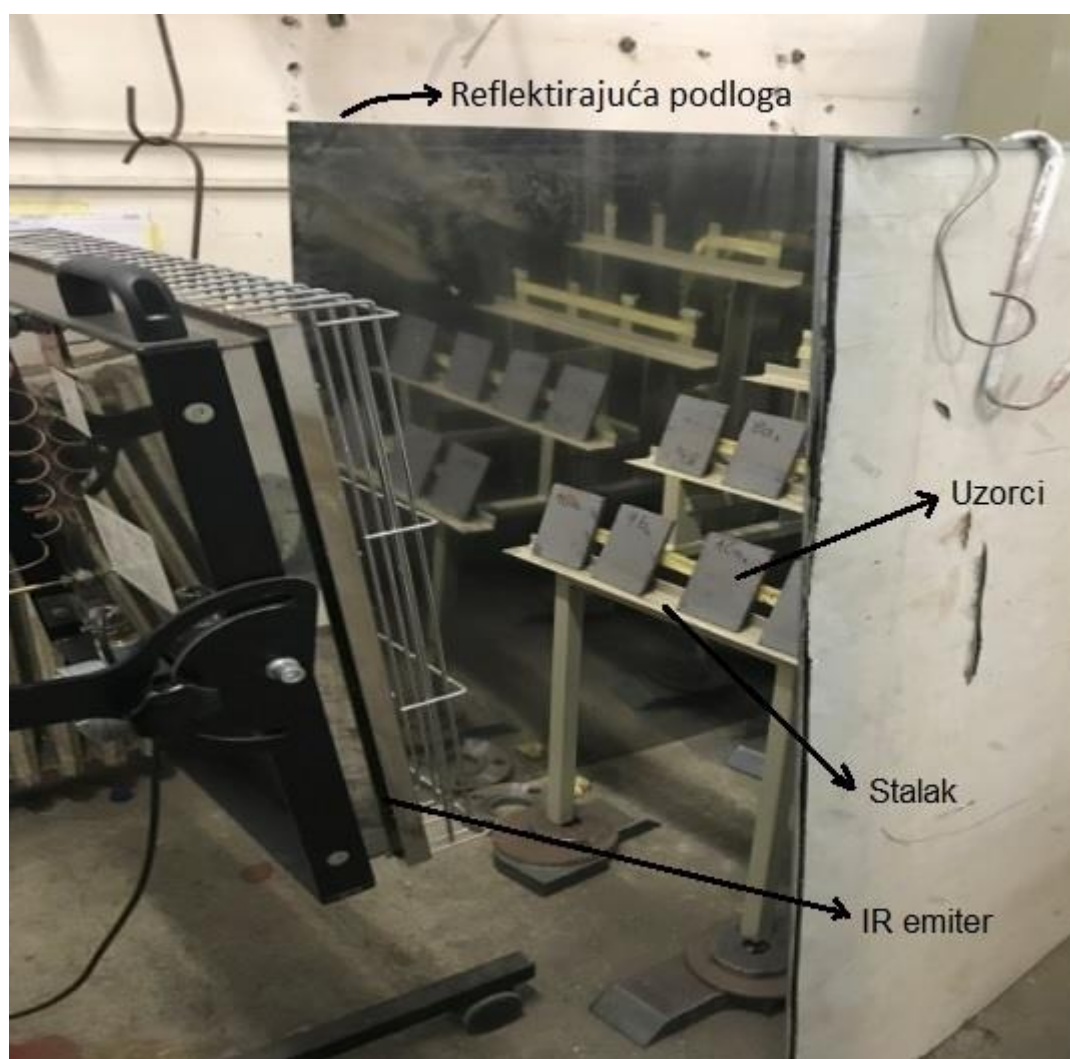
Zadane debljine lima: 4 mm, 8/10 mm te 15 mm.

Udaljenosti uzoraka od IC emitera su bile sljedećih vrijednosti: 40, 60, 80 i 100 cm (40 cm je minimalna udaljenost propisana od strane proizvođača lampe).

Udaljenosti uzoraka od referentnog lima: 65 cm (kada je uzorak na 40 cm od IC emitera), 45 cm (kada je uzorak na 60 cm od emitera), 25 cm (kada je uzorak na 80 cm od emitera) te 5 cm (kada je uzorak na 100 cm od emitera).

Udaljenost IC emitera od referentnog lima iznosi 105 cm.

Slika 5.11. prikazuje provođenje sušenja uzoraka. Stalak je napravljen tako da su uzorci jedan iza drugog odvojeni 20 cm te se međusobno ne prekrivaju. Iza stalka postavljena je reflektirajuća podloga.



Slika 5.11. Provođenje sušenja uzoraka, Končar – MK

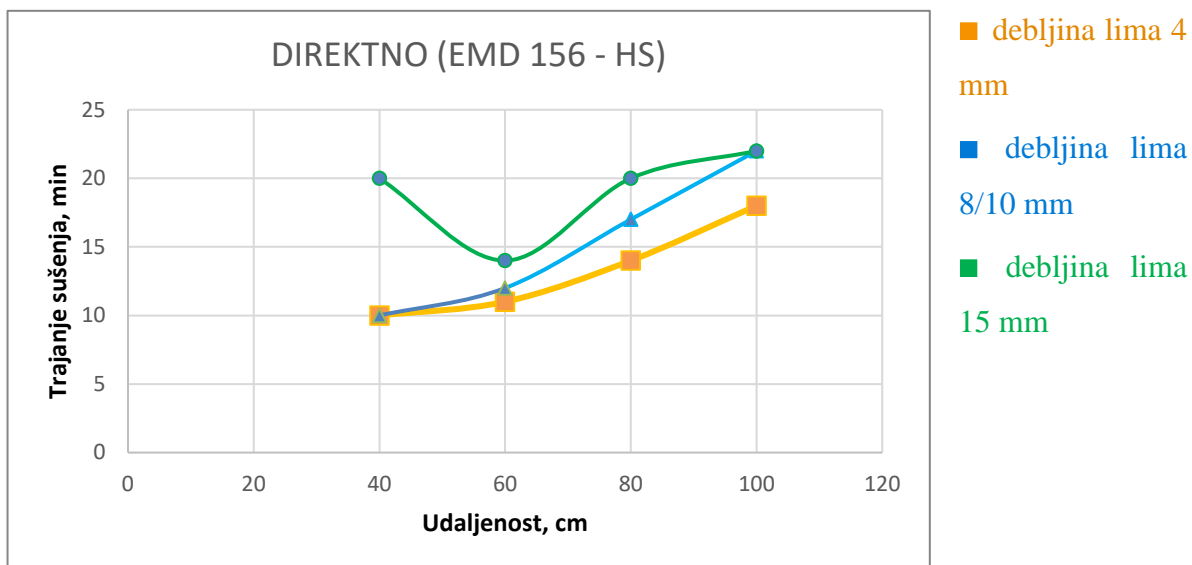
Sve izmjerene vrijednosti prilikom sušenja uzoraka prikazane su u tablici 5.1.

Tablica 5.1. Izmjerene vrijednosti prilikom sušenja boje

| PROIZVOD | Debljina lima | Udaljenost /cm | DIREKTNO | | | INDIREKTNO | | |
|-----------------|------------------|-------------------|--------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------|-------------------------|-----------------------|
| | | | DSF/ μm | Trajanje sušenja/min | T/ $^{\circ}\text{C}$ | DSF/ μm | Trajanje sušenja/min | T/ $^{\circ}\text{C}$ |
| EMD 156 - HS | 4 mm | 40 | 95 | 10 | 46 | 85 | 15 | 57 |
| | | 60 | 94 | 11 | 43 | 69 | 15 | 52 |
| | | 80 | 87 | 14 | 43 | 92 | 20 | 49 |
| | | 100 | 83 | 18 | 38 | 77 | 20 | 44 |
| EMD 30 | 4 mm | 40 | 138 | 30 | 67 | 115 | 40 | 65 |
| | | 60 | 140 | 32 | 58 | 122 | 44 | 59 |
| | | 80 | 137 | 40 | 46 | 101 | 50 | 46 |
| | | 100 | 120 | 45 | 40 | 111 | 55 | 42 |
| EMD 156 - HS | 8/10 mm | 40 | 77 | 10 | 45 | 99 | 15 | 53 |
| | | 60 | 78 | 12 | 42 | 70 | 17 | 48 |
| | | 80 | 103 | 17 | 38 | 50 | 20 | 44 |
| | | 100 | 74 | 22 | 34 | 65 | 22 | 39 |
| EMD 30 | 8/10 mm | 40 | 128 | 35 | 66 | 112 | 45 | 64 |
| | | 60 | 139 | 40 | 56 | 98 | 50 | 57 |
| | | 80 | 120 | 50 | 45 | 99 | 55 | 46 |
| | | 100 | 140 | 52 | 39 | 120 | 60 | 40 |
| EMD 156 - HS | 15 mm | 40 | 102 | 20 | 43 | 101 | 20 | 50 |
| | | 60 | 75 | 14 | 34 | 86 | 20 | 44 |
| | | 80 | 81 | 20 | 32 | 60 | 25 | 40 |
| | | 100 | 82 | 22 | 30 | 68 | 25 | 37 |
| EMD 30 | 15 mm | 40 | 167 | 38 | 62 | 125 | 50 | 60 |
| | | 60 | 156 | 48 | 53 | 114 | 55 | 52 |
| | | 80 | 132 | 55 | 44 | 108 | 60 | 43 |
| | | 100 | 130 | 58 | 37 | 112 | 70 | 37 |

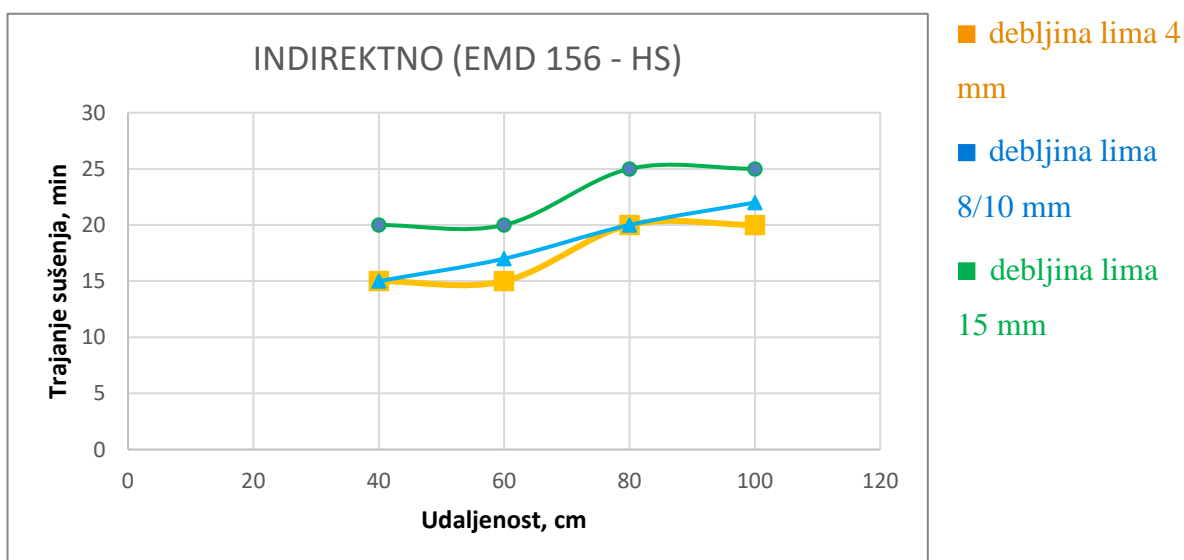
Provjera je li premaz suh se provodila s drvenom olovkom kojom se lagano prelazilo preko premaza. Ukoliko nije ostavila traga uzorci su se uranjali u hladnu vodu i time je proces sušenja bio završen.

U nastavku slijedi grafički prikaz dobivenih rezultata na slikama 5.12., 5.13., 5.14. i 5.15.

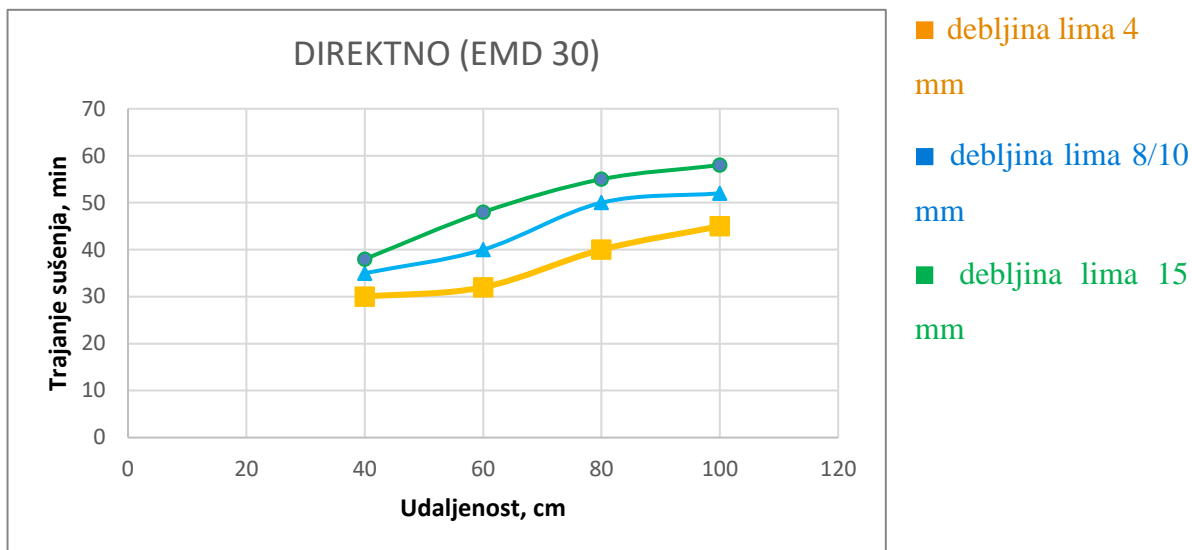


Slika 5.12. Grafički prikaz trajanja sušenja u ovisnosti o udaljenosti od emitera za EMD 156 - HS, direktan položaj

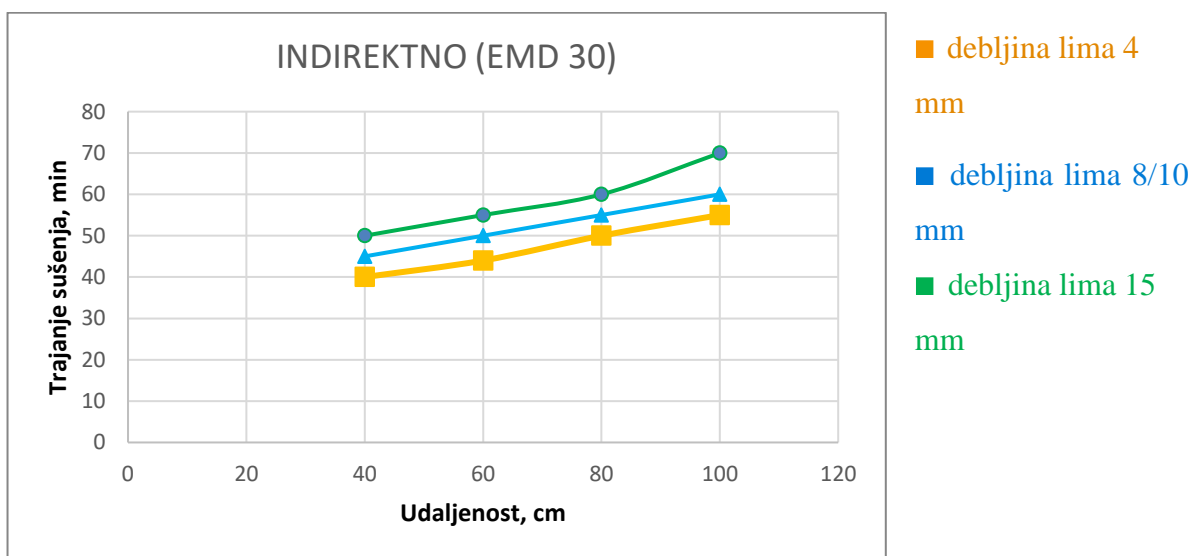
Zelena linija (uzorci debljine 15 mm) naizgled je nelogične putanje, no promotre li se podaci iz tablice 5.1., uočava se značajna razlika među debljinama suhog filma, što objašnjava takvo ponašanje linije. Detaljnija analiza svih rezultata provedena je u poglavlju 6.



