

# Zaštita cijevi od sivog lijeva epoksidnim premazom

---

**Horvat, Mirna**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2022**

*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:235:238641>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-19**

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

**Mirna Horvat**

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# DIPLOMSKI RAD

Mentor:

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

Student:

Mirna Horvat

Zagreb, 2022.

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

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Vesni Alar, dipl. ing., na pomoći i ukazanom povjerenju tijekom pisanja rada.

Zahvaljujem se Marini Samardžiji, mag. ing. cheming. na uloženom trudu, strpljenju i pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela rada.

Zahvaljujem se i svim djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala na pomoći i ugodnoj atmosferi koju su mi pružili tijekom izrade eksperimentalnog dijela rada.

Zahvaljujem se svom suprugu Benjaminu na najvećoj podršci, strpljenju i razumijevanju, te ostatku obitelji i svim prijateljima što su bili uz mene tijekom cijelog mog studiranja.

Mirna Horvat



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: 602-14/22-6/1	
Ur. broj: 15-1703-22-	

### DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **MIRNA HORVAT** Mat. br.: 0035201018

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Zaštita cijevi od sivog lijeva epoksidnim premazom**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Corrosion protection of grey cast iron pipes with epoxy coating**

Opis zadatka:

U radu je potrebno dati prikaz metoda zaštite od korozije koje se danas koriste u zaštiti sivog lijeva. Zaštita premazima spada u tehnologiju zaštite od korozije koja ima vrlo široku primjenu i koja se i danas intenzivno razvija. Opširnije prikazati metodu zaštite sivog lijeva epoksidnim premazom. Opisati prednosti, nedostatke i područje primjene, te trendove razvoja.


U eksperimentalnom dijelu zadatka provesti ispitivanja otpornost prema koroziji u agresivnom mediju te na postojanost prema UV-svjetlu. Odrediti kemijska svojstva premaza te primjenom polarizacijskih (elektrokemijskih) metoda odrediti zaštitno djelovanje epoksidnog premaza. Kritički se osvrnuti na dobivene rezultate i mogućnost primjene analiziranih premaza u zaštiti metalnih konstrukcija.


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

Zadatak zadan:  
5. svibnja 2022.

Rok predaje rada:  
7. srpnja 2022.

Predviđeni datum obrane:  
18. srpnja do 22. srpnja 2022.

Zadatak zadao:   
prof. dr. sc. Vesna Alar

Predsjednica Povjerenstva:  
  
prof. dr. sc. Biserka Runje

## SADRŽAJ

SADRŽAJ .....	I
POPIS SLIKA .....	IV
POPIS TABLICA.....	VII
POPIS OZNAKA .....	IX
POPIS KRATICA .....	X
SAŽETAK.....	XI
SUMMARY .....	XII
1. UVOD.....	1
2. Sivi lijev.....	2
2.1 Sastav sivog lijeva i utjecaj dodataka.....	2
2.1.1 Ugljik .....	3
2.1.2 Silicij .....	3
2.1.3 Mangan.....	3
2.1.4 Fosfor .....	3
2.1.5 Sumpor .....	3
2.2 Svojstva sivog lijeva .....	4
2.2.1 Tehnološka svojstva sivog lijeva .....	4
2.2.2 Mehanička svojstva sivog lijeva .....	4
2.2.3 Ostala svojstva .....	5
3. Osnove zaštite materijala .....	6
3.1 Odabir odgovarajućih materijala.....	7
3.2 Zaštita inhibitorima korozije .....	8
3.3 Prikladan dizajn.....	9
3.4 Elektrokemijska zaštita .....	11
3.4.1 Katodna zaštita.....	11
3.4.2 Anodna zaštita.....	13
3.5 Nanošenje premaza .....	13

4. Metode zaštite sivog lijeva od korozije .....	15
4.1 Zaštita sivog lijeva legiranjem .....	15
4.1.1 Legiranje silicijem.....	15
4.1.2 Legiranje niklom .....	16
4.1.3 Legiranje kromom .....	16
4.1.4 Legiranje bakrom .....	16
4.1.5 Legiranje molidbenom .....	16
4.2 Zaštita sivog lijeva prevlakama.....	17
4.2.1 Alkidi .....	17
4.2.2 Akрили .....	17
4.2.3 Premazi bogati cinkom.....	18
4.2.4 Epoksidi .....	19
4.2.5 Poliuretani .....	19
5. Zaštita organskim prevlakama .....	20
5.1 Komponente premaza.....	20
5.1.1 Vezivo .....	20
5.1.2 Otapalo .....	21
5.1.3 Pigmenti .....	22
5.1.4 Punila .....	22
5.1.5 Aditivi .....	23
6. Epoksidni premazi .....	24
6.1 Epoksidi.....	24
6.1.1 Bisfenol-A (BPA) epoksidne smole.....	26
6.1.2 Bisfenol-F epoksidne smole.....	27
6.1.3 Novalac smole .....	28
6.2 Svojstva i primjena epoksidnih premaza.....	28
6.2.1 Zaštita sivog lijeva epoksidnim premazom.....	29
6.3 Vrste epoksidnih premaza .....	30
6.3.1 Epoksidni praškasti premazi .....	31
6.3.2 Epoksidni mastiks .....	31
6.3.3 Dvokomponentni epoksidni premazi .....	32

---

6.3.4	Visokotemperaturni epoksid .....	32
6.3.5	Tekući epoksidni premaz .....	33
6.3.6	Epoksidni premazi ojačani staklenim vlaknima.....	33
6.4	Trendovi razvoja epoksidnih premaza .....	34
7.	Eksperimentalni dio .....	36
7.1	Zadatak i cilj eksperimentalnog dijela rada .....	36
7.2	Priprema uzoraka .....	36
7.3	Mjerenje debljine prevlake.....	39
7.4	Ispitivanje kemijske postojanosti u agresivnom mediju .....	40
7.4.1	Ispitivanje kemijske postojanosti u otopini dušične kiseline .....	40
7.4.2	Ispitivanje kemijske postojanosti u otopini mliječne kiseline.....	44
7.4.3	Ispitivanje kemijske postojanosti u otopini octene kiseline .....	47
7.4.4	Ispitivanje kemijske postojanosti u otopini etanola .....	50
7.4.5	Ispitivanje kemijske postojanosti u otopini fosforne kiseline.....	53
7.4.6	Ispitivanje kemijske postojanosti u otopini limunske kiseline.....	57
7.5	Ispitivanje prionjivosti nakon izlaganja kiselinama .....	60
7.6	Određivanje zaštitnog djelovanja epoksidnog premaza .....	66
7.6.1	Primjena elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS).....	67
7.6.2	Rezultati elektrokemijskih ispitivanja.....	70
7.6.3	Usporedba rezultata svih ispitanih uzoraka.....	83
8.	ZAKLJUČAK.....	86
	LITERATURA .....	88