Slika 5.13. Grafički prikaz trajanja sušenja u ovisnosti o udaljenosti od emitera za EMD 156 - HS, indirektan položaj



Slika 5.14. Grafički prikaz trajanja sušenja u ovisnosti o udaljenosti od emitera za EMD 30, direktan položaj



Slika 5.15. Grafički prikaz trajanja sušenja u ovisnosti o udaljenosti od emitera za EMD 30, indirektan položaj

5.3.2. Zadatak B

U ovome zadatku nanesen je sustav premaza od tri sloja. U tablici 5.2. naveden je popis korištenih proizvoda te zahtijevane debljine filma.

Tablica 5.2. Zadani sustav premaza

| | Proizvod | DSF (μm) | DMF (μm) |
|--------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|
| Temelj | EMD 156 HS (Zn(R)) | 80 | 150 |
| Međusloj | EMD 30 (epoksid) | 80 | 125 |
| Završni sloj | ADD 47 (poliuretan) | 80 | 150 |
| ukupno | | 240 | 425 |

Promatrane su četiri kombinacije sušenja slojeva (atmosfersko/IC sušenje) na udaljenostima od 40 i 60 cm od IC emitera. Sve pločice su debljine lima 8 mm. Kao i u A zadatku korištena je reflektirajuća podloga kako bi se dobile vrijednosti i za indirektno izložene površine. Svaka kombinacija je rađena na dva uzorka jer se jedan kasnije ispitivao u Končar – Metalnim konstrukcijama, a drugi je poslan proizvođaču premaza Ching koji je proveo svoje ispitivanje.

Priprema površine uzoraka:

- sačma: Sa 2,5
- hrapavost: „M“ (*medium*)

U tablici 5.3. su dani podaci izmjerenih vrijednosti.

Tablica 5.3. Izmjerene vrijednosti za različite kombinacije sušenja slojeva

| Udaljenost /cm | Princip sušenja | DIREKTNO | | | | INDIREKTNO | | | | Δt |
|-------------------|--------------------|----------------|-------|------|--------------------|----------------|-------|------|--------------------|------------|
| | | broj uzorka | t/min | T/°C | DSF/ μm | broj uzorka | t/min | T/°C | DSF/ μm | |
| 40 | sobna | 1a1/1a2 | / | / | 101/92 | 1b1/1b2 | / | / | 81 | / |
| | IC | | 25 | 61 | 155 | | 35 | 51 | 163/144 | 10 |
| | IC | | 35 | 70 | 223/208 | | 50 | 53 | 235 | 15 |
| 40 | IC | 2a1/2a2 | 20 | 55 | 85/95 | 2b1/2b2 | 20 | 42 | 85 | 0 |
| | sobna | | / | / | 173 | | / | / | 170 | / |
| | IC | | 35 | 66 | 230 | | 50 | 53 | 233/254 | 15 |
| 40 | IC | 3a1/3a2 | 15 | 60 | 98 | 3b1/3b2 | 15 | 42 | 85 | 0 |
| | IC | | 30 | 64 | 160 | | 50 | 54 | 170 | 20 |
| | IC | | 25 | 60 | 227/241 | | 30 | 50 | 250 | 5 |
| 60 | IC | 4a1/4a2 | 15 | 56 | 100 | 4b1/4b2 | 15 | 44 | 100 | 0 |
| | IC | | 30 | 65 | 195 | | 50 | 54 | 200 | 20 |
| | sobna | | / | / | 260 | | / | / | 268 | / |

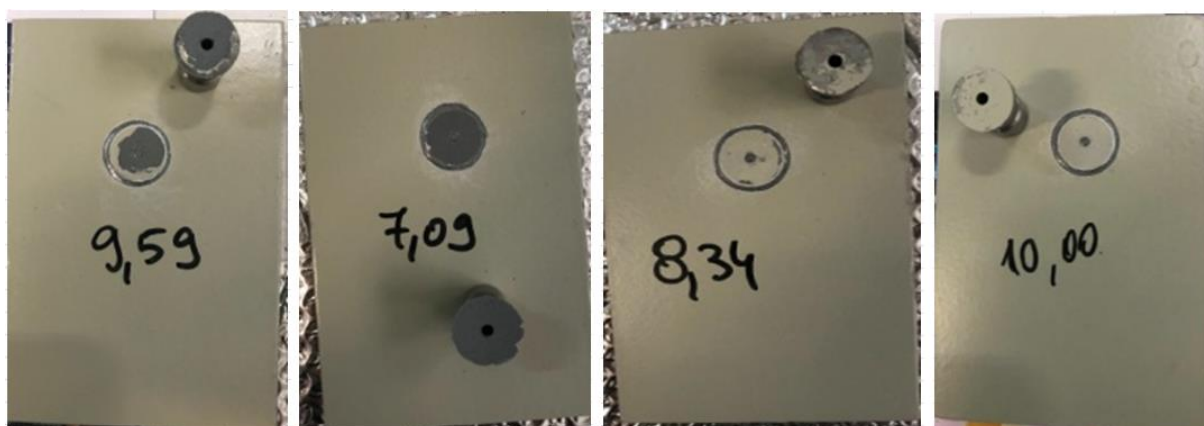
Prva brojka uzorka označava redni broj, zatim slovo „a“ označava direktnu izloženost emiteru, odnosno „b“ indirektnu te zadnja brojka označava gdje su provedena ispitivanja (1 - Končar – Metalne konstrukcije; 2 - Ching).

5.3.2.1. Rezultati ispitivanja, Končar – Metalne konstrukcije

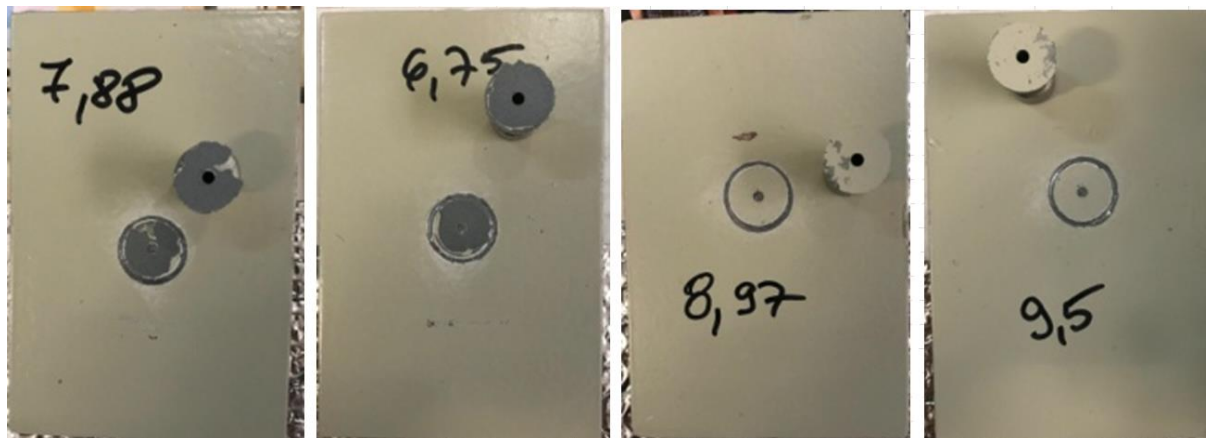
Nakon sušenja uzoraka odrađeno je *Pull off* ispitivanje adhezije prema normi ISO 4624. Rezultati su navedeni u tablici 5.4. te na slikama 5.16. i 5.17.

Tablica 5.4. Rezultati *Pull off* ispitivanja za uzorke sušene kombinacijom IC/atmosfersko

| Rezultati <i>Pull off</i> | | Vrsta odvajanja |
|---------------------------|------|--------------------------|
| Uzorak | MPa | |
| 1a1 | 9,59 | adhezija 1./2. sloj |
| 1b1 | 7,88 | 1. sloj 85%, 2. sloj 15% |
| 2a1 | 7,09 | kohezija 1. sloj |
| 2b1 | 6,75 | 1. sloj 85%, 2. sloj 15% |
| 3a1 | 8,34 | kohezija 3. sloj |
| 3b1 | 8,97 | kohezija 3. sloj |
| 4a1 | 10 | kohezija 3. sloj |
| 4b1 | 9,5 | kohezija 3. sloj |



Slika 5.16. Rezultati *Pull off* ispitivanja prionjivosti direktno izloženih uzoraka (1a1, 2a1, 3a1 i 4a1)



Slika 5.17. Rezultati *Pull off* ispitivanja prionjivosti indirektno izloženih uzoraka (1b1, 2b1, 3b1 i 4b1)

5.3.2.2. Rezultati ispitivanja, Ching

Kao što je već navedeno, tvrtka Ching je provela svoje, neovisno ispitivanje na uzorcima koji su poslani iz Končar – Metalnih konstrukcija. Za usporedbu su pripremili i svoje referentne uzorke, u nastavku nazivane A1 i A2.

Referentni uzorci A1 i A2 sušeni su atmosferski.

Odrađen je *Pull off* test prema ISO 4624 te osim njega i test u slanoj komori prema normi ISO 9227-NSS.

Svi rezultati su dani u tablicama 5.5. i 5.6. te na slikama 5.18., 5.19., 5.20. i 5.21.

Tablica 5.5. Rezultati *Pull off* ispitivanja, Ching

| Uzorak | DSF [μm] | Rezultati <i>Pull off</i> -a | | Rezultati <i>Pull off</i> -a nakon 1440 h provedenih u slanoj komori | |
|------------|--------------------------|------------------------------|-----------------|---|-----------------|
| | | MPa | Vrsta odvajanja | MPa | Vrsta odvajanja |
| A1 | 243 | 9,55 | 100% B/C | 15,58 | 20% B 80% B/C |
| A2 | 242 | 10,07 | 100% B/C | 14,4 | 60% B 40% B/C |
| 1a2 | 200 | 13,10 | 80% B 20% B/C | 12,52 | 100% B/C |
| 1b2 | 227 | 14,24 | 90% B 10% B/C | 13,23 | 100% B/C |
| 2a2 | 226 | 9,01 | 100% B/C | 11,95 | 100% B/C |
| 2b2 | 241 | 14,68 | 85% B 15% B/C | 14,16 | 5% B 95% B/C |
| 3a2 | 228 | 13,90 | 100% B/C | 12,70 | 50% B 50% B/C |
| 3b2 | 237 | 13,20 | 100% B/C | 12,92 | 100% B/C |
| 4a2 | 251 | 13,30 | 100% B/C | 14,50 | 100% B/C |
| 4b2 | 245 | 14,08 | 100% B/C | 13,71 | 100% B/C |

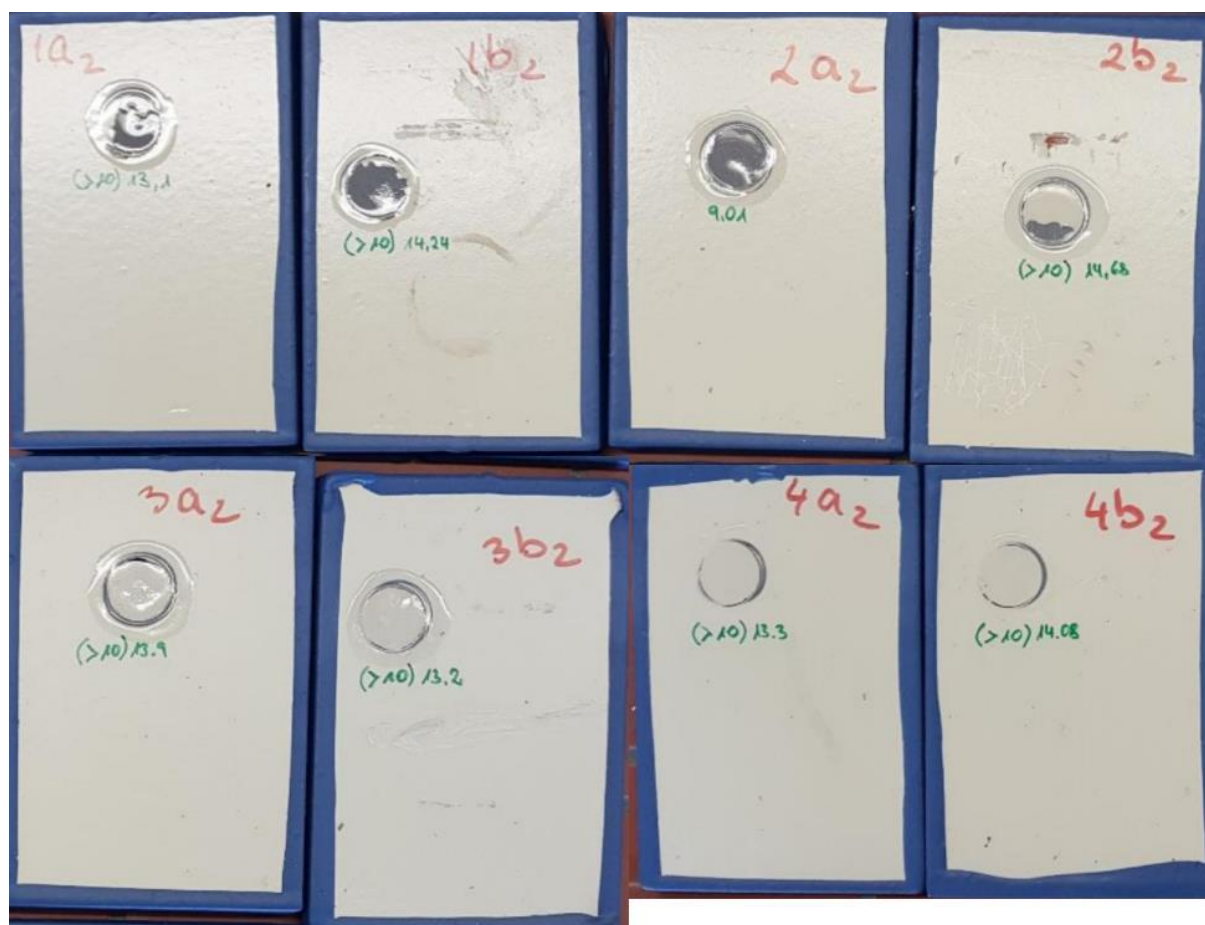
Tablica 5.6. Rezultati testa slane komore prema ISO 9227-NSS, Ching

| Uzorak | Stupanj mjehuranja | Stupanj hrdanja | Korozija ispod premaza |
|------------|--------------------|-----------------|------------------------|
| A1 | 0 (S0) | Ri 0 | nema |
| A2 | 0 (S0) | Ri 0 | nema |
| 1a2 | 0 (S0) | Ri 0 | nema |
| 1b2 | 0 (S0) | Ri 0 | nema |
| 2a2 | 0 (S0) | Ri 0 | nema |
| 2b2 | 0 (S0) | Ri 0 | none |
| 3a2 | 0 (S0) | Ri 0 | nema |
| 3b2 | 0 (S0) | Ri 0 | nema |
| 4a2 | 0 (S0) | Ri 0 | nema |
| 4b2 | 0 (S0) | Ri 0 | nema |

Na slikama 5.18. i 5.19. prikazani su rezultati *Pull off* ispitivanja prionjivosti na uzorcima koji nisu izloženi u slanoj komori.



Slika 5.18. Rezultati *Pull off* ispitivanja prionjivosti na referentnim Chingovim uzorcima A1 i A2



Slika 5.19. Rezultati *Pull off* prionjivosti na uzorcima iz Končar – MK

Na slikama 5.20. i 5.21. prikazani su rezultati testiranja *Pull off* prionjivosti nakon 1440 h izloženosti u slanoj komori.