**POPIS SLIKA**

Slika 1.	Mikrostruktura sivog lijeva [6].....	4
Slika 2.	Primjeri utjecaja oblikovanja konstrukcije na pojavu korozije [11] .....	10
Slika 3.	Izbjegavanje oštećenja uzorkovanog curenjem; a) uz poseban sustav odvodnje vode ili b) premještanjem osjetljive opreme u sigurniji položaj [10].....	10
Slika 4.	Katodna zaštita [13].....	12
Slika 5.	Akrilni premazi na sportskom terenu [17].....	18
Slika 6.	Komponente premaza [9] .....	20
Slika 7.	Epoksidna skupina [19] .....	25
Slika 8.	Molekularna struktura Bisfenol A smole [20].....	26
Slika 9.	Reakcija nastajanja digicidil-eter bisfenol-A smole [11] .....	26
Slika 10.	Molekularna struktura Bisfenol-F smole [11] .....	27
Slika 11.	Molekularne strukture novalac smola: a) epoksi fenol novalac b) epoksi krezol novalac [11] .....	28
Slika 12.	Cijevi zaštićene epoksidnim premazima [22].....	30
Slika 13.	Ventili zaštićeni epoksidnim praškastim premazom [23] .....	31
Slika 14.	Zaštita cijevi dvokomponentnim epoksidnim premazom [24] .....	32
Slika 15.	Pod od tekućeg epoksidnog premaza [25].....	33
Slika 16.	Oblaganje cijevi staklenim vlaknima [26].....	34
Slika 17.	Proces pripreme uzoraka .....	37
Slika 18.	Stereomikroskopski prikaz presjeka osnovnog materijala s premazom.....	38
Slika 19.	Uzorci pripremljeni za ispitivanja .....	38
Slika 20.	Uređaj za mjerenje debljine prevlake – Elcometer 456.....	39
Slika 21.	Postupak mjerenja debljine prevlake .....	39
Slika 22.	Mjerenje pH-vrijednosti .....	41
Slika 23.	Uzorci E1 i E2 u otopini fosforne kiseline stavljeni na grijanje.....	54
Slika 24.	Oprema za ispitivanje prionjivosti Cross-cut metodom .....	60
Slika 25.	Urezivanje mrežice za ispitivanje prionjivosti .....	61
Slika 26.	Odstranjivanje čestica četkom .....	61
Slika 27.	Odstranjivanje čestica ljepljivom trakom .....	62
Slika 28.	Ekvivalentni strujni krug – organski premaz na metalu .....	66

Slika 29.	Ekvivalentni strujni krug za opisivanje premaza.....	67
Slika 30.	Ekvivalentni strujni krug s Warburgovim elementom .....	67
Slika 31.	Uzorak pripremljen za EIS ispitivanje .....	69
Slika 32.	Nyquistov dijagram za etalonski uzorak.....	70
Slika 33.	Bodeov dijagram za etalonski uzorak.....	70
Slika 34.	Nyquistov dijagram za uzorak A1 .....	71
Slika 35.	Bodeov dijagram za uzorak A1 .....	71
Slika 36.	Nyquistov dijagram za uzorak A2 .....	72
Slika 37.	Bodeov dijagram za uzorak A2 .....	72
Slika 38.	Nyquistov dijagram za uzorak B1 .....	73
Slika 39.	Bodeov dijagram za uzorak B1 .....	73
Slika 40.	Nyquistov dijagram za uzorak B2 .....	74
Slika 41.	Bodeov dijagram za uzorak B2 .....	74
Slika 42.	Nyquistov dijagram za uzorak C1 .....	75
Slika 43.	Bodeov dijagram za uzorak C1 .....	75
Slika 44.	Nyquistov dijagram za uzorak C2 .....	76
Slika 45.	Bodeov dijagram za uzorak C2 .....	76
Slika 46.	Nyquistov dijagram za uzorak D1 .....	77
Slika 47.	Bodeov dijagram za uzorak D1 .....	77
Slika 48.	Nyquistov dijagram za uzorak D2 .....	78
Slika 49.	Bodeov dijagram za uzorak D2 .....	78
Slika 50.	Nyquistov dijagram za uzorak E1 .....	79
Slika 51.	Bodeov dijagram za uzorak E1.....	79
Slika 52.	Nyquistov dijagram za uzorak E2.....	80
Slika 53.	Bodeov dijagram za uzorak E2.....	80
Slika 54.	Nyquistov dijagram za uzorak F1 .....	81
Slika 55.	Bodeov dijagram za uzorak F1 .....	81
Slika 56.	Nyquistov dijagram za uzorak F2 .....	82
Slika 57.	Bodeov dijagram za uzorak F2.....	82
Slika 58.	Skala za procjenu kvalitete premaza [29].....	83
Slika 59.	Otpor premaza uzoraka.....	84
Slika 60.	Suma otpora ispitivanih uzoraka .....	84

Slika 61. Otpor prijenosu naboja ..... 85

**POPIS TABLICA**

Tablica 1. Kemijski sastav sivog lijeva [2] .....	2
Tablica 2. Rezultati mjerenja srednje, maksimalne i minimalne debljine prevlake prije ispitivanja u kiselinama .....	40
Tablica 3. Parametri ispitivanja u otopini dušične kiseline .....	41
Tablica 4. Uzorci postavljeni u otopinu dušične kiseline na početku ispitivanja i nakon 72 h	42
Tablica 5. Izgled uzoraka A1 i A2 prije i nakon ispitivanja.....	43
Tablica 6. Rezultati mjerenja debljine prevlake nakon ispitivanja u otopini dušične kiseline	44
Tablica 7. Parametri ispitivanja u otopini mliječne kiseline .....	44
Tablica 8. Uzorci postavljeni u otopinu mliječne kiseline na početku ispitivanja i nakon 72 h .....	45
Tablica 9. Izgled uzoraka B1 i B2 prije i nakon ispitivanja .....	46
Tablica 10. Rezultati mjerenja debljine prevlake nakon ispitivanja u otopini mliječne kiseline .....	47
Tablica 11. Parametri ispitivanja u otopini octene kiseline.....	47
Tablica 12. Uzorci postavljeni u otopinu octene kiseline na početku ispitivanja i nakon 72 h .....	48
Tablica 13. Izgled uzoraka C1 i C2 prije i nakon ispitivanja .....	49
Tablica 14. Rezultati mjerenja debljine prevlake nakon ispitivanja u otopini octene kiseline .....	50
Tablica 15. Parametri ispitivanja u otopini etanola.....	50
Tablica 16. Uzorci postavljeni u otopinu etanola na početku ispitivanja i nakon 72 h.....	51
Tablica 17. Izgled uzoraka D1 i D2 prije i nakon ispitivanja.....	52
Tablica 18. Rezultati mjerenja debljine prevlake nakon ispitivanja u otopini etanola.....	53
Tablica 19. Parametri ispitivanja u otopini fosforne kiseline.....	53
Tablica 20. Uzorci postavljeni u otopinu fosforne kiseline na početku ispitivanja i nakon 24 h .....	55
Tablica 21. Izgled uzoraka E1 i E2 prije i nakon ispitivanja .....	56
Tablica 22. Rezultati mjerenja debljine prevlake nakon ispitivanja u otopini fosforne kiseline .....	57
Tablica 23. Parametri ispitivanja u otopini limunske kiseline .....	57

Tablica 24. Uzorci postavljeni u otopinu limunske kiseline na početku ispitivanja i nakon 24 h.....	58
Tablica 25. Izgled uzoraka F1 i F2 prije i nakon ispitivanja.....	59
Tablica 26. Rezultati mjerenja debljine prevlake nakon ispitivanja u otopini limunske kiseline.....	60
Tablica 27. Ocjena adhezije premaza prema normi ISO 2409.....	63
Tablica 28. Rezultati ispitivanja prionjivosti .....	64
Tablica 29. Parametri ispitivanja - EIS .....	68
Tablica 30. Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize - etalonski .....	70
Tablica 31. Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize – A1 .....	71
Tablica 32. Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize – A2.....	72
Tablica 33. Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize – B1 .....	73
Tablica 34. Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize – B2 .....	74
Tablica 35. Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize – C1 .....	75
Tablica 36. Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize – C2 .....	76
Tablica 37. Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize – D1 .....	77
Tablica 38. Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize – D2.....	78
Tablica 39. Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize – E1 .....	79
Tablica 40. Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize – E2 .....	80
Tablica 41. Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize – F1.....	81
Tablica 42. Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize – F2.....	82

**POPIS OZNAKA**

<b>Oznaka</b>	<b>Jedinica</b>	<b>Opis</b>
<i>Mg</i>		Magnezij
<i>Al</i>		Aluminij
<i>Zn</i>		Cink
<i>Cu</i>		Bakar
<i>Fe</i>		Željezo
<i>Pb</i>		Olovo
<i>Ni</i>		Nikal
<i>Cr</i>		Krom
<i>Ti</i>		Titanij
<i>R<sub>el</sub></i>	$\Omega\text{cm}^2$	Otpor elektrolita
<i>R<sub>p</sub></i>	$\Omega\text{cm}^2$	Otpor premaza
<i>R<sub>ct</sub></i>	$\Omega\text{cm}^2$	Otpor prijenosu naboja
<i>C<sub>c</sub></i>	$\text{F}/\text{cm}^2$	Kapacitet kondenzatora
<i>C<sub>dl</sub></i>	$\text{F}/\text{cm}^2$	Kapacitet električnog dvosloja
<i>R<sub>1</sub></i>	$\Omega\text{cm}^2$	Otpor elektrolita
<i>R<sub>2</sub></i>	$\Omega\text{cm}^2$	Otpor premaza
<i>R<sub>3</sub></i>	$\Omega\text{cm}^2$	Otpor dvosloja
<i>C<sub>1</sub></i>	$\text{F}/\text{cm}^2$	Kapacitet premaza
<i>C<sub>2</sub></i>	$\text{F}/\text{cm}^2$	Kapacitet dvosloja
<i>W</i>	$\Omega\text{cm}^2$	Warburgov element
<i>NaCl</i>		Natrijev klorid
$\Sigma R$	$\Omega\text{cm}^2$	Zbroj otpora

**POPIS KRATICA**

<b>Kratika</b>	<b>Opis</b>
VOC	<i>Volatile organic compounds</i> – Hlapljivi organski spojevi
UV	<i>Ultraviolet</i> – Ultraljubičasto
SCE	<i>Saturated Calomel Electrode</i> – Zasićena kalomelna elektroda

## **SAŽETAK**

Rad se sastoji od teorijskog i eksperimentalnog dijela.

Teorijski dio sadrži opis sivog lijeva, osnovne metode zaštite materijala te detaljnije opisanu zaštitu organskim prevlakama. Uz to, opisani su i epoksidni premazi, njihova svojstva i primjena, neke od vrsta epoksidnih premaza te trendovi razvoja.

Eksperimentalni dio sastoji se od opisa provedenih ispitivanja otpornosti prema koroziji u agresivnim medijima, zatim samog ispitivanja u anorganskim kiselinama (fosforna i dušična kiselina), organskim kiselinama (mliječna, octena i limunska kiselina) i otopini etanola.

Nakon ispitivanja u agresivnim medijima provelo se određivanje zaštitnog djelovanja epoksidnog premaza primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

Dobiveni rezultati pokazuju da je epoksidna prevlaka kemijski postojana u svim ispitivanim otopinama.

Ključne riječi: sivi lijev, korozija, epoksidni premazi, kiseline, elektrokemijska impedancijska spektroskopija



## **SUMMARY**

This thesis consists of two parts: theoretical and experimental.

Theoretical part contains a gray cast iron description, basic methods of material protection and organic coating protection in more detail. In addition, this thesis describes epoxy coatings, their properties and applications, some types of epoxy coatings and developing trends.

Experimental part consists of a description of the conducted corrosion resistance testing in aggressive media, then the testing itself in inorganic acids (phosphoric and nitric acid), organic acids (lactic, acetic and citric acid) and ethanol solution.

After testing in aggressive media, the protective effect of the epoxy coating was determined using electrochemical impedance spectroscopy.

The obtained results show that the epoxy coating is chemically stable in all tested solutions.

Key words: gray cast iron, corrosion, epoxy coatings, acids, electrochemical impedance spectroscopy

## 1. UVOD

Sivi lijev je legura željeza i ugljika uz dodatak mangana, fosfora, silicija i sumpora. Sivi lijev nije najkvalitetniji materijal, ali zbog dobrog omjera svojstava i cijene vrlo često se koristi. Njegova česta primjena je u dijelovima strojeva, izradi cijevi, u brodogradnji itd.

Karakteristična pojava kod sivog lijeva je selektivna korozija do koje dolazi pri odvajanju željeza od grafitnih listića. Puno je utjecaja koji mogu pogodovati nastanku korozije u sivom lijevu: udio pojedinih elemenata u sastavu legure, količina grafita u sivom lijevu, loša geometrija konstrukcije, razna oštećenja itd.

Općenito, posljedice djelovanja korozije mogu biti razne: smanjuje masu materijala i njegovu upotrebnu vrijednost, skraćuje vijek trajanja konstrukcija, uzrokuje poskupljenje održavanja i zastoje u radu. Stoga, korozija je jedna od najopasnijih pojava za konstrukcije.

Kako bi se sivom lijevu osigurala postojanost na koroziju, potrebno ga je zaštititi nekim sustavom zaštite. Najčešće je to premazima ili legiranjem.

Epoksidni premazi, kao dvokomponentni premazi izvrsnih mehaničkih i kemijskih svojstava mogu biti učinkovita pomoć u zaštiti sivog lijeva od korozije. Sivom lijevu mogu omogućiti dobru korozivnu zaštitu, trajno postojan izgled, visoku izdržljivost i kemijsku otpornost [1], [2].

## 2. Sivi lijev

Sivi lijev je slitina željeza i ugljika s dodatkom mangana, fosfora, silicija i sumpora. Udio elemenata u kemijskom sastavu sivog lijeva prikazan je u tablici 1.

**Tablica 1. Kemijski sastav sivog lijeva [2]**

<b>Kemijski element</b>	<b>Maseni udio, %</b>
Ugljik	2,5 – 4,5
Mangan	0,3 – 1,2
Silicij	1 – 4
Fosfor	0,4 – 1,5
Sumpor	< 0,1

Sivi lijev nastaje na način da se pretaljuje sivo sirovo željezo i stara lomljevinna čelika te lijeva u kupolci.

U sivom lijevu ugljik je pretežno izlučen u obliku grafitnih lamela. Presjek ove legure sive je boje te se zbog toga i naziva sivi lijev.

On je jadan od najčešće korištenih legura željeza. Atraktivan je u industrijskoj uporabi zbog svoje niske cijene i lakoće obrade. Bez obzira što se ne smatra najkvalitetnijim materijalom, u širokoj je uporabi zbog optimalnog kompromisa u odnosu na cijenu i svojstva [3], [4].

### 2.1 Sastav sivog lijeva i utjecaj dodataka

Sivi lijev, legura je bez garantiranog sastava tj. kemijski sastav nije propisan normom, ali su definirana mehanička svojstva. Kao što je navedeno u tablici 1., uz ugljik, u sastavu se nalaze dodatni elementi, no bez obzira na njihov udio, ne smatraju se legirnim elementima budući da su nužni za nastajanje same legure sivog lijeva.

Ipak, udio pojedinih elemenata ima značajan utjecaj na svojstva dobivene legure [2], [5].

### **2.1.1 Ugljik**

Ugljik u sivom lijevu je u obliku grafita, a od ukupnog volumena legure zauzima oko 10%.