Slika 5.20. Rezultati *Pull off* testiranja nakon slane komore, na referentnim Chingovim uzorcima A1 i A2



Slika 5.21. Rezultati *Pull off* testiranja nakon slane komore na uzorcima iz Končar-MK

5.3.3. Zadatak C

S ciljem ubrzanja procesa testirali su se uzorci s nanesenom bojom „mokra na mokro“. Sustav je bio jednak kao i u zadatku B uz razliku što se međusloj aplicirao u dva sloja. Postupak je podrazumijevao sljedeće:

- nanošenje temeljnog premaza te sušenje IC-om s *flash off* vremenom od 10 minuta
- apliciranje dva sloja bez čekanja „mokra na mokro“ te sušenje IC-om
- apliciranje završnog sloja, *flash off* u trajanju od 10 minuta te sušenje IC-om
- zadana udaljenost od lampe: 60 cm
- debljina lima uzoraka: 8 mm.

Flash off predstavlja vrijeme čekanja od trenutka apliciranja boje do stavljanja predmeta pod IC lampu. Nepoštivanje tog vremena može dovesti do pojave mjehuranja. Međutim, taj problem nije izražen kod otapanih boja te je iskustveni podatak da *flash off* vrijeme iznosi samo 10 minuta. U svakom proizvodnom procesu prođe minimalno toliko vremena dok predmet dođe od lakirera do sušaone, stoga nije potrebno posebno voditi brigu o tome.

U tablicama 5.7. i 5.8. navedeni su rezultati svih mjerenja te *Pull off* ispitivanja prionjivosti.

Tablica 5.7. Rezultati mjerenja parametara pri kombinacijama sušenja IC/atmosfersko

| Princip sušenja | DIREKTNO | | | | INDIREKTNO | | | | Δt |
|-------------------------------|----------|-------|------|--------------------|------------|-------|------|--------------------|------------|
| | Uzorak | t/min | T/°C | DSF/ μm | Uzorak | t/min | T/°C | DSF/ μm | |
| IC (<i>flash off</i> 10 min) | 6a1/6a2 | 20 | 48 | 120/100 | 6b1/6b2 | 20 | 45 | 106/120 | 0 |
| (IC, 2 sloja mokro na mokro) | | 60 | 64 | 270 | | 120 | 70 | 270 | 60 |
| IC (<i>flash off</i> 10 min) | | 30 | 57 | 320 | | 60 | 66 | 320/340 | 30 |

Tablica 5.8. Rezultati *Pull off* ispitivanja prionjivosti na uzorcima 6a1 i 6b1

| <i>Pull off</i> | | Vrsta odvajanja |
|-----------------|------|---------------------|
| Uzorak | MPa | |
| 6a1 | 7,65 | Adhezija 1./2. sloj |
| 6b1 | 8,9 | Kohezija 3. sloj |

5.4. Svojstva atmosferski sušenih premaza - drugi dio eksperimenta

U drugom dijelu eksperimenta testirani su atmosferski sušeni uzorci. Naneseni sustav isti je kao i u zadatku B. Priprema uzoraka i bojanje odrađeni su u Končar – Metalnim konstrukcijama, dok su sva ostala ispitivanja provedena u Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje.

Svaka razina korozijskog okruženja (od C2 do CX) te zahtijevane izdržljivosti („low“, „medium“, „high“ i „very high“) prema standardu ISO 12944-6 ima propisana pravila izvođenja testiranja. Za zadane uvjete u ovom radu, C5 H, vrijedi sljedeće:

- Izlaganje u vlažnoj komori prema ISO 6270, u trajanju od 720 h
- Izlaganje u slanoj komori prema ISO 9227, u trajanju od 1440 h.

Od dostupnih sedam uzoraka (slika 5.22.), na trima su rađena ispitivanja odmah, bez izlaganja u komorama (uzorci 1, 5 i 6), uzorci 3 i 4 su stavljeni u vlažnu, a uzorci 2 i 7 u slanu komoru. Prije početka ispitivanja izmjerene su debljine filma. Mjerenje je provedeno nerazornom metodom uređajem Elcometer 456 (slika 5.23.) sukladno normi ISO 2808. Učinjeno je po 10 mjerenja na svakoj pločici te je uzeta vrijednost aritmetičke sredine. Vrijednosti su dane u tablici 5.9.

Debljine uzoraka: 8 i 10 mm.



Slika 5.22. Atmosferski sušeni uzorci prije početka testiranja



Slika 5.23. Mjerenje DSF-a uređajem Elcometer 456

Tablica 5.9. Izmjerene vrijednosti DSF – a atmosferski sušenih uzoraka

| Uzorak | Najniža izmjerena vrijednost (L_0)/ μm | Najviša izmjerena vrijednost (H_i)/ μm | Aritmetička sredina (\bar{x})/ μm | Odstupanje (σ) / μm |
|--------|---|---|--|---|
| 1 | 230 | 281 | 252,6 | 15,8 |
| 2 | 224 | 329 | 275,4 | 34,5 |
| 3 | 266 | 349 | 300,8 | 26,2 |
| 4 | 361 | 437 | 394,4 | 27,4 |
| 5 | 411 | 483 | 445,8 | 26,4 |
| 6 | 356 | 428 | 393,8 | 26,2 |
| 7 | 290 | 334 | 315,5 | 15,9 |

5.4.1. Ispitivanje etalona – bez izlaganja u komorama

Provedena su redom sljedeća ispitivanja:

- *Cross cut* test prema ISO 2409:2013
- *Pull off* test prema ISO 4624
- Test elektrokemijske impedancijske spektroskopije prema ISO 16773-2:2016
- Mjerenje tvrdoće premaza olovkama prema ISO 15184
- Mjerenje tvrdoće premaza prema Buchholzu prema ISO 2815.

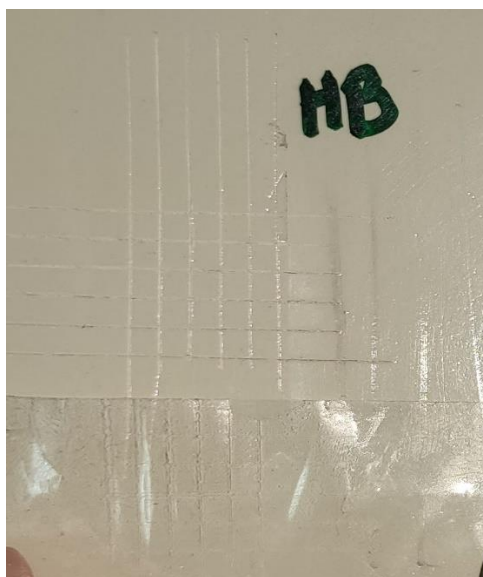
5.4.1.1. Izvođenje *Cross cut* ispitivanja

Jedna od metoda određivanja prionjivosti jest *Cross cut* test. Izvodi se urezivanjem mrežice sukladno normi ISO 2409:2013. Pomoću skalpela i metalnog instrumenta urezuje se u premaz 2 x 6 ureza pod pravim kutom, čime se formira mrežica od 25 kvadratića. Urezivanje je potrebno izvesti jednolikom brzinom, urez mora doći do podloge, ali ne smije zagrebati preduboko. Urezi moraju biti jednoliki, a udaljenosti između njih ovisi o debljini premaza. S obzirom da je debljina premaza iznad 240 μm uzima se razmak između ureza 3 mm. Nakon urezivanja mrežica se lagano iščetka, a zatim se na mrežicu zalijepi ljepljiva vrpca, koja se potom naglo odlijepi.

Slike 5.24. i 5.25. prikazuju postupak provođenja testa te rezultate. Nakon toga slijedi usporedba mrežice sa standardnom skalom (tablica 5.10.) te ocjenjivanje prionjivosti premaza.



Slika 5.24. Izvođenje *Cross cut* testa



Slika 5.25. Rezultat nakon odljepljivanja trake na uzorku br. 6

Tablica 5.10. Ocjenjivanje prionjivosti prema ISO 2409:2013

| Opis | HRN EN ISO 2409:2013 |
|---|----------------------|
| Tragovi rezova su potpuno glatki, nijedan kvadratić mrežice nije otkinut | 0 |
| Nešto premaza je oljušteno na sjecištima u mrežici, manje od 5 % površine je oštećeno | 1 |
| Dio premaza je oljušten na rubovima i sjecištima u mrežici, 5 do 15 % površine je oštećeno | 2 |
| Premaz je oljušten duž rubova i unutar kvadratića mrežice, 15 do 35 % površine je oštećeno | 3 |
| Premaz je oljušten duž rubova cijelog reza, neki kvadratići su potpuno oljušteni, 35 do 65 % površine je oštećeno | 4 |
| Više od 65 % površine je oljušteno | 5 |

Uspoređivanjem rezultata s navedenom tablicom dana je ocjena 0.

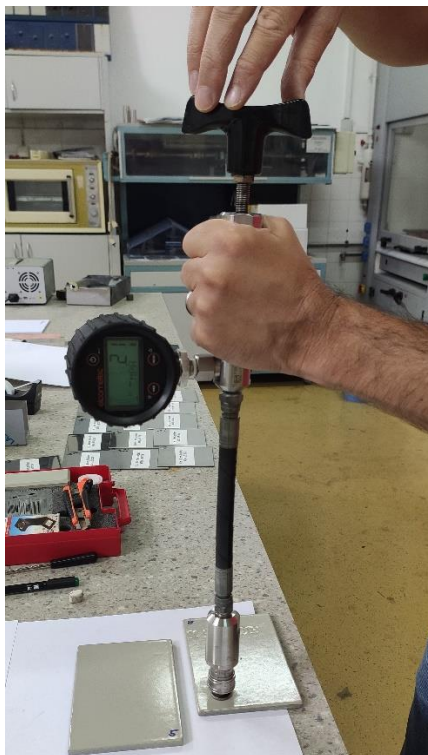
5.4.1.2. Izvođenje *Pull off* ispitivanja prionjivosti

Pull off test je metoda vlačnog ispitivanja prionjivosti premaza sukladno normi ISO 4624. Izveden je uređajem Elcometer 108. Postupak se provodi lijepljenjem čunjića (eng. *dolly*) na površinu premaza, prethodno očišćenu brusnim papirom fine granulacije. Primijenjeno je cijanoakrilatno ljepilo (3M™ Scotch-Weld™, MC 1500). Nakon isteka od minimalno 30 minuta, *dolly* se uklanja hidrauličnim alatom kojim se postepenim povećavanjem sile dovodi do konačnog odvajanja. Postupak i rezultati su prikazani na slikama 5.26. i 5.27. Rezultat ispitivanja izražen je u MPa, a predstavlja konačnu vrijednost sile pri kojoj je došlo do odvajanja.

U tablici 5.11. dani su rezultati ispitivanja provedenih na uzorku broj 6.

Tablica 5.11. Rezultati *Pull off* ispitivanja na uzorku broj 6

| Uzorak | S kružnim urezom | MPa |
|--------|------------------|-------|
| 6 | Ne | 5,75 |
| | Ne | 7,60 |
| | Da | 10,07 |



Slika 5.26. Izvođenje *Pull off* testa na uzorku br. 6, prema ISO 4624



Slika 5.27. Rezultati *Pull off* testa na uzorku br. 6

Prema normi postoje dvije varijante načina izvođenja testa. Uz gore navedeni postupak, moguće je prije povlačenja s posebnim nožem, izrezati premaz oko *dolly*-a. Postupak je prikazan na slici 5.28. U praksi je kupac taj koji odlučuje hoće li se test izvoditi s kružnim urezom ili bez njega.



Slika 5.28. Rezanje premaza oko *dolly*-a prije *Pull off* testiranja

5.4.1.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Ispitivanja su provedena na uzorku broj 1. Periodički je praćeno stanje otpora premaza tijekom 60 dana, sukladno normi ISO 16773-2.

Korišten je uređaj VersaSTAT 3, proizvođača AMTEK, USA, upravljani računalom i software-om VersaSTUDIO v2.44 (slika 5.29.).

Za impedancijsko ispitivanje korištene su ugljikova te KCl elektroda, gdje je ugljikova predstavljala protuelektrodu, KCl referentnu elektrodu te mjerni uzorak radnu elektrodu. Za elektrolit je uzeta 5%-tna otopina NaCl.

Svi potrebni parametri prikazani su u tablici 5.12.



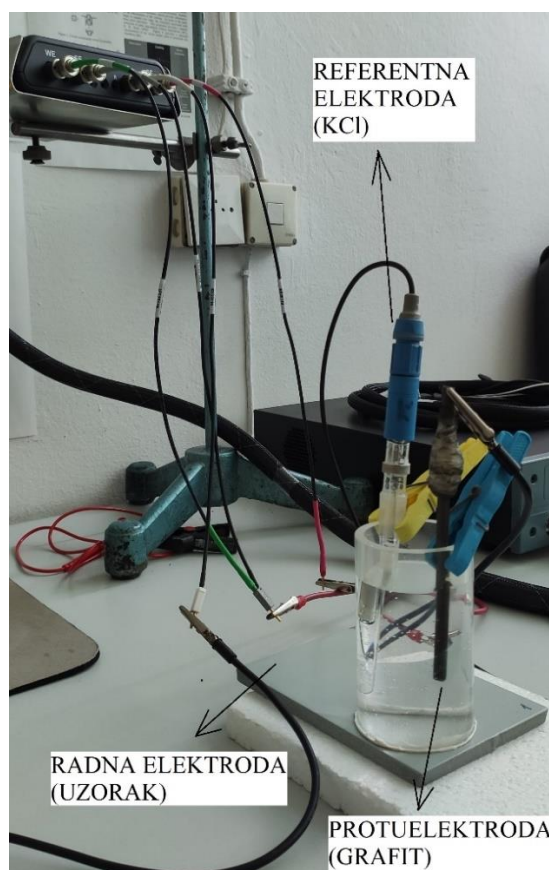
Slika 5.29. Uređaj za provođenje EIS ispitivanja, VersaSTAT 3, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB

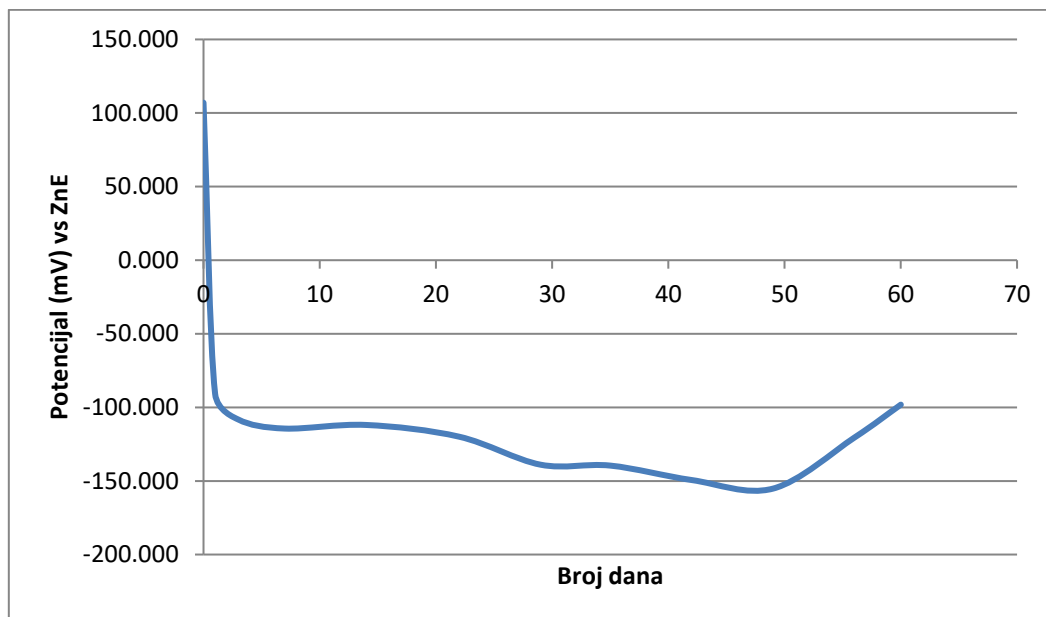
Tablica 5.12. Parametri ispitivanja

| Parametri | Vrijednost parametra |
|-----------------------|----------------------|
| Frekvencija, raspon | 0,01 – 100000 Hz |
| Amplituda | 10 mV |
| Broj točaka | 61 |
| Broj točaka po dekadi | 10 |
| Površina ispitivanja | 19,6 cm ² |
| Gustoća materijala | 7,86 g/ml |
| Ekvivalentna masa | 27,92 g |

Mjerenja su provedena na sobnoj temperaturi, za područje frekvencija od 100 mHz do 100 kHz te uz amplitudu promjene potencijala iznosa 10 mV. Pripremljeni uzorak sa spojenim elektrodama prikazan je na slici 5.30.

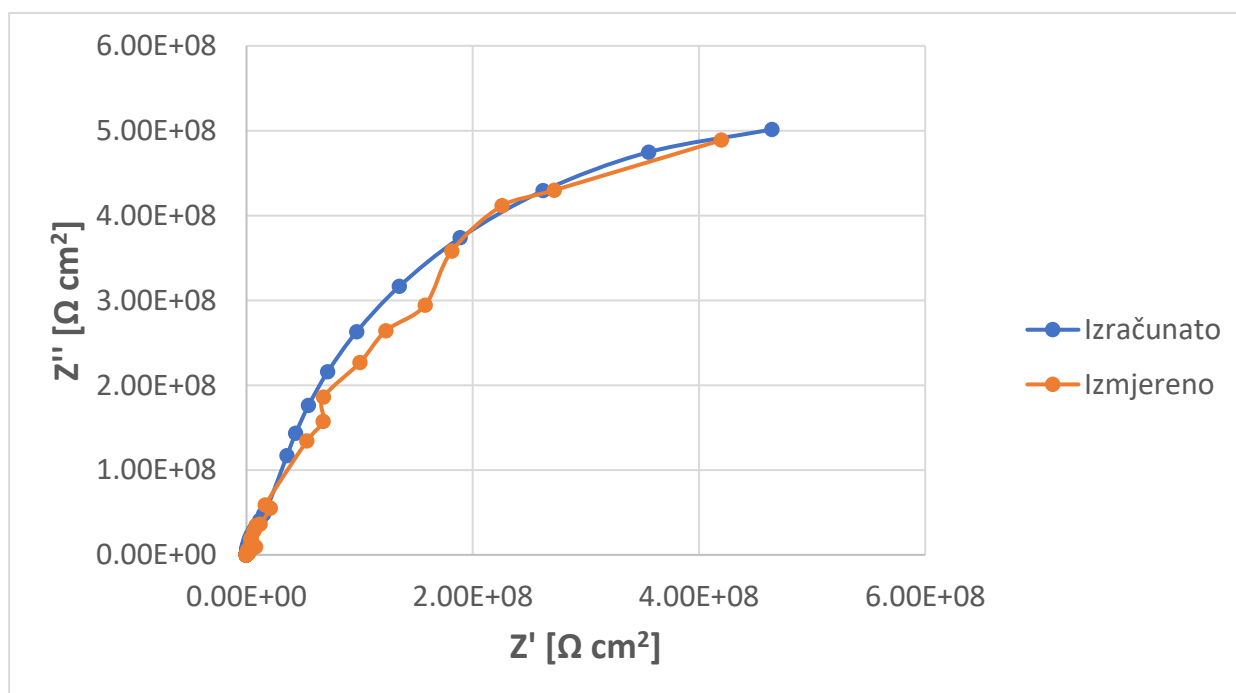
Prije samog mjerenja impedancije, bilo je potrebno mjerenje vrijednosti potencijala otvorenog kruga. Dobivene vrijednosti kroz svih 60 dana grafički su prikazane na slici 5.31.

**Slika 5.30. Pripremljeni uzorak prije početka mjerenja EIS-a**



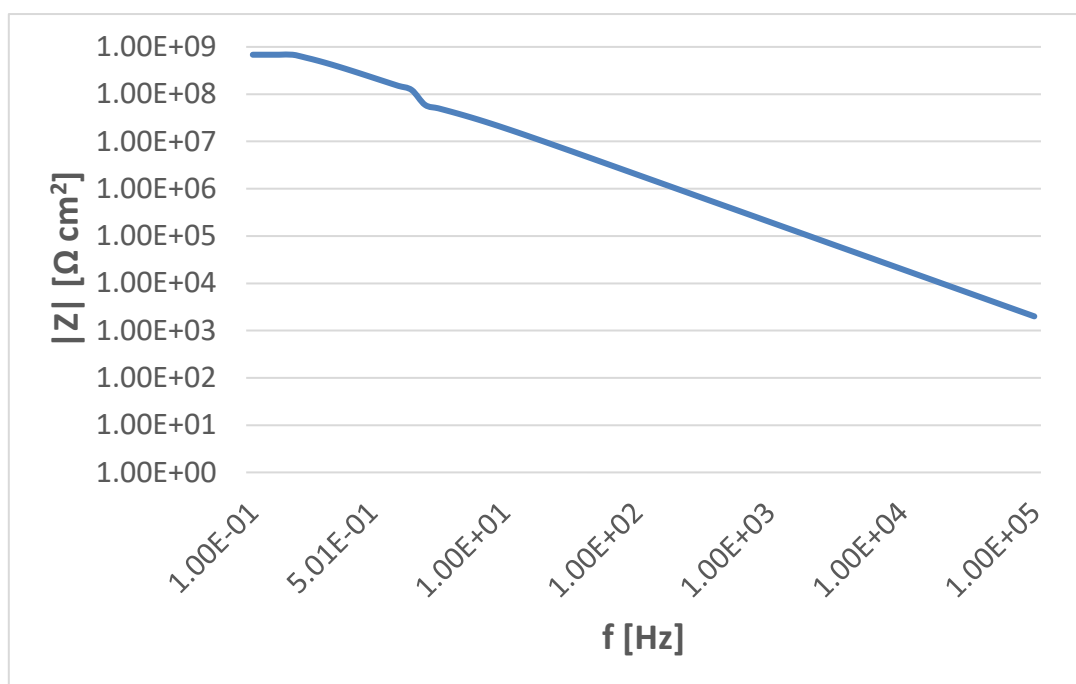
Slika 5.31. Grafički prikaz promjene potencijala otvorenog kruga kroz 60 dana

Na slici 5.32. prikazan je Nyquistov dijagram nakon 60 dana izloženosti uzorka u 5%-tnoj otopini NaCl.

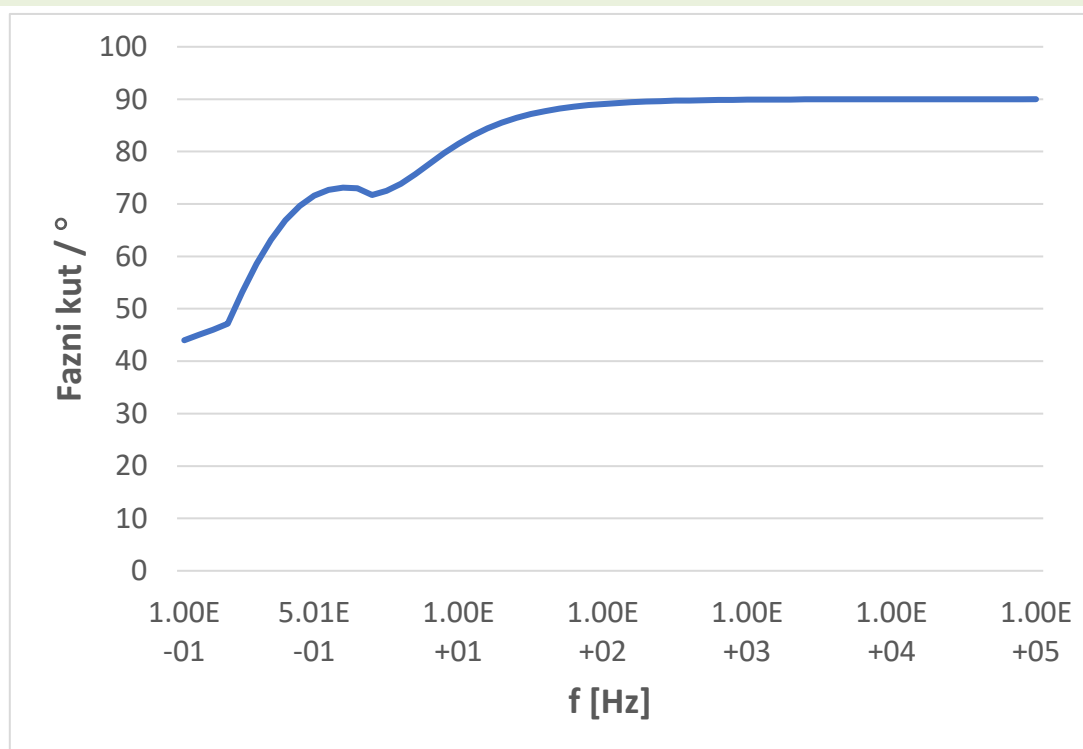


Slika 5.32. Nyquistov dijagram nakon 60 dana izloženosti uzorka u 5%-tnoj otopini NaCl

Na slici 5.33. prikazan je impedancijski spektar u Bode-ovom dijagramu gdje se uočava ovisnost apsolutne vrijednosti impedancije $|Z|$ i faznog kuta φ , o frekvenciji f .



Modul impedancije



Fazni kut

Slika 5.33. Bode-ov prikaz modula impedancije i faznog kuta u funkciji frekvencije nakon 60 dana u 5% NaCl

5.4.1.4. Mjerenje tvrdoće premaza olovkama

Ovom metodom se utvrđuje tvrdoća premaza uz pomoć grafitnih olovaka čije su tvrdoće poznate. Ispitivanje je provedeno s uređajem Simex, u skladu s normom ISO 15184 na uzorku broj 6.

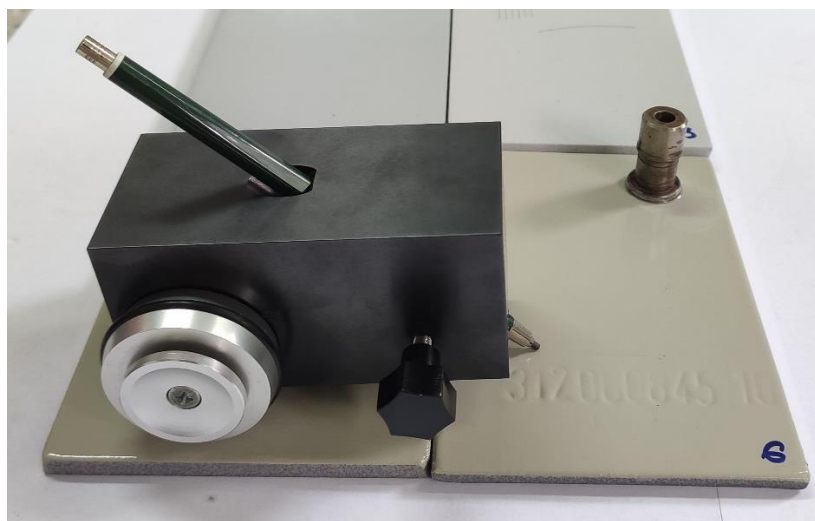
Tijekom ispitivanja, olovka je postavljena pod kutom od 45° na način da pritišće površinu premaza s opterećenjem od 750 g. Testiranje započinje s najmekšom olovkom postepeno prema tvrdima. Tvrdoća prve olovke koja ostavi oštećenje na premazu se uzima kao rezultat.

U tablici 5.13. se nalaze redom tvrdoće svih olovaka iz seta, počevši od mekših (gledajući s lijeva na desno). Na slikama 5.34. i 5.35. prikazano je izvođenje testa te rezultat.

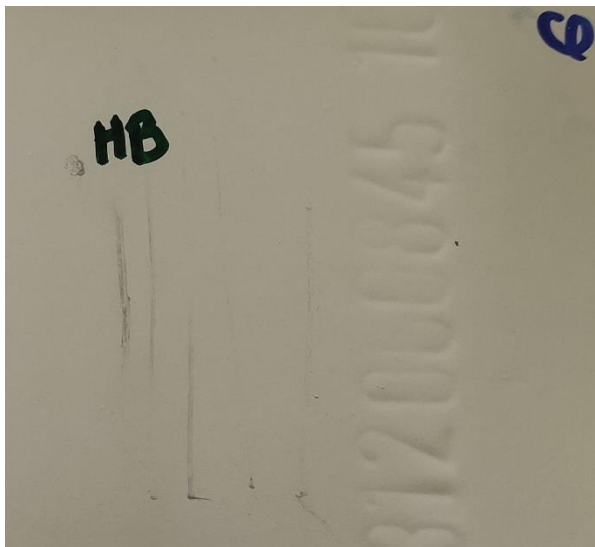
Utvrđena je tvrdoća HB.

Tablica 5.13. Podjela olovaka prema tvrdoći

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------|----|----|----|----|----|----|----|---|----|---|---|----|----|----|----|----|----|----|----|-------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| 9B | 8B | 7B | 6B | 5B | 4B | 3B | 2B | B | HB | F | H | 2H | 3H | 4H | 5H | 6H | 7H | 8H | 9H | | | | | | | | | | |
| Mekše | | | | | | | | | | → | | | | | | | | | | Tvrđe | | | | | | | | | |



Slika 5.34. Izvođenje mjerenja tvrdoće premaza olovkama



Slika 5.35. Izmjerena tvrdoća premaza prema ISO 15184

5.4.1.5. Mjerenje tvrdoće premaza prema Buchholzu

Ispitivanje tvrdoće premaza prema Buchholzu provedeno je pomoću uređaja tvrtke Erichsen, model 263, sukladno normi ISO 2815. Metoda se zasniva na utiskivanju utega u premaz. Uteg je kovani disk od nehrđajućeg čelika, poznate mase iznosa 500 g.

Uređaj se položi na premaz u trajanju od 30 sekundi, potom se stereomikroskopom mjeri duljina oštećenja. Potrebno je napraviti 5 mjerenja te se u obzir uzima aritmetička sredina.

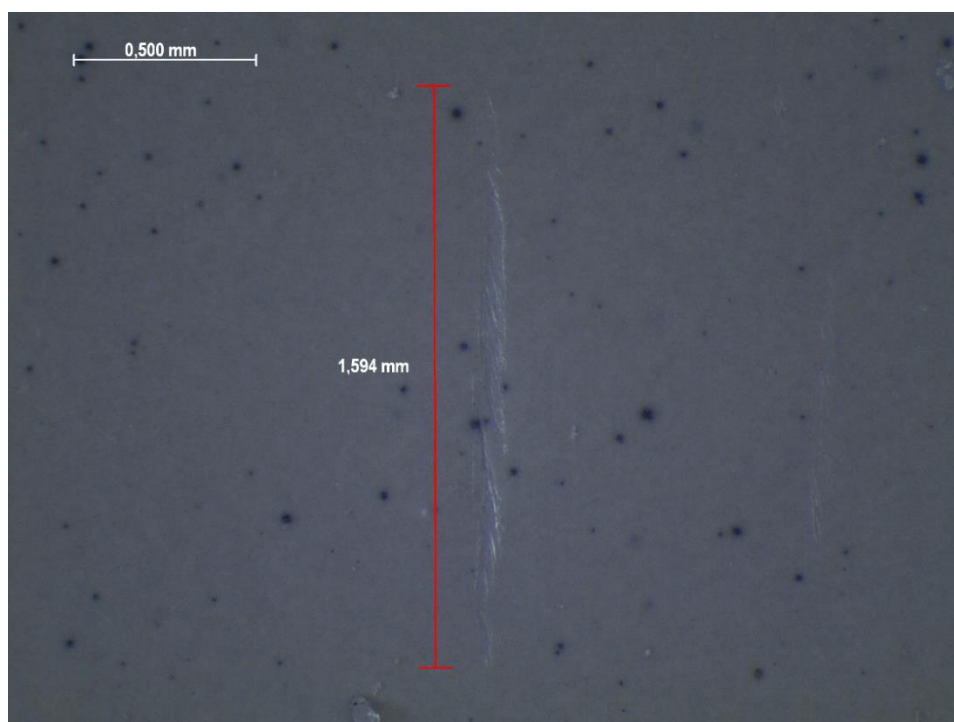
U tablici 5.14. su dane izmjerene vrijednosti na uzorku broj 6, a na slikama 5.36. i 5.37. prikazan je postupak te mikroskopski uvećano i izmjereno udubljenje.