Pozitivni učinci ugljika na lijev su:

- grafit djeluje efikasno na prigušivanje titranja, što je vrlo korisno kod postolja alatnih strojeva
- grafit ima svojstvo podmazivanja, čime smanjuje faktor trenja. Ovo svojstvo omogućava da u slučaju nestanka maziva može kratkotrajno spriječiti adhezijsku pojavu "zaribavanja" [5].

### **2.1.2 Silicij**

Silicij je element grafitizator koji pospješuje stabilnu kristalizaciju, ali budući da zahtijeva da se udio ugljika povisi, snižava vlačnu čvrstoću sivog lijeva. Maksimalna grafitizacija djelovanjem silicija ostvaruje se pri udjelu silicija od 3,5%. Unutar lijeva bitan je omjer udjela silicija i ugljika [5].

### **2.1.3 Mangan**

Mangan je element cementator i prema tome nije poželjan, no ima visok afinitet prema sumporu pa se sumpor spaja u gotovo neškodivi manganov sulfid [5].

### **2.1.4 Fosfor**

Fosfor je, poput silicija, element grafitizator, no dosta slabiji od silicija. Kao takav, dobro djeluje na livljivost taline. Koristan je ponajviše kod lijevanja odljevaka tankih stijenki. Unatoč dobrim svojstvima, ne treba pretjerivati s količinom ovog elementa, budući da na dinamička svojstva djeluje negativno (dinamička izdržljivost, žilavost). Također, snižava pozitivno svojstvo prigušivanja koje omogućuje ugljik [5].

### **2.1.5 Sumpor**

Sumpor je štetan, no nemoguće ga je izbjeći budući da se nalazi u sirovini i koksu. Sumpor, spojen u željezni sulfid stvara tvrde uključke.

Uzrok je pojavi mjehuranja u sivom lijevu [5].

## 2.2 Svojstva sivog lijeva

### 2.2.1 Tehnološka svojstva sivog lijeva

Proizvodnja sivog lijeva jednostavna je i jeftinija u odnosu na ostale ljevove. Omogućuje lijevanje odljevaka svih masivnosti. Vrlo mu je dobra livljivost.

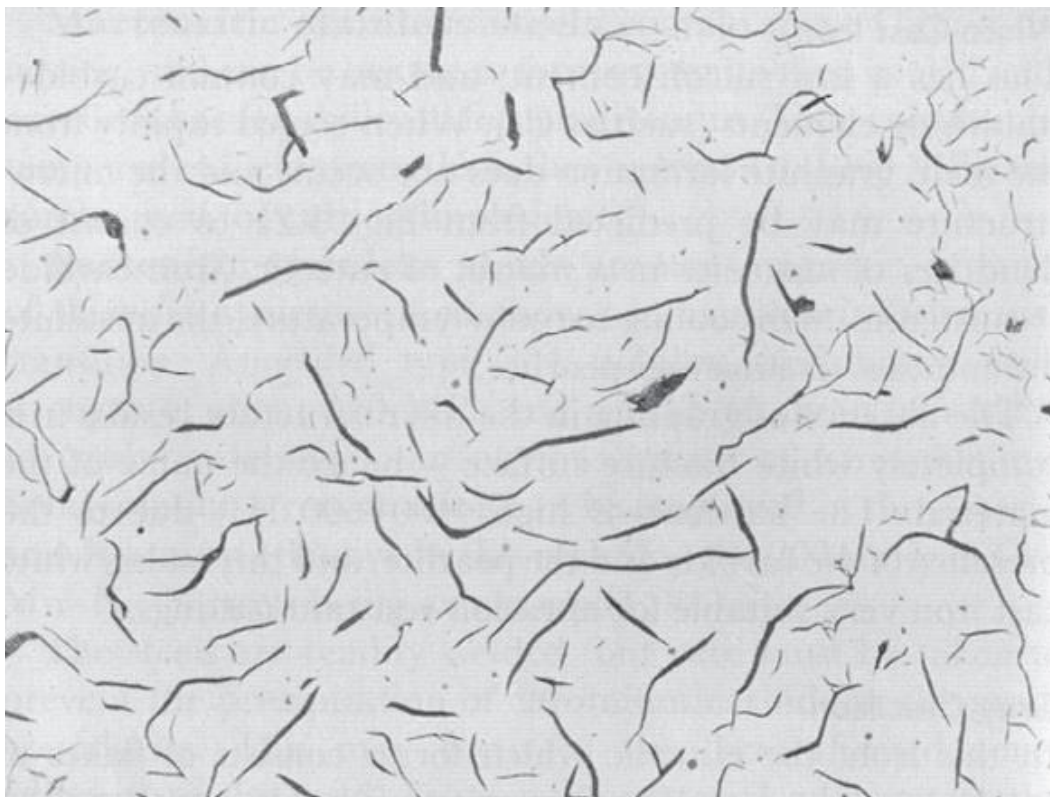
Rezljivost mu je također vrlo dobra, tj. obrada odvajanjem čestica. Grafitni listići imaju dobre karakteristike obradivosti, te pospješuju obradivost odljevka.

Zbog njegove niske istezljivosti, te visokog udjela ugljika zavarljivost mu je slaba [2].

### 2.2.2 Mehanička svojstva sivog lijeva

Mehanička svojstva i sama kvaliteta sivog lijeva ovise o količini, rasporedu, veličini i obliku grafitnih listića. Zbog grafitnih listića dolazi do prekidanja kontinuiteta metala te oni djeluju poput zarezova. Usitnjavanjem grafitnih listića dolazi do povećanja vlačne čvrstoće lijeva.

Na slici 1. prikazana je mikrostruktura sivog lijeva na kojoj su jasno vidljivi grafitni listići.



Slika 1. Mikrostruktura sivog lijeva [6]

Mehanička svojstva sivog lijeva, osim prema grafitnim lamelama, ovise i o kemijskom sastavu, brzini hlađenja i metalurškim faktorima poput temperature taljevine.

Neka od slabih mehaničkih svojstava koje posjeduje su niska vlačna čvrstoća, izrazito niska istezljivost, promjenjiv mu je modul elastičnosti te slaba žilavost [2], [7], [8].

### ***2.2.3 Ostala svojstva***

Sivi lijev ima dobra antifrikcijska svojstva, tj. grafit podmazuje površinu lijeva. Omogućuje dobru prigušivost vibracija. U slučaju povišenih temperatura bubri, odnosno povećava mu se obujam [2].

### 3. Osnove zaštite materijala

Korozija je vrsta oksidacije u kojoj je korodirajući metal anoda u elektrokemijskoj reakciji. Osim anode, postoje još tri komponente koje su nužne za pojavu korozije: agresivna okolina, katoda na kojoj se javlja redukcija i vodljivi put elektrona između anode i katode. Osnovni koncept većine metoda zaštite od korozije je uklanjanje jedne ili više od navedenih komponenti u procesu nastanka korozije tako da se korozija spriječi. Drugi široko korišteni pristup zaštite od korozije je katodna zaštita, u kojem je protektor žrtvovana anoda.

Primarni čimbenik u određivanju korozijskog ponašanja metala njegov je kemijski sastav. Legiranje, kojim se metalu dodaje drugi element, jedno je od glavnih sredstava za poboljšanje otpornosti na koroziju osnovnog materijala. Legure s različitim stupnjevima otpornosti na koroziju razvijene su kao odgovor na sve veći broj zahtjevnih okolina. Osim legiranja, postoje čimbenici o metalu koji mogu utjecati na koroziju kao što su: mikrostruktura, veličina i oblik zrna, nečistoće, zaostala naprezanja itd.