Tablica 5.14. Izmjerene vrijednosti duljina udubljenja na uzorku broj 6

| Mjerenje | Duljina udubljenja [mm] |
|--|-------------------------|
| 1. | 1,457 |
| 2. | 1,594 |
| 3. | 1,577 |
| 4. | 1,502 |
| 5. | 1,480 |
| Arit. Sredina, l : | 1,522 |



Slika 5.36. Postavljanje utega na uzorak



Slika 5.37. Mjerenje udubine na uzorku broj 6 pod stereomikroskopom

S dobivenom vrijednošću aritmetičke sredine potrebno je izračunati otpor premaza α_B prema sljedećem izrazu:

$$\alpha_B = \frac{100}{l} \quad (13)$$

gdje je l srednja vrijednost duljina udubljenja izražena u mm.

Dubina utiskivanja računa se prema formuli:

$$h = 8 \cdot l^2 \quad (14)$$

Izračunata vrijednost dubine utiskivanja iznosi 18,53 μm , dok je otpor premaza, tj. Buchholz – ova tvrdoća udubljenja $\alpha_B = 65,7$.

5.4.2. Ispitivanje uzoraka u vlažnoj komori

Svrha vlažne komore jest simuliranje ponašanja materijala u vlažnoj i toploj atmosferi kako bi se odredila otpornost premaza na vlagu. Korišten je uređaj *Humidity Cabinet Model AB6* (slika 5.38.) te su ispitivanja provedena sukladno normi ISO 6270-2. Temperatura tokom ispitivanja iznosi $40 \pm 3^\circ \text{C}$ pri relativnoj vlažnosti od 100%.

S obzirom na zadane okolišne uvjete C5, zahtijevano trajanje testiranja je 720 h.

Testirani su uzorci 3 i 4. Slika 5.39. prikazuje uzorke nakon različitih vremenskih perioda provedenih u komori.



Slika 5.38. Vlažna komora, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB



Slika 5.39. Uzorci nakon 384 i 720 h provedenih u vlažnoj komori

Po izlasku iz komore, na uzorcima nisu uočene vidljive nepravilnosti.

Ocijenjeno je:

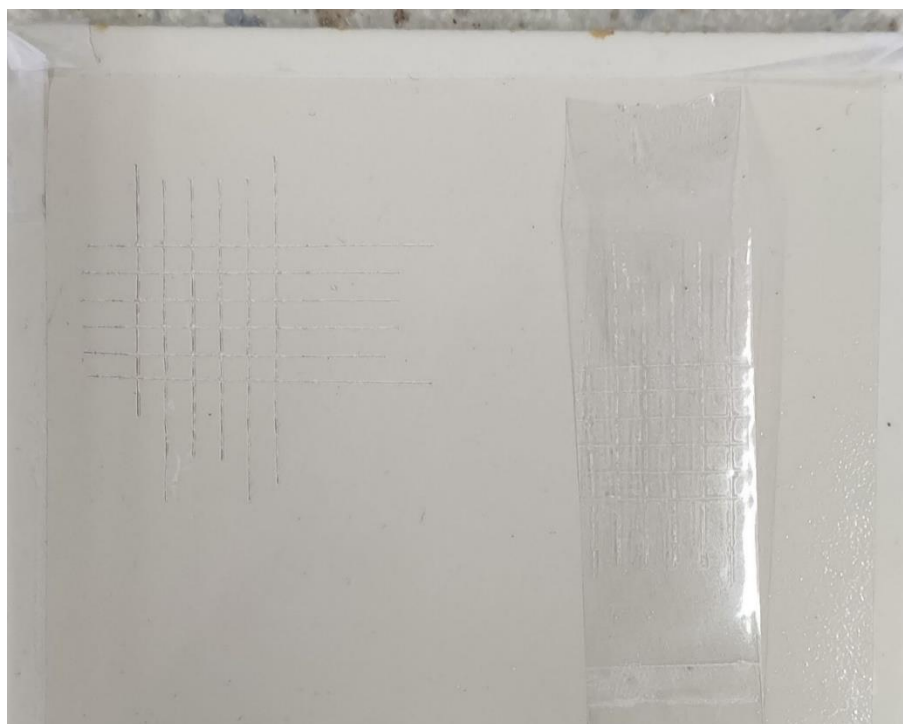
- Stupanj mjehuranja na oba uzorka 0 (S0)
- Stupanj hrđanja na oba uzorka Ri 0.

Kao i na uzorcima iz prethodnog poglavlja, provedena su redom sljedeća ispitivanja:

- *Cross cut* test prema ISO 2409:2013
- *Pull off* test prema ISO 4624
- Elektrokemijska impedancijska spektroskopija prema ISO 16773-2:2016
- Mjerenje tvrdoće premaza olovkama prema ISO 15184
- Mjerenje tvrdoće premaza prema Buchholzu prema ISO 2815.

5.4.2.1. *Cross cut* ispitivanje prionjivosti – vlažna komora

Na slici 5.40. prikazan je rezultat *Cross cut* testa na uzorku broj 4. Uspoređujući rezultat s tablicom iz norme ISO 2409 dana je ocjena 0.



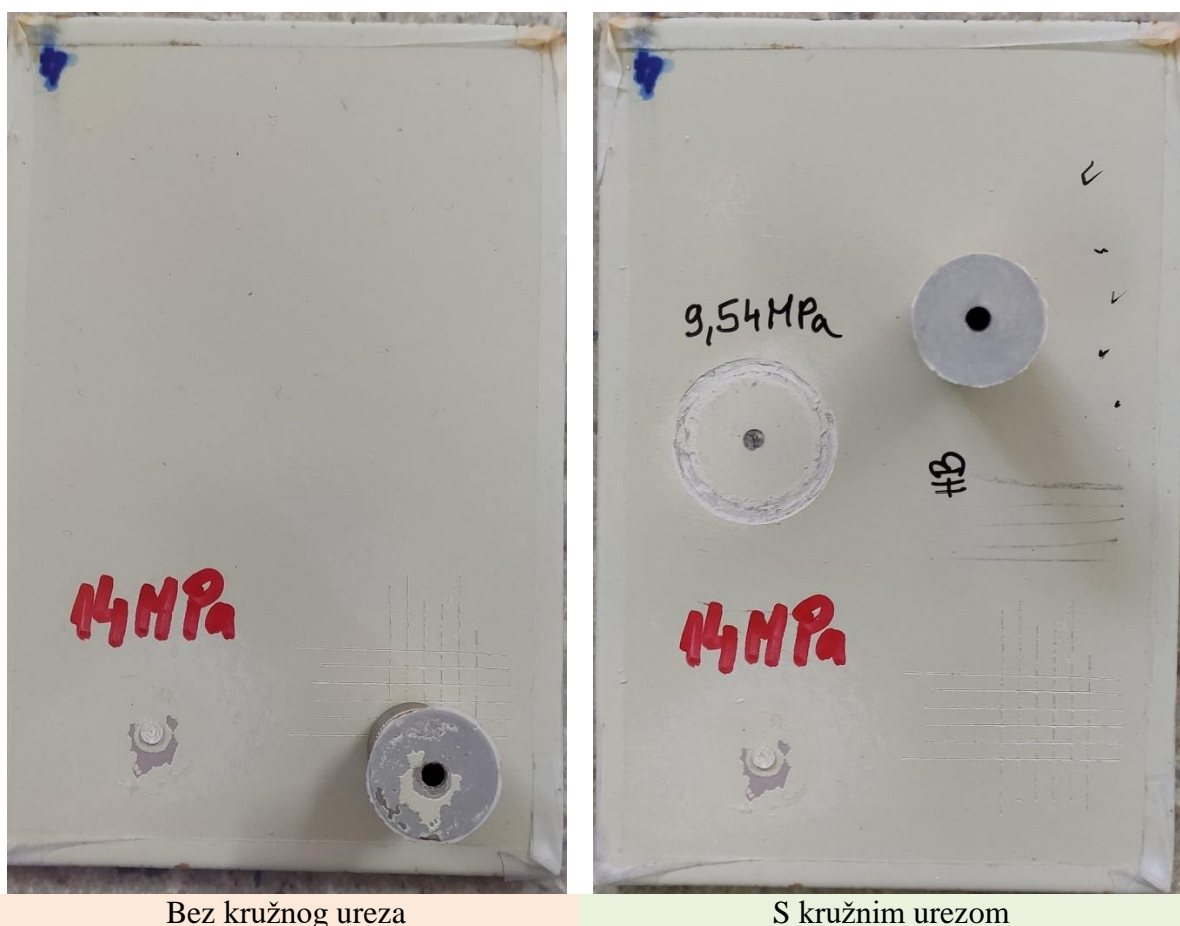
Slika 5.40. Rezultat *Cross cut* testa, uzorak br. 4

5.4.2.2. *Pull off* ispitivanje prionjivosti – vlažna komora

Pull off test prionjivosti je izveden s kružnim urezom i bez njega. U tablici 5.15. i na slici 5.41. su navedeni rezultati ispitivanja.

Tablica 5.15. Rezultati *Pull off* ispitivanja na uzorku br. 4

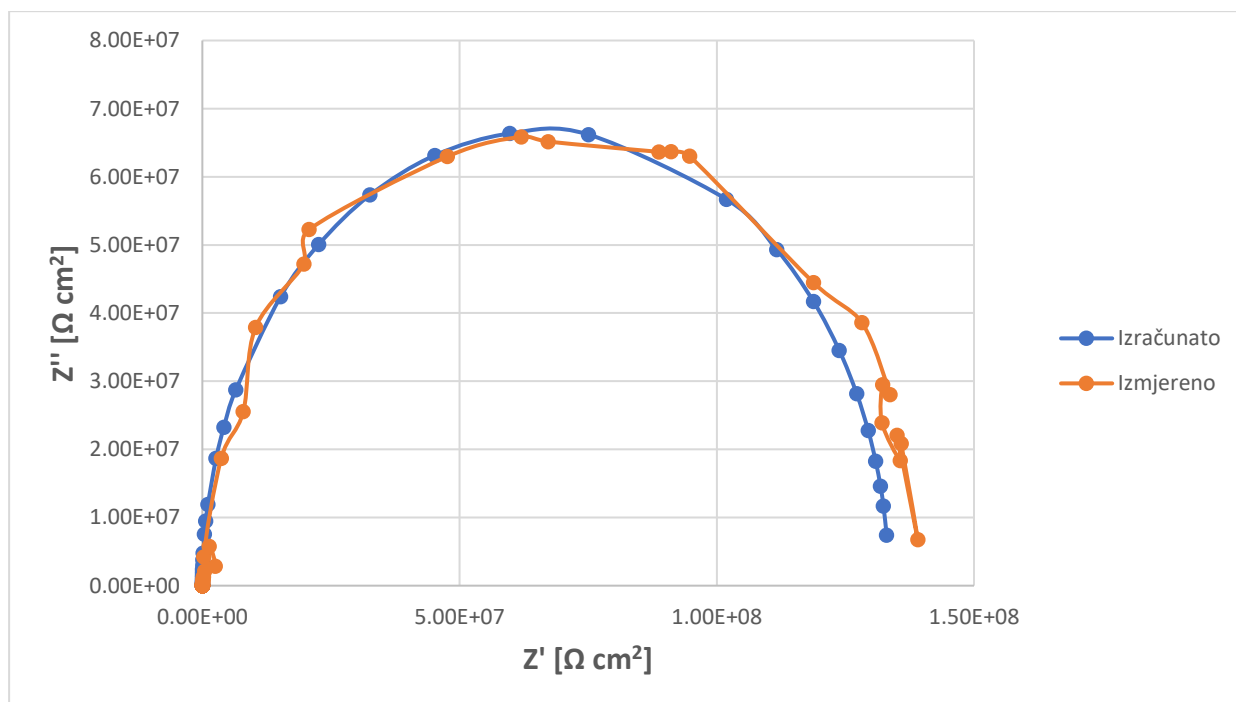
| Uzorak | S kružnim urezom | MPa |
|--------|------------------|-------|
| 4 | Ne | 14,00 |
| | Da | 9,54 |



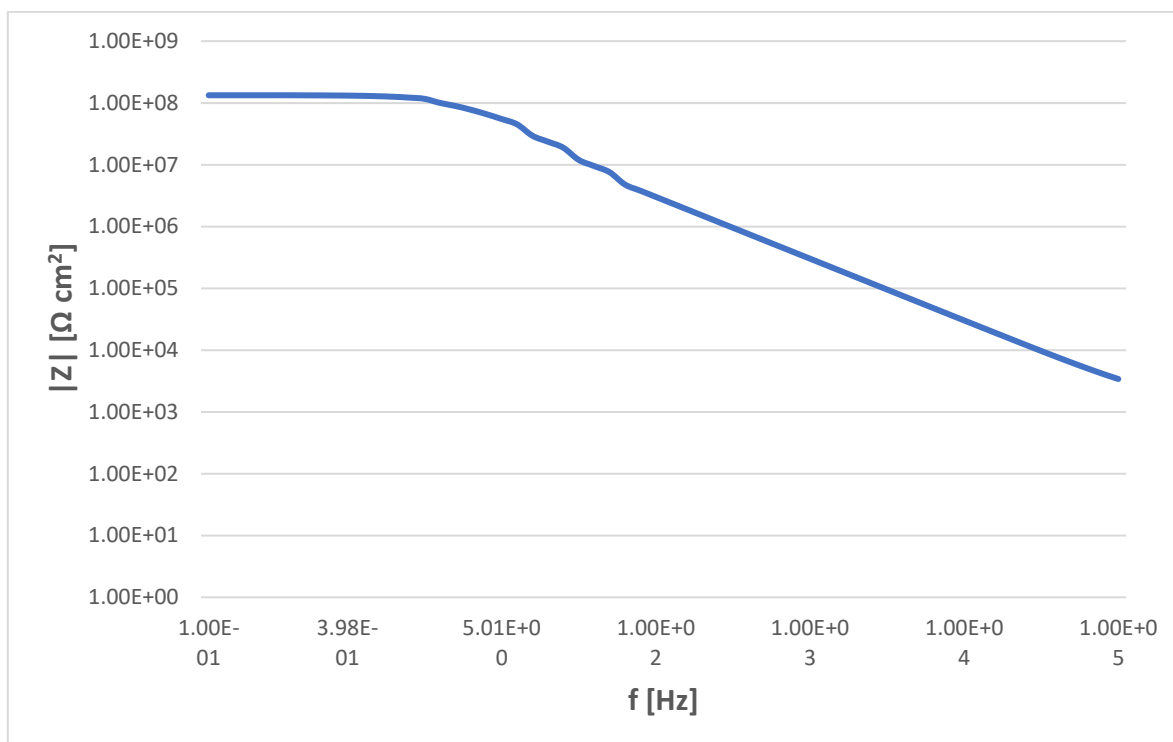
Slika 5.41. Rezultati *Pull off* ispitivanja na uzorku broj 4