Osim toga, mehanička obrada može utjecati na svojstva korozije, pozitivno i negativno.

Dakle, legiranje, metalurška obrada i mehanička obrada mogu uvelike utjecati na otpornost na koroziju određene legure.

Za sprječavanje korozije može se koristiti pet glavnih metoda:

- odabir odgovarajućih materijala
- promjena okoline – zaštita inhibitorima
- prikladan dizajn
- elektrokemijska, tj. katodna i anodna zaštita
- nanošenje premaza.

Izbor između ovih mogućnosti obično se temelji na ekonomskim razmatranjima, ali u mnogim slučajevima također se mora voditi računa i o aspektima kao što su izgled, okoliš i sigurnost. Uglavnom se u isto vrijeme koriste dvije ili više (od navedenih pet) metoda za zaštitu od korozije. O sprječavanju korozije važno je odlučiti ili barem razmišljati još u fazi konstruiranja proizvoda [9], [10].

### 3.1 Odabir odgovarajućih materijala

Prilikom odabira materijala, svaka komponenta mora se razmatrati prema njezinom obliku, proizvodnji i učinku na krajnju geometriju.

Međutim, također je važno da su materijali u susjednim komponentama kompatibilni. Što se tiče korozije, u obzir je potrebno uzeti, ne samo glavne konstrukcijske materijale, već i izolaciju i druge sekundarne materijale.

U mnogim slučajevima moguće je izbjeći razne oblike korozije korištenjem povoljne kombinacije materijala, npr. uključiti materijal koji podrazumijeva katodnu zaštitu od opće, selektivne, pitting korozije na kritičnim mjestima.

Svojstva korozije i druga funkcionalna svojstva materijala ovise o nekoliko vanjskih čimbenika kao što su geometrija, proizvodnja, površinski uvjeti, čimbenici okoliša i uvjeti mehaničkog opterećenja. Konačni odabir materijala često je rezultat kompromisa između različitih svojstava i njihove ovisnosti o vanjskim čimbenicima.

Pravilan odabir materijala ovisi o dovoljnom znanju o tome kako stvarni praktični uvjeti utječu na svakog od kandidata za materijal.

Kako se ne bi izostavili važni čimbenici, potrebno je koristiti kontrolne liste koje trebaju uključivati rizik od različitih oblika korozije za svakog od kandidata, relevantne uvjete koji utječu na svaki oblik korozije, mogućnosti primjene različitih metoda zaštite, pristupačnosti za održavanje, uvjeta okoline, opterećenja i posebnih zahtjeva tijekom različitih dijelova životnog vijeka itd. Čimbenici koji se odnose na druga funkcionalna svojstva osim korozijskih treba tretirati na slične načine.

Najbolji alati za razmatranje različitih čimbenika su kvantitativni prikazi svojstava i podataka o učincima koji vrijede pod različitim uvjetima, kao što su brzina i raspodjela korozije, vijek trajanja pri korozijskom zamoru, mehaničke ili elektrokemijske vrijednosti u usporedbi s odgovarajućim zahtjevima ili uvjetima rada, tj. u odnosu na specificirani vijek trajanja, stvarne faktore intenziteta naprezanja te potencijal korozije.

Tijekom planiranja velikih i skupih objekata i postrojenja, količina relevantnih podataka može se povećati standardiziranim ili manje-više prilagođenim ispitivanjem. Međutim, u mnogim slučajevima materijali se moraju odabrati na temelju kvalitativnih informacija ili propisanih karakteristika koji predstavljaju svojstva korozije.



Najjednostavniji način je odabrati materijal koji je prije korišten za istu ili neku sličnu svrhu. Ako odabir materijala ima manje važnu ulogu ili ako su rizik i posljedice promjene materijala neizvjesni, možda je najbolje držati se već onog što se koristilo. Međutim, kao opće načelo, taj način odabira materijala nije prihvatljiv, ali može se uzeti u obzir uz razmatranje drugih čimbenika. Neki od ostalih čimbenika su politika tvrtke, tržišni uvjeti, standardi, specifikacije, javni zahtjevi itd. Osim ovih aspekata, a ponekad i u sukobu s nekima od njih, odgovornost inženjera je pronaći najbolje tehničko-ekonomsko rješenje, koje se uglavnom temelji na temeljnom poznavanju svojstava materijala i sustavnoj analizi uvjeta rada [10].

### 3.2 Zaštita inhibitorima korozije

Kako bi se utjecaj korozije smanjio, okoliš se može mijenjati na sljedeće načine:

- smanjenjem (ili povećanjem) temperature
- smanjenjem (ili povećanjem) brzine strujanja
- smanjenjem (ili povećanjem) sadržaja kisika ili agresivnih medija
- dodavanjem inhibitora [10].

Inhibitori korozije su tvari koje usporavaju koroziju kada se dodaju u okolinu u kojoj metal obično korodira. Učinkovitost inhibitora korozije ovisi o metalu koji štiti, kao i o okolini.

Prema načinu na koji djeluju mogu se podijeliti na anodne, katodne i mješovite.

Anodni inhibitori funkcioniraju na način da sprječavaju ionizaciju metala. Najznačajniji anodni inhibitori su pasivatori. Vrlo često ih se naziva "opasnima" budući da ne pasiviraju cijelu površinu metala ukoliko nisu dodani u dovoljnoj koncentraciji što izaziva smanjenje anodne i povećanje katodne površine što dovodi do pojave rupičaste korozije. Uz pasivatore, u ovoj skupini inhibitora pojavljuju se i taložni inhibitori koji zajedno s ionima konstrukcijskog metala stvaraju slojeve netopljivih produkata korozije.

Katodni inhibitori direktno sprječavaju katodnu reakciju (redukciju kisika ili vodika) ili na katodama tvore netopljive produkte djelujući kao taložni inhibitori. Katodni taložni inhibitori koriste se u slabo lužnatim, kiselim i neutralnim otopinama kod kojih je katodna reakcija u korozijskom procesu redukcija kisika koji je apsorbiran iz zraka. U odnosu na anodne, bez obzira na količinu u kojoj se dodaju nisu opasni i usporavaju brzinu korozije.

Mješoviti inhibitori djeluju dvostruko, anodno i katodno. To su uglavnom organski spojevi koji adsorbiraju na površinu metala, time tvoreći spojeve oblika zaštitnih monomolekulskih filmova, zbog čega ih se naziva i adsorpcijski inhibitori.

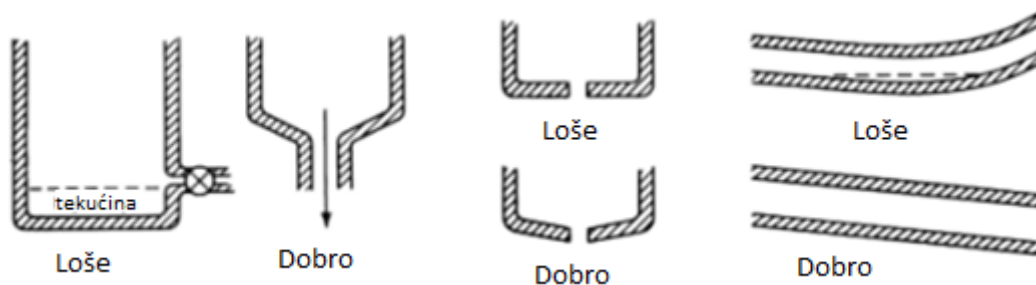
Hlapljivi inhibitori korozije posebna su skupina inhibitora koji štite metala od atmosferske korozije. Oni su tvari koje su u čvrstom stanju i imaju tlak para toliko visok da sublimiraju [9], [11].