5.4.2.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija – vlažna komora

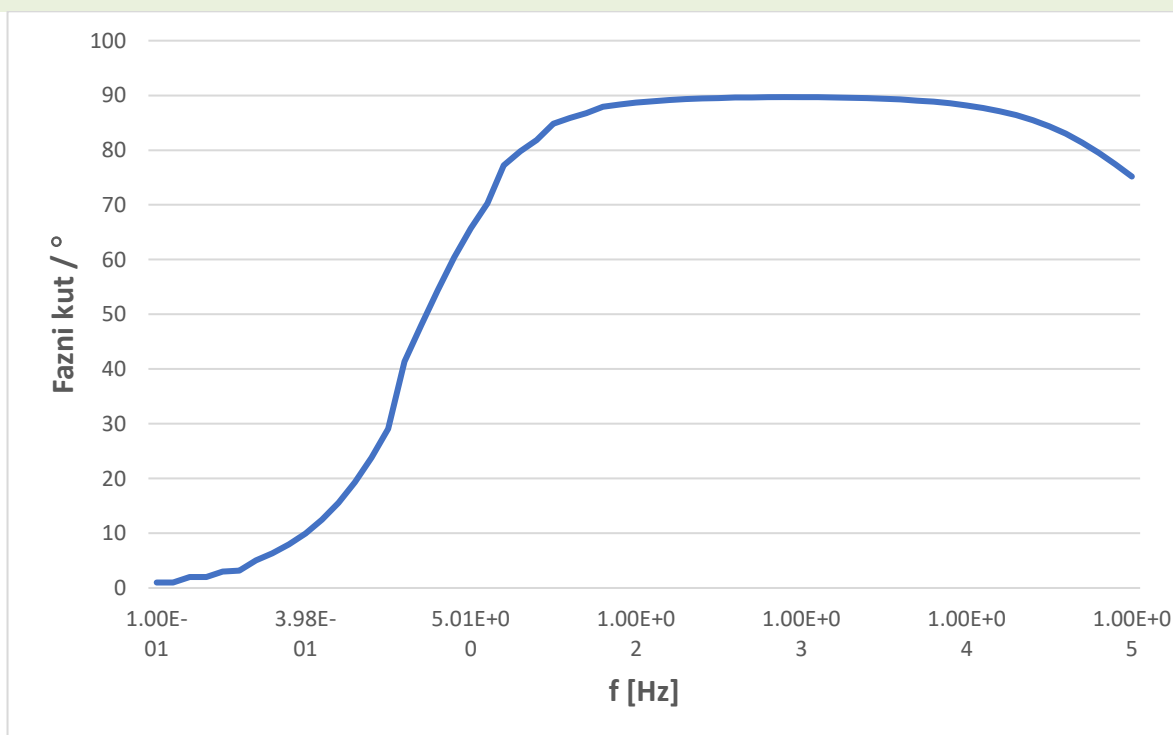
Na uzorku broj 3 proveden je test elektrokemijske impedancijske spektroskopije, sukladno normi ISO 16773-2. Elektrode i vrijednosti parametara isti su kao i prilikom izvođenja testa na uzorku 1, osim amplitude koja je u ovom slučaju postavljena na 100 mV. Uzorak je testiran 24 h nakon vađenja iz vlažne komore. Za elektrolit je u ovom slučaju korištena destilirana voda. Na slici 5.42. i 5.43. prikazani su dobiveni rezultati u obliku Nyquistov-og i Bodeov-og dijagrama.



Slika 5.42. Nyquistov dijagram nakon 720 h izloženosti u vlažnoj komori



Modul impedancije



Fazni kut

Slika 5.43. Bode-ov prikaz modula impedancije i faznog kuta u funkciji frekvencije nakon 720 h u vlažnoj komori

5.4.2.4. Mjerenje tvrdoće premaza olovkama – vlažna komora

Ispitivanje je provedeno na uzorku broj 4 u skladu s normom ISO 15184 te je utvrđena tvrdoća HB. Rezultat je prikazan na slici 5.44.



Slika 5.44. Rezultat mjerenja tvrdoće premaza olovkama na uzorku broj 4

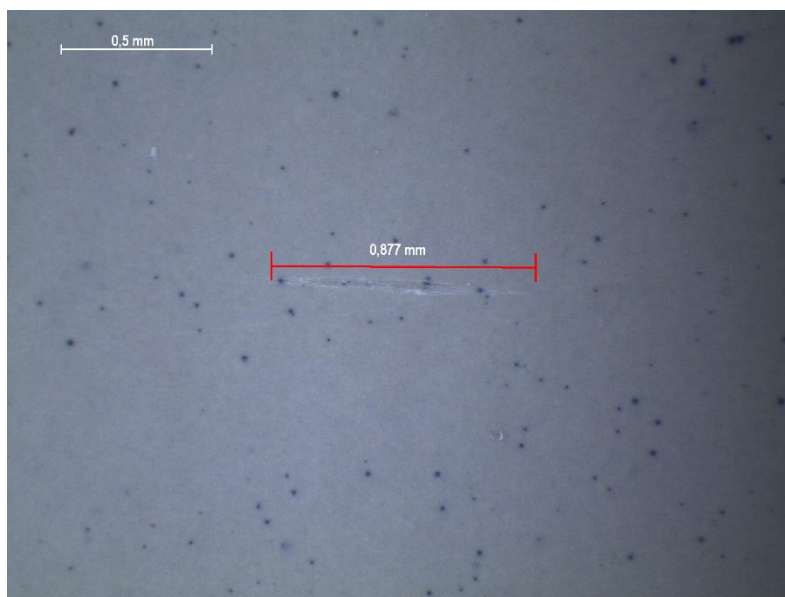
5.4.2.5. Mjerenje tvrdoće premaza prema Buchholzu – vlažna komora

Na uzorku broj 4, prema ISO 2815 provedeno je mjerenje tvrdoće premaza prema Buchholzu. Izmjerene vrijednosti prikazane su u tablici 5.16.

Tablica 5.16. Izmjerene vrijednosti duljina udubljenja, uzorak broj 4

| Mjerenje | Duljina udubljenja [mm] |
|----------------------|-------------------------|
| 1. | 1,125 |
| 2. | 1,077 |
| 3. | 0,877 |
| 4. | 1,103 |
| 5. | 1,299 |
| Arit. sredina | 1,096 |

Na slici 5.45. prikazano je jedno od mjerenja dobiveno stereomikroskopom.



Slika 5.45. Mjerenje udubine na uzorku pod stereomikroskopom na uzorku broj 4

Iz izmjerenih vrijednosti duljina udubljenja, prema izrazima (13) i (14) slijedi da je dubina utiskivanja h jednaka $9,6 \mu\text{m}$ te Buchholz – ova tvrdoća premaza α_B iznosi 91.22.

5.4.3. Ispitivanje uzoraka – slana komora

Test slane komore proveden je sukladno normi ISO 9227. Ispitivani su uzorci 2 i 7.

Korišten je uređaj proizvođača Ascott, model S450, prikazan na slici 5.46. Razrijeđena 5%-tna otopina NaCl-a se u vidu magle raspršuje po ispitnim uzorcima te se na taj način simulira izlaganje u morskoj atmosferi. Vrijednosti parametara slane komore su sljedeći:

- Temperatura unutar komore je jednaka $35 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$
- Tlak komprimiranog zraka iznosi od 0,14 do 0,7 bara
- Relativna vlažnost je 100%
- pH 5 %-tne vodene otopine NaCl iznosi od 6,5 do 7,2.

S obzirom da je zadana kategorija korozivnosti okoliša C5, zahtijevano trajanje testiranja sukladno standardu ISO 12944-6 iznosi 1440 h, tj. 60 dana.

Prije stavljanja u slanu komoru, na uzorcima je skalpelom napravljen urez širine 0,2 mm i duljine 50 mm. Po izlasku iz komore, na tom se području ocjenjuje nastali stupanj korozije, što daje informaciju o tome kakva je zaštita premaza ukoliko dođe do njegova oštećenja.



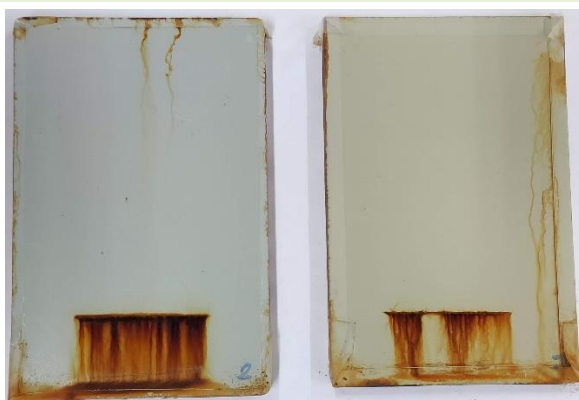
Slika 5.46. Laboratorij za zaštitu materijala, FSB

Na slici 5.47. prikazani su uzorci prije, tokom te nakon vađenja iz komore.



0 h

720 h



1080 h

1440 h

Slika 5.47. Uzorci broj 2 i 7 nakon 0, 720, 1080 i 1440 h u slanoj komori

Na uzorcima nisu primijećene vidljive nepravilnosti te je ocijenjeno:

- Stupanj mjehuranja na oba uzorka 0 (S0)
- Stupanj hrđanja na oba uzorka Ri 0.

Nakon vađenja iz komore uzorci su odstajali 24 h te su potom provedena sljedeća ispitivanja:

- Ocjenjivanje stupnja korozije oko ureza prema ISO 12944-6
- *Cross cut* ispitivanje prionjivosti prema ISO 2409:2013
- *Pull off* test prema ISO 4624
- Elektrokemijska impedancijska spektroskopija prema ISO 16773-2:2016
- Mjerenje tvrdoće premaza olovkama prema ISO 15184
- Mjerenje tvrdoće premaza prema Buchholzu prema ISO 2815.

5.4.3.1. Ocjenjivanje stupnja korozije oko ureza

Već je spomenuto da se prije izlaganja u slanoj komori uzorci zarezuju, jer se na taj način može pretpostaviti kako će se premaz ponašati u korozivnoj sredini na mjestima gdje je došlo do oštećenja.

Ispitivanje je provedeno sukladno normi ISO 4628 – 8.

Na području ureza se nakon izlaska iz komore uklanja premaz te se na svakih 5 mm mjeri širina zone korozije. Na slici 5.48. je prikazan urez s podjelama za mjerenje.



Slika 5.48. Urez pripremljen za mjerenje zone korozije na uzorku broj 2

Stupanj korozije se zatim računa prema izrazu:

$$M = \frac{c - w}{2} \quad (14)$$

gdje je M ocjena stupnja korozije, c aritmetička sredina širina zona korozije u mm te w širina ureza u mm.

Izračunata vrijednost c iznosi 0,9 mm, širina ureza je 0,2 mm iz čega slijedi da je ocjena stupnja korozije $M = 0,35$ mm. Prema normi, zahtijevana vrijednost M mora biti manja od 1 mm stoga je dobivena ocjena zadovoljavajuća.

5.4.3.2. *Cross cut ispitivanje prionjivosti – slana komora*

Na slici 5.49. prikazan je rezultat *Cross cut* testa na uzorku broj 2. Uspoređujući rezultat s tablicom iz norme ISO 2409 dana je ocjena 0.



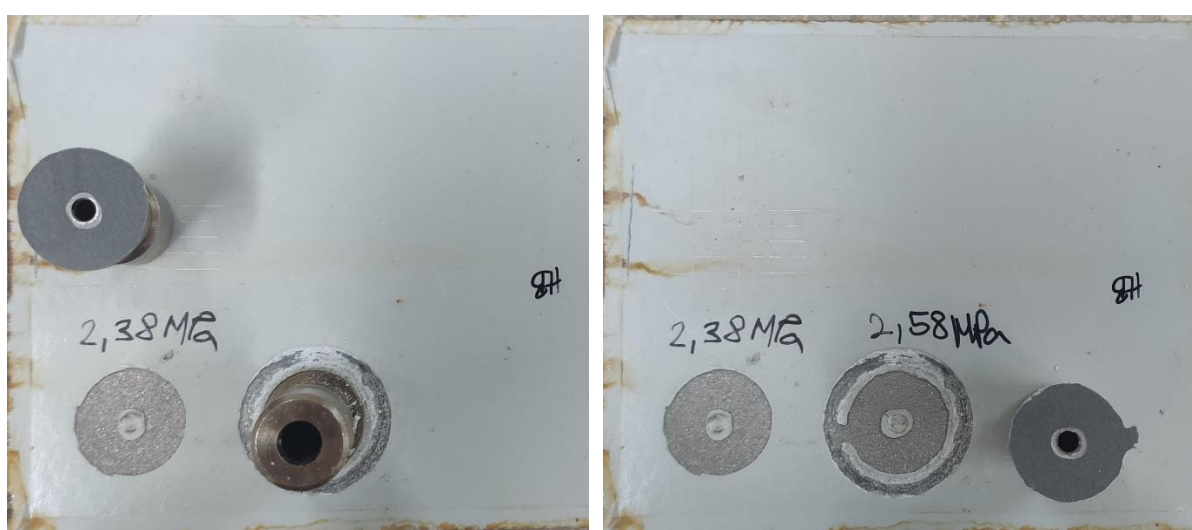
Slika 5.49. Rezultat *Cross cut* ispitivanja na uzorku broj 2

5.4.3.3. Pull off ispitivanje prionjivosti – slana komora

Pull off test je izveden s kružnim urezom i bez njega. U tablici 5.17. i na slici 5.50. su navedeni rezultati ispitivanja.

Tablica 5.17. Rezultati Pull off ispitivanja nakon 1440 h izloženosti u slanoj komori

| Uzorak | S kružnim urezom | MPa |
|--------|------------------|------|
| 2 | Ne | 2,38 |
| | Da | 2,58 |