### 3.3 Prikladan dizajn

Pri oblikovanju materijala, od samog konstruiranja do izrade raznih jednostavnih i složenijih dijelova, nužno je razmišljati o načinu kako spriječiti nastanak korozije. Kod izrade proizvoda potrebno je izabirati tehnološke procese koji će davati homogenije teksture i strukture, glađe površine sa što manje zaostalih naprezanja.

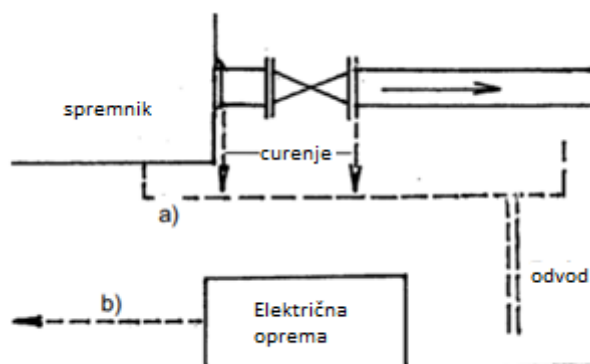
Na većinu oblika korozije više ili manje utječe geometrija same konstrukcije. Za vrijeme projektiranja nužna je suradnja tehnologa, konstruktora i stručnjaka za koroziju, a neke od dobrih smjernica za projektiranje proizvoda su:

1. Dizajn s dodatkom materijala zbog korozije. Cijevi, spremnici, i druga oprema često se izrađuju s debljinom stijenke koja je dvostruko veća od dubine korozije koja se može očekivati tijekom željenog vijeka trajanja. No, to naravno ovisi i o opterećenju, dopuštenim naprezanjima itd.
2. Dizajniranje na način da se komponente koje su najpodložnije koroziji mogu lako zamijeniti. Mogu se ugraditi posebni dijelovi za "privlačenje" korozije.
3. Korištenje materijala koji su korozijski otporniji u očekivanim uvjetima.
4. Dizajniranje konstrukcije na način da olakšava odvodnju tekućina, da je pregled i čišćenje lako provoditi, kao što je prikazano na slici 2.



**Slika 2. Primjeri utjecaja oblikovanja konstrukcije na pojavu korozije [11]**

5. Izbjegavanje vrućih, kao i hladnih mjesta. Izmjenjivači topline i druga oprema u kojoj se odvija prijenos topline trebaju biti projektirani tako da temperatura površine varira što manje.
6. Uzimanje okoline u obzir na način da se unaprijed poduzimaju mjere za minimiziranje posljedica korozije. Primjerice, ukoliko dođe do curenja iz cijevi koja je napravljena iz bakrene legure, ta tekućina će sadržavati bakrene ione, pa kako aluminijske komponente ne bi došle u dodir s bakrenim ionima dobro ih je unaprijed izolirati kako je prikazano na slici 3.



**Slika 3. Izbjegavanje oštećenja uzorkovanog curenjem; a) uz poseban sustav odvodnje vode ili b) premještanjem osjetljive opreme u sigurniji položaj [10]**

7. Kad god je moguće, potrebno je ciljati na jednostavnu geometriju i izbjegavati heterogenosti i nagle promjene u sustavu. Heterogenost obuhvaća različite metale, neravnomjernu raspodjelu temperature i naprezanja itd. Nagle promjene dimenzija loše su za raspodjelu naprezanja, temperature, uvjete protoka, a moguće i za jednostavno čišćenje.

8. Zavareni spojevi imaju prednost korištenja ispred vijčanih spojeva ili zakovičnih spojeva jer oni često dovode do pojave korozije u procijepu [10], [12].

### 3.4 Elektrokemijska zaštita

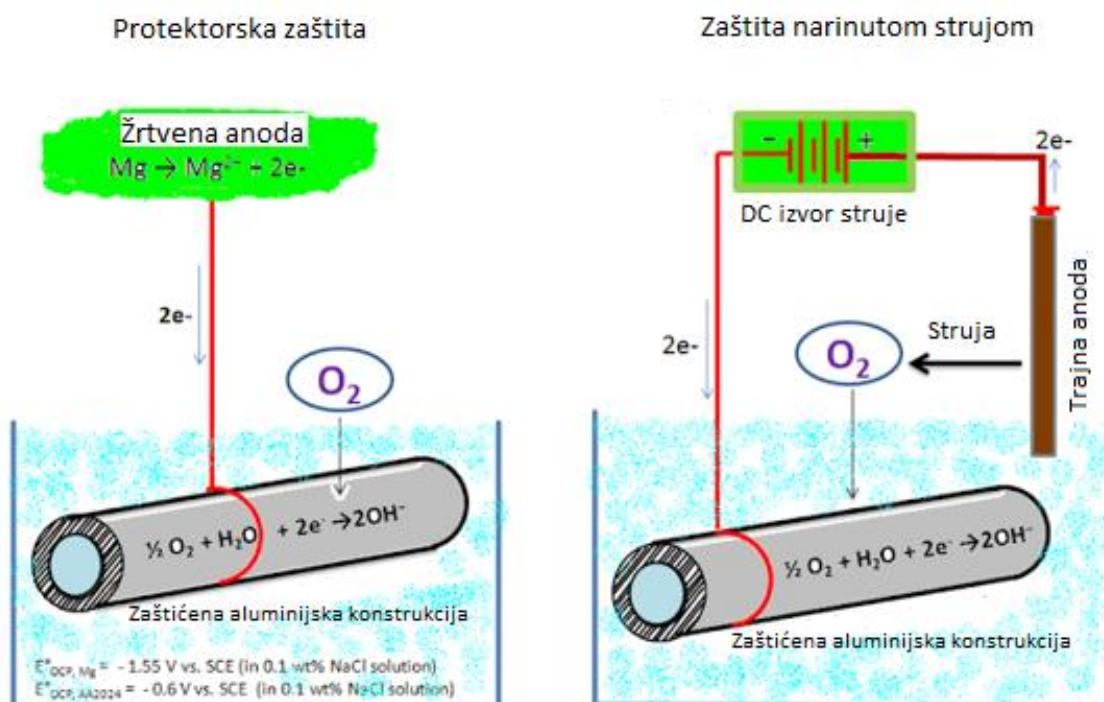
Galvanska korozija nastaje kada su dva ili više različitih metala ili legura uronjeni u isti elektrolit, pri čemu metal nižeg potencijala korodira. S druge strane, metal s većim potencijalom podliježe negativnom pomaku potencijala, zbog čega podržava katodnu reakciju i time manje korodira. Principi galvanske korozije mogu se koristiti i vrlo često se koriste kao sredstvo za zaštitu od korozije.

#### 3.4.1 Katodna zaštita

Katodna zaštita postupak je zaštite metala od korozije na način da se metalu privode elektroni sve dok mu potencijal ne padne niže od vrijednosti jednake potencijalu anode korozijskog članka, čime metal postaje imun. Privođenje elektrona metalu može se provoditi negativnim polom izvora istosmjernje struje (katodna zaštita metala narinutom strujom) ili bilo kojim neplemenitijem metalom (katodna zaštita žrtvenom anodom/protektorska zaštita). Glavna razlika ova dva načina katodne zaštite je u tome da se zaštitom narinutom strujom koristi vanjski izvor napajanja dok se korištenjem žrtvenih anoda koristi prirodna elektrokemijska razlika potencijala između različitih metalnih elemenata.

Uz zaštitu prevlačenjem, katodna zaštita metala najčešće je korištena metoda za zaštitu konstrukcija koje su ukopane ili uronjene.