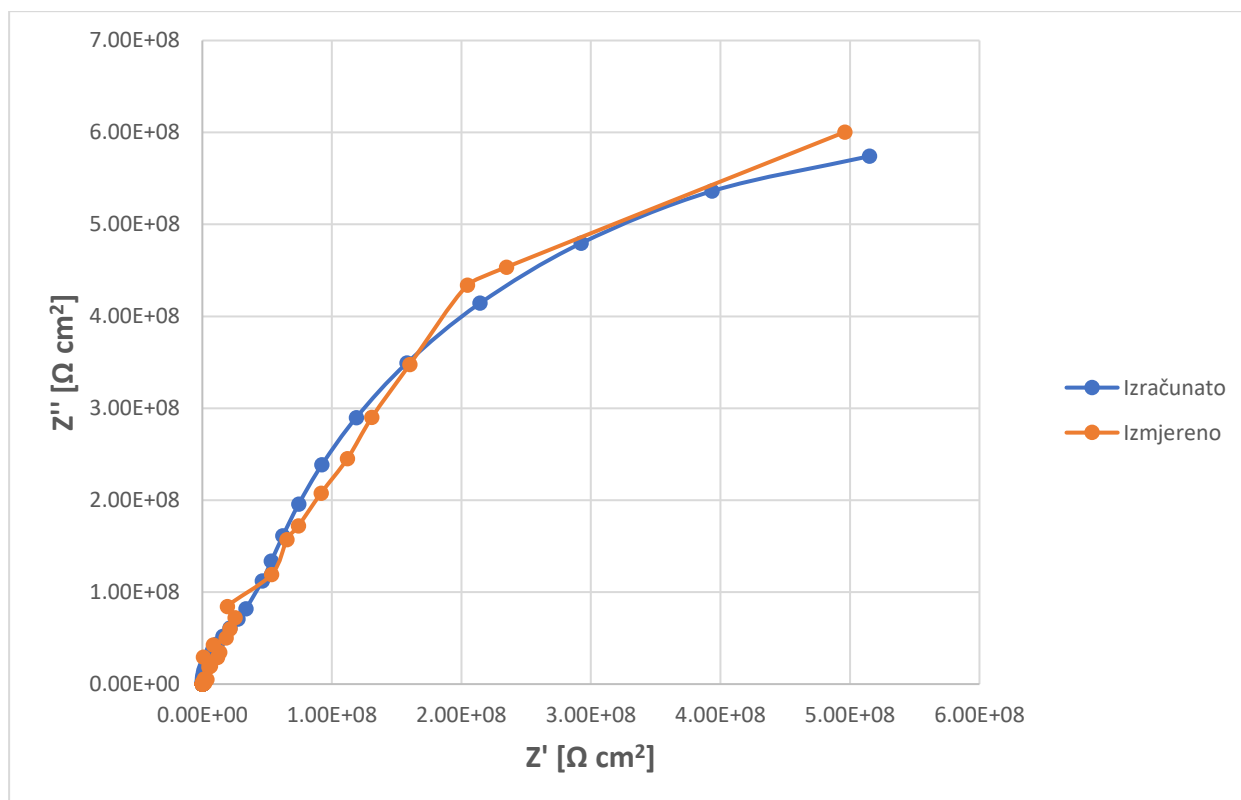
Bez kružnog ureza

S kružnim urezom

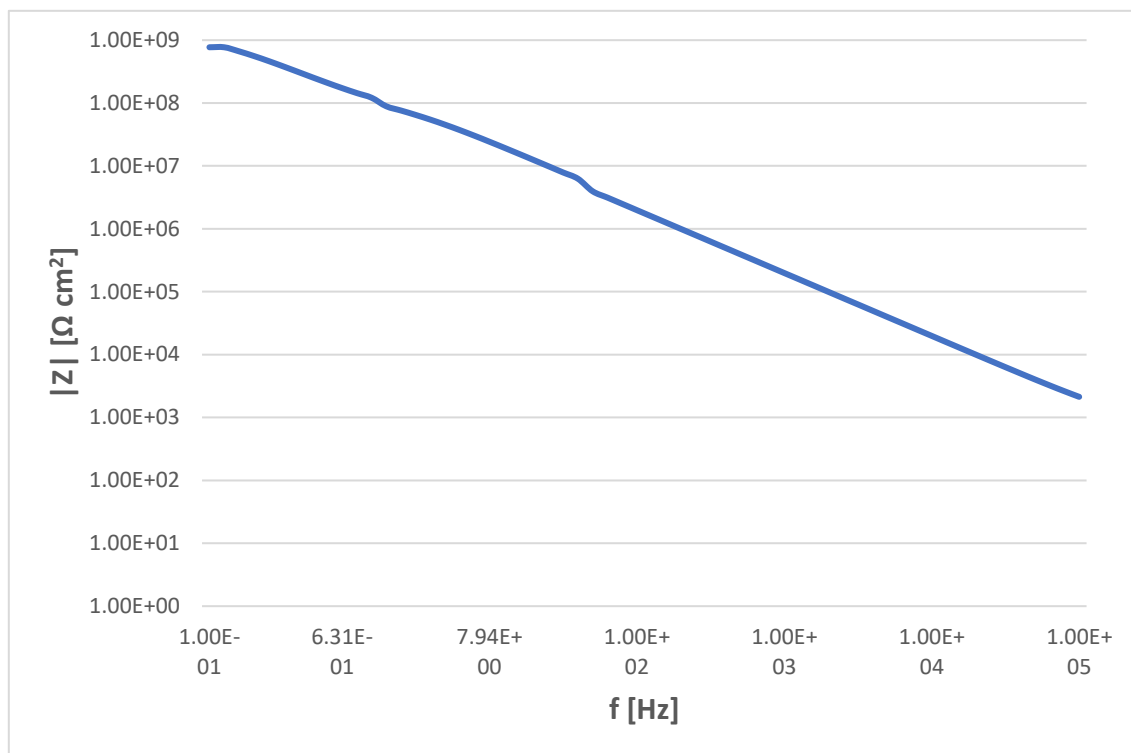
Slika 5.50. Prikaz rezultata Pull off testiranja nakon 1440 h izloženosti u slanoj komori

5.4.3.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija – slana komora

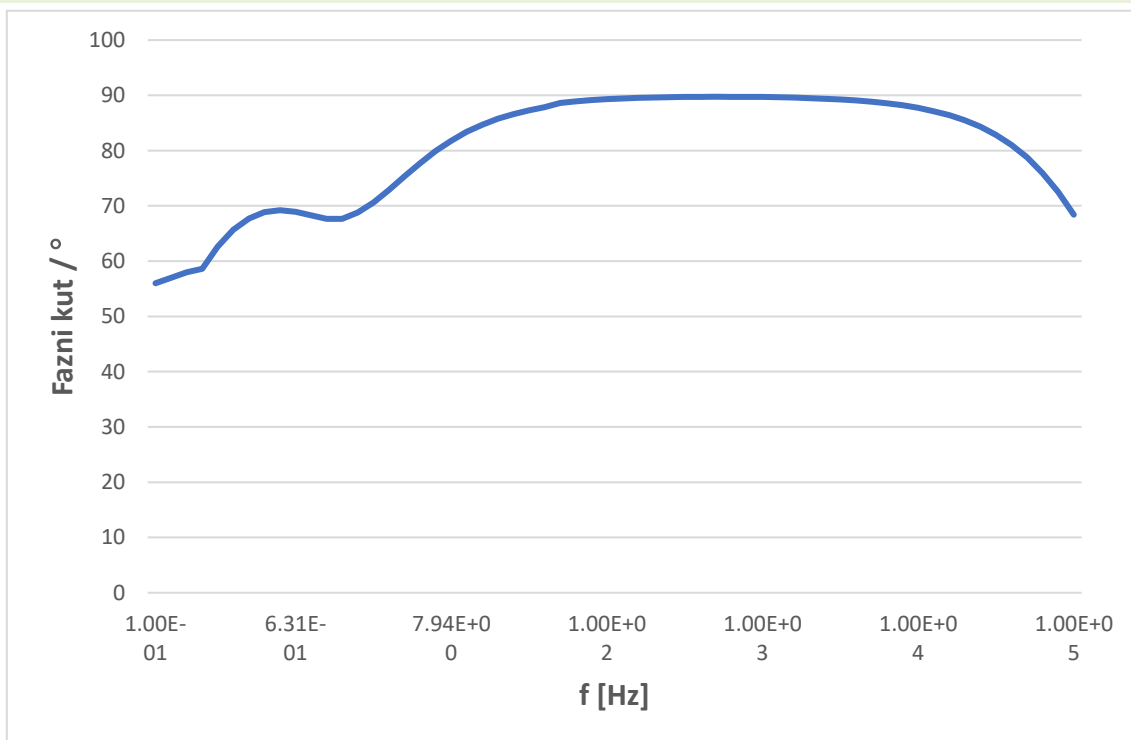
Na uzorku broj 7 proveden je test elektrokemijske impedancijske spektroskopije, sukladno normi ISO 16773-2. Elektrode i vrijednosti parametara isti su kao i prilikom izvođenja testa na uzorku 1, osim amplitude koja je u ovom slučaju postavljena na 100 mV. Uzorak je ispitan 24 h nakon vađenja iz slane komore. Za elektrolit je u ovom slučaju korištena 5%-tna otopina NaCl. Na slici 5.51. i 5.52. prikazani su dobiveni rezultati u obliku Nyquistov-og i Bodeov-og dijagrama.



Slika 5.51. Nyquistov dijagram nakon 1440 h izloženosti u slanoj komori



Modul impedancije

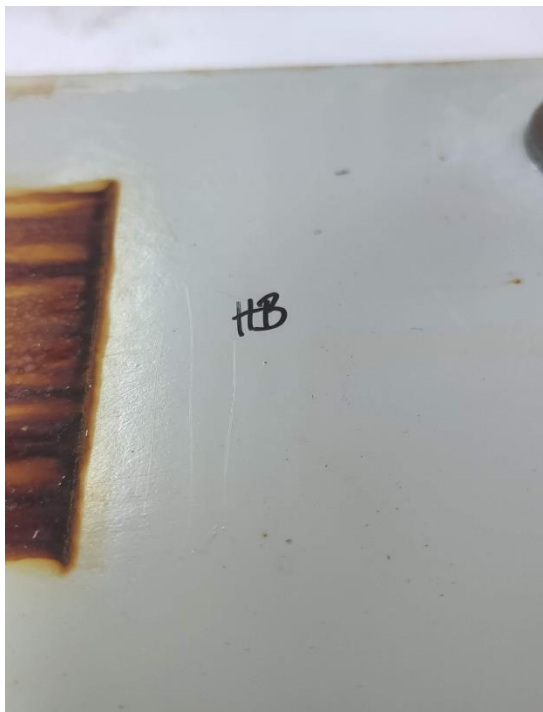


Fazni kut

Slika 5.52. Bode-ov prikaz modula impedancije i faznog kuta u funkciji frekvencije nakon 1440 h u vlažnoj komori

5.4.3.5. Mjerenje tvrdoće premaza olovkama prema – slana komora

Ispitivanje je provedeno na uzorku broj 2 u skladu s normom ISO 15184 te je utvrđena tvrdoća HB. Rezultat je prikazan na slici 5.53.



Slika 5.53. Rezultat mjerenja tvrdoće premaza olovkama na uzorku broj 2

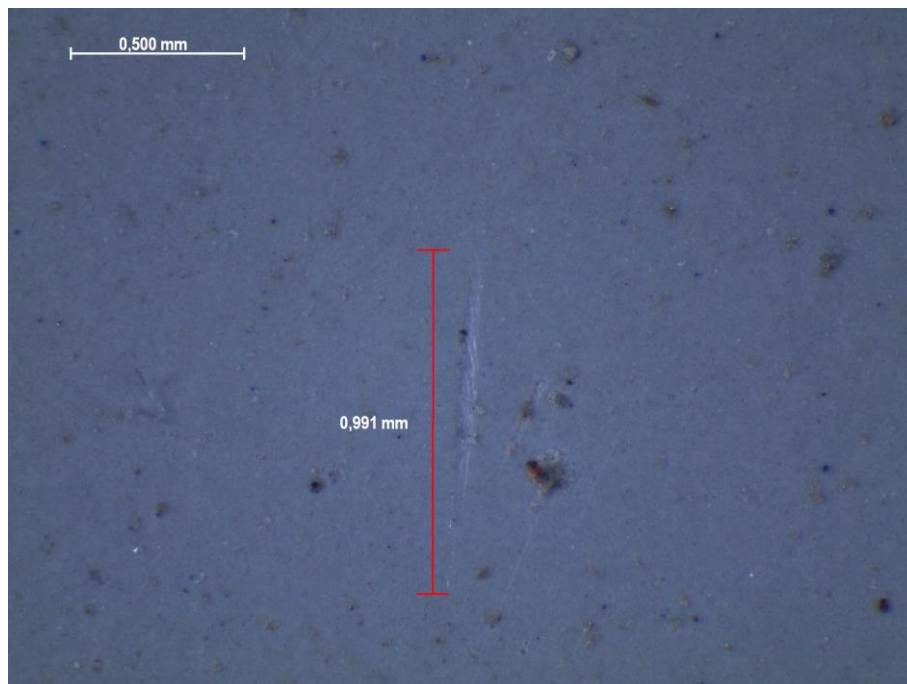
5.4.3.6. Mjerenje tvrdoće premaza prema Buchholzu – slana komora

Na uzorku broj 2, sukladno normi ISO 2815 provedeno je mjerenje tvrdoće premaza prema Buchholzu. Izmjerene vrijednosti prikazane su u tablici 5.18.

Tablica 5.18. Izmjerene vrijednosti duljina udubljenja na uzorku broj 2

| Mjerenje | Duljina udubljenja [mm] |
|--------------|-------------------------|
| 1. | 0,950 |
| 2. | 0,826 |
| 3. | 0,991 |
| 4. | 0,888 |
| 5. | 0,945 |
| Arit.sredina | 0,92 |

Na slici 5.54. prikazano je jedno od mjerenja dobiveno stereomikroskopom.



Slika 5.54. Mjerenje udubine na uzorku pod stereomikroskopom na uzorku broj 2

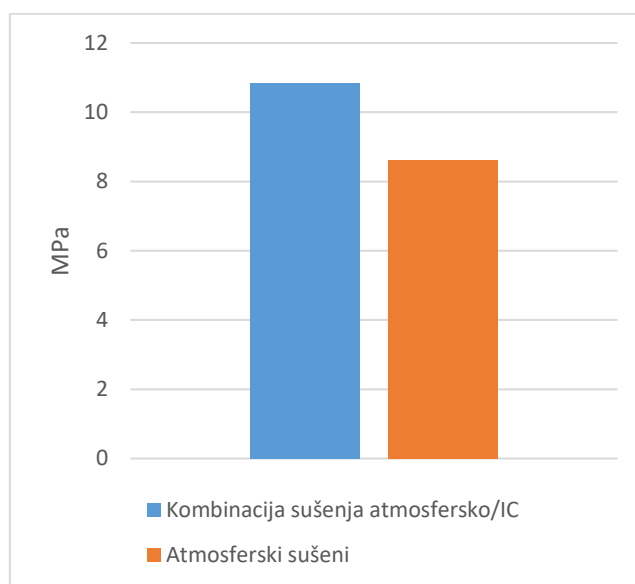
Iz izmjerenih vrijednosti duljina udubljenja, prema izrazima (13) i (14) slijedi da je dubina utiskivanja h jednaka $6,77 \mu\text{m}$ te Buchholz – ova tvrdoća premaza α_B iznosi 108,69.

6. ANALIZA REZULTATA

U ovom su poglavlju analizirani rezultati dobiveni u eksperimentalnom dijelu rada. Na svim analiziranim uzorcima nanesen je isti sustav premaza, naveden u poglavlju 5.

6.1. Analiza ispitivanja prionjivosti

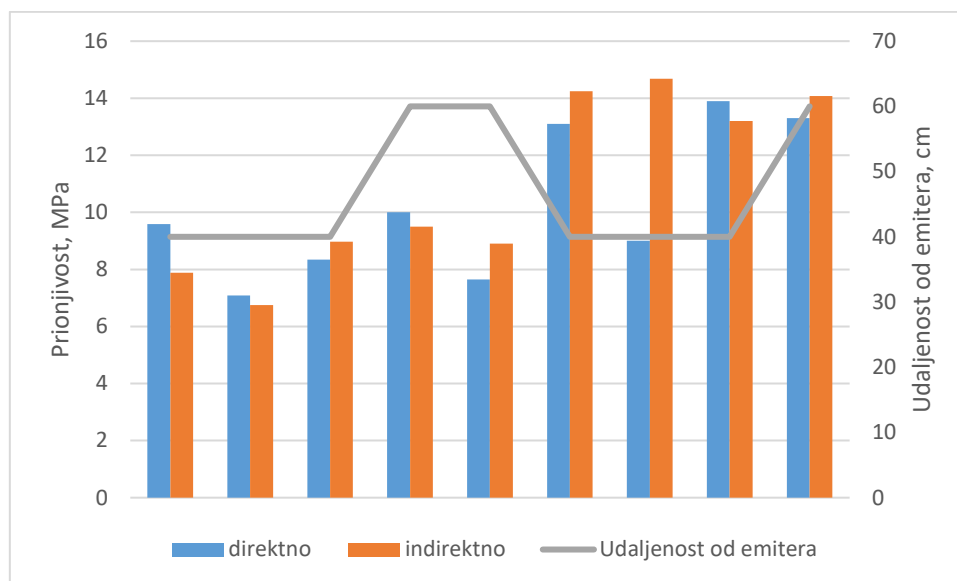
Na slici 6.1. grafički je prikazana usporedba prosječnih rezultata *Pull off* ispitivanja premaza koji su sušeni kombinacijom atmosfersko/IC sušenje te premaza sušenih isključivo atmosferski.



Slika 6.1. Usporedba *Pull off* ispitivanja kombinirano i atmosferski sušenih premaza

Prosječni rezultat svih ispitivanih premaza sušenih kombinacijom atmosferski/IC iznosi 10,85 MPa, dok je kod atmosferski sušenih rezultat nešto niži te iznosi 8,61 MPa.

Prilikom IC sušenja dio uzoraka bio je direktno izložen emiteru, dok je dio bio izložen indirektno, uz pomoć reflektirajuće podloge. Na slici 6.2. grafički je prikazana usporedba *Pull off* ispitivanja direktno/indirektno izloženih uzoraka za različite udaljenosti od IC emitera.