Ovaj postupak zaštite daje vrlo dobre oblike zaštite metala u kombinaciji sa zaštitom prevlačenjem. U tom slučaju prevlaka služi kao barijera između metala i okoline, a katodna zaštita omogućuje mijenjanje okoline, tj. smanjuje pokretne sile procesa korozije [1], [10].



Slika 4. Katodna zaštita [13]

### 3.4.1.1 Protektorska zaštita

Protektorska zaštita provodi se na način da se konstrukcija spaja s neplemenitijim metalom u galvanski članak, u tom slučaju protektor je anoda, te se zato naziva žrtvovana anoda. Ona korodira puštajući elektrone i katione koji odlaze na konstrukciju koja se štiti.

Žrtvovane anode koje se koriste kod zaštite čeličnih konstrukcija najčešće su od Mg, Al, Zn i njihovih legura, a kod zaštite bakrenih konstrukcija i Cu-legura žrtvovane anode su od gotovo čistog Fe.

Iskoristivost žrtvenih anoda nije potpuna budući da na nju djeluju i lokalni korozijski članci, koji troše metal, te se površina anode troši neravnomjerno.

Na slici 4. (lijevo) prikazan je postupak katodne zaštite metala žrtvovanom anodom.

Prednost ovog sustava zaštite je da nije potreban izvor napajanja, jednostavan je za instalaciju, rad i održavanje, dodaci se lako instaliraju i manje su interakcije sa susjednim konstrukcijama. Koristi se za konstrukcije manjih površina i gdje je teško instalirati izvor energije [1].

### 3.4.1.2 Zaštita narinutom strujom

Katodna zaštita narinutom strujom provodi se na način da se konstrukcija spaja na negativni pol izvora struje preko ispravljača/regulatora, a na plus pol spajaju se pomoćne anode. Anode mogu biti potrošne ili trajne. Potrošne su najčešće izrađene od konstrukcijskog ugljičnog čelika, a trajne od grafita, nikla, ferosilicija, olova, magnetita i Pb-legura itd.

Na slici 4. (desno) prikazan je postupak katodne zaštite metala narinutom strujom.

Iako je ovaj način zaštite skuplji (u odnosu na protektorsku zaštitu) zbog zahtjeva za izvorom struje, ona osigurava doživotnu zaštitu. Prednosti su da je njegova instalacija jednostavna, postoji mogućnost praćenja, zahtijeva malu količinu anoda u odnosu na protektorsku zaštitu, primjenjiv je na širok raspon konstrukcija, može se ručno podesiti prema uvjetima i zahtjevima korozijske zaštite, može se daljinski podešavati/nadzirati i povezati s alarmnim sustavima. Također, može se koristiti u širokom rasponu otpornosti tla i vode, primjenjivo je za velike konstrukcije s malom zaštitom premaza, koristi se u slučajevima da je doživotna zaštita ključna, vrlo često se koristi u zaštiti trupa brodova [1], [10].

### 3.4.2 Anodna zaštita

Metal s nižim potencijalom u galvanskom paru nema uvijek ubrzan proces korozije. Za metale koji tvore pasivni film, spajanje s drugim metalom većeg potencijala može uzrokovati pomak potencijala metala koji tvori film s vrijednosti u kojoj korodira na onu gdje nastaje pasivni film. Na taj način funkcionira anodna zaštita metala. Zaštita od korozije postiže se pomicanjem potencijala komponente koju treba zaštititi u pozitivnom smjeru. Pasivni film koji nastaje djeluje kao barijera između okoline i aktivnijeg materijala.

Ovim postupkom se zaštićuju nehrđajući čelici, Ni, Cr prevlake, Ti i Ti-legure, ugljični čelici u otopinama sulfata i nitrata i Al [1].

## 3.5 Nanošenje premaza

Nanošenjem premaza korozija se sprječava jednim od sljedeća tri glavna mehanizma ili kombinacijom dva od njih:

- učinak barijere, gdje je spriječen svaki kontakt između korozivnog medija i metalnog materijala

- katodna zaštita, gdje materijal za oblaganje djeluje kao žrtvena anoda
- inhibitor/pasivator, što uključuje anodnu zaštitu.

Premazi najčešće štite metal na način da služe kao fizička barijera između metalne podloge i okoliša. Tri glavne vrste premaza su organski, anorganski i metalni.

Organski premazi pružaju zaštitu fizičkom barijerom između metala i okoliša. Oni mogu sadržavati i inhibitore korozije. Organski premazi uključuju boje, smole i lakove. Svojstva premaza ovise o sastavu premaza. Za postizanje željene zaštite potrebno je nanošenje organskog premaza na odgovarajuće pripremljenu podlogu.

Anorganski premazi također se koriste kao barijera između okoliša i metala. Oni se dijele na fosfatne, oksidne, kromatne itd.

Metalni premazi stvaraju barijeru između metalne podloge i okoliša. Osim toga, metalni premazi ponekad pružiti i katodnu zaštitu. Metalne prevlake, kao i anorganske, nanose se različitim tehnikama, uključujući vruće uranjanje, galvanizaciju, toplinsko raspršivanje itd. [10].

## 4. Metode zaštite sivog lijeva od korozije

Otpornost sivog lijeva prema koroziji ovisi o tome kolika je količina grafita i kakva je struktura metalne osnove lijeva. Povećanjem sadržaja ugljika kvare se korozijska svojstva ovog lijeva. Isto tako, sadržaj ostalih elemenata u lijevu može imati utjecaj na korozijska svojstva lijeva. Sumpor kvvari, a fosfor i mangan (do 0,75%) povećavaju otpornost na koroziju.

Karakteristična pojava kod sivog lijeva je selektivna korozija do koje dolazi pri odvajanju željeza od grafitnih listića. Do ove pojave dolazi kada je brzina korozije vrlo mala te teško dolazi do razvitka opće korozije, a posljedica je loša raspodjela listića grafita unutar mikrostrukture. Sam mehanizam korozije funkcionira na temelju stvaranja galvanskog članka gdje je katoda grafit, a anoda željezo.

Stvaranju korozije u sivom lijevu pogoduje loša geometrija same konstrukcije, te razna oštećenja, procjepi i pukotine.

Sivi lijev od korozije se može zaštititi različitim metodama: prikladnim dizajnom, legiranjem, prevlakama, inhibitorima itd.

Najčešće korištene metode zaštite sivog lijeva su legiranjem i zaštita premazima [10].

### 4.1 Zaštita sivog lijeva legiranjem

Legiranjem sivog lijeva dodaje se veći udio elemenata inače prisutnih u strukturi (silicij) ili se dodaju neki drugi elementi (nikal, krom itd.). Tim postupkom može se mijenjati temeljna struktura legure i time postići željena svojstva.

Legirajući elementi mogu igrati glavnu ulogu u osjetljivosti sivog lijeva (i općenito lijevanog željeza) na korozijski napad. Legirni elementi koji se općenito koriste za povećanje otpornosti željeznih ljevova na koroziju uključuju silicij, nikal, krom, bakar i molidben. Ponekad se koriste i drugi legirajući elementi poput vanadija i titana, ali u maloj mjeri u odnosu na pet spomenutih primarnih elemenata [14].

#### 4.1.1 Legiranje silicijem

Silicij je najvažniji legirajući element koji služi poboljšavanju otpornosti željeznih ljevova na koroziju. Ne smatra se legirnim elementom lijeva dok mu udio ne prijeđe 3%. Kada je udio silicija između 3 i 14% povećava se otpornost legure na koroziju, iznad 14% otpornost na



koroziju značajno raste. Kada udio silicija u leguri pređe 16% ona postaje iznimno krhka i teška za proizvodnju.