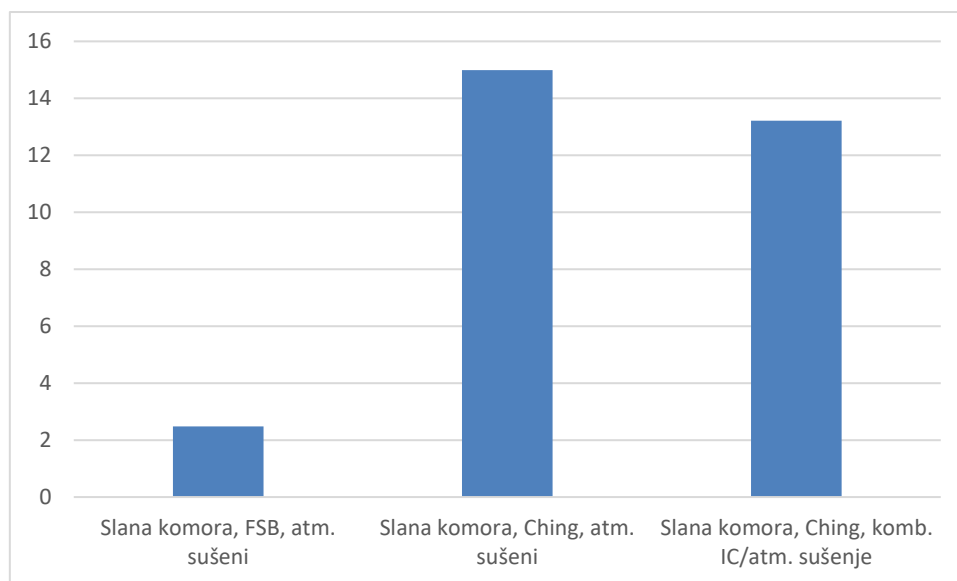
Slika 6.2. Usporedba *Pull off* ispitivanja na direktno i indirektno izložene uzorke na različitim udaljenostima od IC emitera

Iz grafa na slici 6.2. je vidljivo da se dobiveni rezultati između direktno i indirektno izloženih uzoraka neznatno razlikuju. Prosječna vrijednost testa prionjivosti kod svih direktno izloženih uzoraka iznosi 10,22 MPa dok kod indirektno izloženih ona iznosi nešto više, odnosno 10,91 MPa. Također, iz priloženih rezultata, može se zaključiti da udaljenost od emitera nema utjecaja na kvalitetu sušenja.

Na slici 6.3. prikazan je dijagram s rezultatima *Pull off* ispitivanja na uzorcima koji su bili izloženi 1440 h u slanoj komori. Jedan dio uzoraka je ispitivan kod proizvođača boje Ching, dok je drugi dio odrađen u Laboratoriju za zaštitu materijala, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

Vidljivo je da su svi uzorci u prosjeku ostvarili dobre rezultate, osim uzoraka iz prve skupine koji prema normi ISO 4624 ne zadovoljavaju.

Uzorci iz prve i druge skupine (na dijagramu sa slike 6.3.) su sušeni i testirani u potpuno jednakim uvjetima s nanesenim istim sustavom premaza, stoga ovakvo rasipanje rezultata nije objašnjivo te bi ispitivanje trebalo ponoviti.



Slika 6.3. Grafički prikaz rezultata *Pull off* ispitivanja uzoraka nakon izlaganja u slanoj komori

Cross cut ispitivanje prionjivosti odrađeno je samo na atmosferski sušenim uzorcima te su svi ostvarili ocjenu 0.

6.2. Analiza ispitivanja tvrdoće

Provedeno je mjerenje tvrdoće olovkama sukladno ISO 15184 i prema Buchholzu sukladno ISO 2815. ispitivani su uzorci bez prethodnog izlaganja u komori, zatim nakon 720 h u vlažnoj te nakon 1440 h provedenih u slanoj komori. Rezultati su dani u tablici 6.1.

Tablica 6.1. Rezultati mjerenja tvrdoće prema ISO 15184 i ISO 2815

| | Mjerenje tvrdoće olovkama | Prema Buchholzu, α_B |
|---------------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| Etaloni | HB | 65,7 |
| Nakon 720 h u vlažnoj k. | HB | 91,22 |
| Nakon 1440 h u slanoj k. | HB | 108,69 |

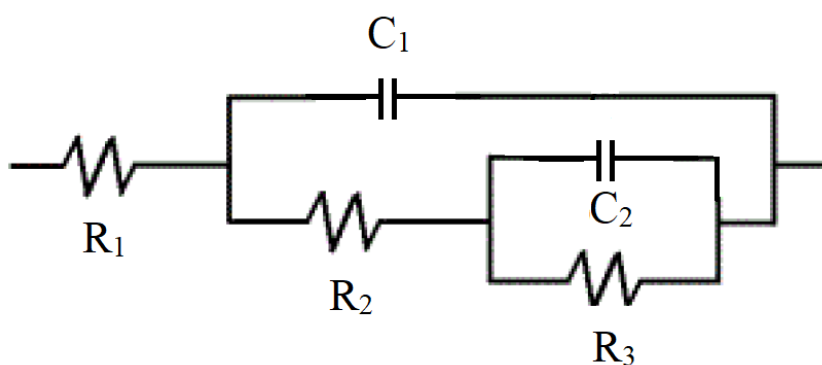
Iz tablice je vidljivo da je tvrdoća mjerena olovkama ostala nepromijenjena, dok je prema Buchholzu vidljiva razlika među dobivenim vrijednostima. Najveći rezultat ostvaren je na

uzorcima nakon slane komore, zatim nešto niži su ostvarili uzorci nakon vlažne, dok je najniži rezultat uočen na uzorcima koji nisu bili izloženi u komorama.

U ovom slučaju „više“ nije značilo i „bolje“ jer su uzorci nakon vremena provedenog u komorama dobili na tvrdoći uslijed gubitka elastičnosti, što nije poželjna karakteristika premaza.

6.3. Analiza rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije

Na slici 6.4. prikazan je odabrani model ekvivalentnog električnog kruga za opisivanje impedancijskih spektara. Odabrani strujni krug koristi se za opisivanje poroznog premaza, odnosno u slučaju kada je elektrolit došao do podloge.



Slika 6.4. Ekvivalentni strujni krug za opisivanje poroznog premaza

6.3.1. Otpor premaza

U tablicama 6.2., 6.3. i 6.4. prikazane su izmjerene vrijednosti kapaciteta i otpora te ukupna vrijednost otpora.

Tablica 6.2. Izmjerene vrijednosti otpora i kapaciteta na uzorku nakon 60 dana uronjenosti u 5%-tnoj otopini NaCl

| $R_1, \Omega \text{ cm}^2$ | $R_2, \Omega \text{ cm}^2$ | $C_1, \text{F/cm}^2$ | $R_3, \Omega \text{ cm}^2$ | $C_2, \text{F/cm}^2$ | $\Sigma R, \Omega \text{ cm}^2$ |
|----------------------------|----------------------------|----------------------|----------------------------|----------------------|---------------------------------|
| $7,850 * 10^2$ | $1,262 * 10^8$ | $7,967 * 10^{-10}$ | $9,089 * 10^8$ | $7,294 * 10^{-10}$ | $1,035 * 10^9$ |

Tablica 6.3. Izmjerene vrijednosti otpora i kapaciteta na uzorku nakon 720 h izloženosti u vlažnoj komori

| $R_1, \Omega \text{ cm}^2$ | $R_2, \Omega \text{ cm}^2$ | $C_1, \text{F/cm}^2$ | $R_3, \Omega \text{ cm}^2$ | $C_2, \text{F/cm}^2$ | $\Sigma R, \Omega \text{ cm}^2$ |
|----------------------------|----------------------------|----------------------|----------------------------|----------------------|---------------------------------|
| $7,850 * 10^2$ | $3,815 * 10^3$ | $2,629 * 10^{-10}$ | $1,334 * 10^8$ | $2,641 * 10^{-10}$ | $1,334 * 10^8$ |

Tablica 6.4. Izmjerene vrijednosti otpora i kapaciteta na uzorku nakon 1440 h izloženosti u slanoj komori

| $R_1, \Omega \text{ cm}^2$ | $C_1, \text{F/cm}^2$ | $R_2, \Omega \text{ cm}^2$ | $C_2, \text{F/cm}^2$ | $R_3, \Omega \text{ cm}^2$ | $\Sigma R, \Omega \text{ cm}^2$ |
|----------------------------|----------------------|----------------------------|----------------------|----------------------------|---------------------------------|
| $7,850 * 10^2$ | $8,034 * 10^{-10}$ | $1,674 * 10^8$ | $9,930 * 10^{-10}$ | $1,046 * 10^9$ | $1,213 * 10^9$ |

Gdje je:

- R_1 otpor elektrolita, [$\Omega \text{ cm}^2$],
- R_2 otpor pora (premaza), [$\Omega \text{ cm}^2$],
- R_3 polarizacijski otpor, [$\Omega \text{ cm}^2$],
- C_1 kapacitet premaza, [F/cm^2],
- C_2 kapacitet dvosloja, [F/cm^2] te
- ΣR ukupni otpor, [$\Omega \text{ cm}^2$].

Iz izmjerenih vrijednosti je vidljivo da su najbolju otpornost pokazali uzorci nakon 60 dana uronjenosti u 5%-tnoj otopini NaCl i uzorci nakon 1440 h izloženosti u slanoj komori kod kojih je izmjeren otpor reda veličine 10^9 te prema ljestvici sa slike 4.5. premaz je pokazao izvrsna zaštitna svojstva. Nešto slabiji rezultat pokazali su uzorci nakon 720 h izloženosti u vlažnoj komori kod kojih je izmjeren otpor od 10^8 , te su prema vrijednosti ukupnog otpora uspoređenog sa slikom 4.5. pokazali dobra zaštitna svojstva.

Generalno nakon provedenih ubrzanih ispitivanja premazi pokazuju zadovoljavajuća zaštitna svojstva.

7. ZAKLJUČAK

Premazi su najčešći oblik zaštite od korozije te kao takvi su predmet mnogih istraživanja u svrhu njihovog unapređenja. Osim same kvalitete premaza, pokazalo se da na njihovu učinkovitost utječe i način sušenja. Također, uz novije tehnologije sušenja značajno se štedi na vremenu, što je za svaki proizvodni proces od velike važnosti.

Jedno od novijih načina sušenja jest sušenje infracrvenim zračenjem. Ono je još uvijek slabo upotrebljavano, no s obzirom na sve prednosti koje pruža to se polako mijenja. Sušenje infracrvenim zračenjem se pokazalo isplativije u ekonomskom, energetskom i ekološkom aspektu od konvencionalnih načina sušenja.

U eksperimentalnom dijelu ovog rada provedeno je ispitivanje na uzorcima sušenim atmosferski te sušenima infracrvenim zračenjem. Na svim uzorcima nanesen je isti sustav otapalnih premaza, proizvođača Ching te je uočeno je sljedeće:

- Atmosfersko sušenje trajalo je otprilike 10 x duže od sušenja IC-om.
- Na uzorcima sušenima IC-om vrijeme sušenja se povećavalo s porastom na udaljenosti od IC emitera, a temperatura na površinama premaza smanjivala. Udaljenost nije utjecala na kvalitetu premaza nakon sušenja.
- Uzorci koji su bili direktno izloženi emiteru osušeni su nešto brže od indirektno izloženih, no nije zamijećena razlika u kvaliteti premaza nakon sušenja.
- Atmosferski sušeni uzorci pokazali su se nešto lošiji prilikom *Pull off* ispitivanja prionjivosti u odnosu na IC-om sušene uzorke.
- IC-om sušeni uzorci pokazali su izvrsne rezultate prilikom *Pull off* ispitivanja prionjivosti nakon 1440 h provedenih u slanoj komori. Za atmosferski sušene uzorke trebalo bi ponoviti ispitivanje zbog velike razlike u rezultatima dobivenih u Ching-u u odnosu na rezultate dobivene u Laboratoriju za zaštitu materijala, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.
- Atmosferski sušeni uzorci testirani su nakon izloženosti 720 h u vlažnoj komori te su ostvarili iznimno dobre rezultate prilikom *Pull off* ispitivanja prionjivosti.
- Na atmosferski sušenim uzorcima ispitivana je tvrdoća sukladno ISO 2815 i ISO 15184. Ispitivani su uzorci prije izloženosti u komorama, zatim nakon 720 h izloženosti u vlažnoj te 1440 h izloženosti u slanoj komori. Prema ISO 15184 tvrdoća se nije

mijenjala dok je prema ISO 15184 bila najveća na uzorcima izloženim u slanoj, a najmanja na uzorcima koji nisu bili izloženi u komorama.

- Elektroskopskom impedancijskom spektroskopijom, ovisno o vrsti ispitivanja, premaz je pokazao izvrsna i dobra zaštitna svojstva.

Zaključno se može reći da su generalno svi uzorci pokazali dosta dobre rezultate neovisno o načinu sušenja. Bez obzira na to, veliku prednost bi se trebalo dati infracrvenom sušenju s obzirom na vrijeme i energiju koja je pritom uštedena.

Možemo pretpostaviti da bi u skorijoj budućnosti sušenje infracrvenim zračenjem trebao postati standard u svim većim proizvodnim postrojenjima.

LITERATURA

- [1] Z. Ahmad: Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control (2006, Butterworth-Heinemann)
- [2] <https://www.thomasindcoatings.com/three-modes-corrosion-protection/> (pristupila 14.9.2020.)
- [3] A. Brenna, F. Corinto, S. Noori, M. Ormellese, M. Pedferri, M. V. Diamanti Memristive Anodic Oxides: Production, Properties and Applications in Neuromorphic Computing, 2018.
- [4] K. Hughes: Inorganic Coatings for Industrial Projects, Performance painting contractors, Inc, Jacksonville, 2018.
- [5] <https://www.corrosionpedia.com/definition/729/lining> (pristupila 11.11.2020.)
- [6] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović: Korozija i zaštita premazima, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2014.
- [7] <https://www.corrosionpedia.com/definition/2195/inhibitive-primer> (pristupila 14.10.2020.)
- [8] M. Gojić: Površinska obrada materijala, Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Sisak, 2010.
- [9] https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB2701716.htm (pristupila 14.9.2020.)
- [10] <https://www.dic-global.com/en/products/polyurethane/> (pristupila 14.10.2020.)
- [11] N. Rački Weihnacht: Boje i lakovi, Chromos boje i Lakovi, Zagreb, 2004.
- [12] A. S. Mujumdar: Handbook of Industrial Drying, CRC Press, 2006.
- [13] M. Awwad Al-Dabbas: Heating by Catalytic Gas Infrared Rays, Mutah University, Karak, Jordan, 2011.
- [14] Narodne novine, Uredba o graničnim vrijednostima sadržaja hlapivih organskih spojeva u određenim bojama i lakovima koji se koriste u graditeljstvu i proizvodima za završnu obradu vozila, Članak 3
- [15] G. Yunlong, W. Meicheng, L. Guiying, A. Taicheng: Recent advances in VOC elimination by catalytic oxidation technology onto various nanoparticles catalysts: a critical review, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China
- [16] <https://www.valmet.com/coatedboard/coating-air-drying.html> (pristupila 14.10.2020.)
- [17] https://www.sunwellglobal.com.tw/lang/sp/Ird_crystallizing_drying_handling_system.html (pristupila 14.10.2020.)

- [18] <http://struna.ihjj.hr/naziv/elektrokemijska-impedancijska-spektroskopija/5266/> (pristupila 14.10.2020.)
- [19] Gamry Instruments, EIS of Organic Coatings and Paints, Application Note, 2011.
- [20] A. Lasia: Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, Springer-Verlag New York, 2014.
- [21] <https://yokistar.en.made-in-china.com/product/MygnpjLUYPWr/China-Temperature-and-Distance-Measurement-Three-Lamp-Automotive-Paints-Infrared-Curing-Lamp.html> (pristupila 14.10.2020.)
- [22] N. Waters, R. Connolly, D. Brown, B. Laskowski: Electrochemical Impedance Spectroscopy for Coating Evaluation using a Micro Sensor, Annual conference of the prognostics and health management society, Santa Monica, SAD, 2014.

PRILOZI

I. CD-R disk