Legiranje sa silicijem pospješuje dobru prionjivost površinskih premaza na leguru [14].

#### **4.1.2 Legiranje niklom**

Nikal se koristi za povećanje otpornosti željeznih ljevova od korozije u brojnim primjenama. Nikal povećava otpornost na koroziju stvaranjem oksidnog filma na površinama odljevaka. Do 4% nikla dodanog u kombinaciji s kromom leguri povećava čvrstoću i otpornost na koroziju. Dobivena tvrdoća i otpornost na koroziju posebno su važne za poboljšavanje otpornosti materijala na erozijsku koroziju. Nikal se ne koristi toliko često za legiranje poput kroma i silicija [14].

#### **4.1.3 Legiranje kromom**

Legiranje kromom obavlja se na način da se on dodaje sam ili u kombinaciji s niklom i/ili silicijem i tako leguri povećava otpornost na koroziju. Mali dodaci kroma koriste se za oplemenjivanje grafitne mikrostrukture. To poboljšanje povećava otpornost na koroziju u morskoj vodi i slabim kiselinama. Dodaci kroma od 15 do 30% poboljšavaju otpornost željeznim ljevovima na koroziju te tako i na oksidirajuće kiseline, kao što je dušična kiselina [14].

#### **4.1.4 Legiranje bakrom**

Bakar se željeznim ljevovima dodaje samo u posebnim slučajevima. Dodaci bakra od 0,25 do 1% povećavaju otpornost na razrijeđenu octenu kiselinu, sulfatnu kiselinu i klorovodičnu kiselinu. Mali dodaci bakra također se unose u lijevano željezo kako bi se povećala otpornost na atmosfersku koroziju. Nije poznat točan mehanizam kojim bakar poboljšava lijevanom željezu otpornost na koroziju [14].

#### **4.1.5 Legiranje molidbenom**

Dodatak molidbena u lijevanom željezu služi za povećanje čvrstoće, a također se koristi i za povećanje otpornosti na koroziju, osobito kod ljevova s visokim sadržajem silicija. Za optimalnu otpornost od korozije dodaje se 3 do 4% molidbena [14].

## 4.2 Zaštita sivog lijeva prevlakama

Za opće atmosfersko izlaganje sivog lijeva prikladni su različiti premazi. Odabir premaza ili sustava premaza prvenstveno ovisi o vrsti strukture, okruženju u kojem se nalazi i zahtjevima za zaštitu od korozije. Premazi i sustavi koji se obično koriste su alkidi, akrili, premazi bogati cinkom (obično u kombinaciji s epoksidnim i/ili poliuretanskim premazima), epoksidi i poliuretani [15].

### 4.2.1 Alkidi

Alkidni sustavi premaza u prošlosti su se široko koristili za zaštitu od korozije. Unatoč tome što im je kemijska otpornost, otpornost na vlagu i relativno slaba alkalna otpornost, njihova niska cijena, lakoća miješanja i nanošenja te izvrsna penetracija i prijanjanje na relativno loše pripremljene površine, alkide čini optimalno dobrom opcijom za primjenu na ljevovima željeza koji neće biti izloženi kemijskim atmosferama. Alkidni sustavi premaza obično uključuju temeljni premaz i jedan ili dva alkidna završna premaza i zahtijevaju slabiju pripremu površine u odnosu na ostale sustave zaštite visokih performansa. Alkidnim premazima moguće su različite modifikacije formulacije kako bi se poboljšale neke specifične karakteristike. Unatoč tome što alkidni premazi imaju uspješnu povijest uporabe u zaštiti materijala u atmosferskom izlaganju, trenutna ograničenja hlapljivih organskih spojeva ograničavaju njihovu upotrebu danas [16].

### 4.2.2 Akrili

Akrilni premazi predstavljaju svestranu kategoriju premaza sa širokim rasponom svojstava i općenito se koriste u blagim do umjerenim okruženjima. Ovi premazi obično su na bazi vode, iako postoje formulacije na bazi otapala (oni zahtijevaju pečenje kako bi se postiglo stvrdnjavanje što ograničava uporabu na terenu). Akrili na bazi vode stvrdnjavaju se isparavanjem vode i stapanjem čestica u čvrsti film. Sadržaj vode u premazu ograničava sposobnost stvrdnjavanja na nižim temperaturama. Akrilni sustavi općenito uključuju akrilni temeljni premaz i jedan ili dva završna sloja. Akrili se također mogu koristiti kao završni premaz preko drugih vrsta premaza (npr. preko epoksidnog međusloja).

Primjer korištenja akrilnih premaza prikazan je na slici 5., koriste se u izradi i zaštiti sportskih terena [16].



Slika 5. Akrilni premazi na sportskom terenu [17]

#### 4.2.3 Premazi bogati cinkom

Premazi bogati cinkom su visokoučinkoviti antikorozivni sustavi premaza za čelik i obično uključuju upotrebu temeljnog premaza bogatog cinkom, te ovo isto može vrijediti i za podloge od lijevanog željeza. Premazi koji sadrže cink nude dodatnu prednost pružanja žrtvene zaštite čime se sprječava korodiranje željeza. To pomaže u sprječavanju pojave pitting korozije na šupljinama i oštećenjima u sustavu premaza.

Premazi bogati cinkom dijele se u dvije velike skupine: premazi na bazi anorganskih ili organskih veziva. Anorganski premazi bogati cinkom temelje se na etil silikatu i stvrdnjavaju reakcijom s atmosferskom vlagom. Oni općenito pružaju bolju žrtvenu zaštitu od organskih, ali su manje tolerantni na lošu pripremu površine, teže ih je nanositi i miješati, te pokazuju sklonost pucanju ako se radi o debljem nanosu prevlake. Anorganski premazi bogati cinkom obično se koriste kao temeljni premazi višeslojnih sustava, no mogu poslužiti i kao jednoslojni, samostalni sustav u mnogim okruženjima.

Organski premazi bogati cinkom najčešće su formirani s uretanskim ili epoksidnim vezivom. Karakteristike sušenja i stvrdnjavanja organskih premaza bogatih cinkom ovise o korištenom vezivu. Ovi premazi lakše toleriraju nedovoljnu pripremu površine budući da brtve loše pripremljene površine gdje mogu ostati ostaci hrđe ili stare boje.

Međutim, i anorganski i organski premazi bogati cinkom zahtijevaju čišćenje pjeskarenjem na goljoj metalnoj površini kako bi prionjivost premaza bila dobra [16].

#### **4.2.4 Epoksidi**

Epoksidni premazi su dvokomponentni premazi koji tvore čvrsti film odlične otpornosti na koroziju i kemikalije. Detaljno su opisani u poglavlju 6.

#### **4.2.5 Poliuretani**

Poliuretanski premazi uglavnom su dvokomponentni premazi koji se stvrdnjavaju kemijskom reakcijom. Stvrdnuti film koji tvore tvrd je i gust, sličan epoksidu, ali obično veće fleksibilnosti i manje debljine. Poliuretanski premazi imaju odličnu kemijsku otpornost. Ovi premazi često se koriste kao završni premaz preko epoksida. Otvrđivač koji se koristi kod poliuretana vrlo je otrovan te se moraju poštovati sigurnosne mjere tijekom nanošenja.

Poliuretani su dostupni i kao jednokomponentni materijali koji se stvrdnjavaju u reakciji s vlagom u okolnoj atmosferi. Oni nude brojne visoke performanse. Jednostavniji su za korištenje, mogu se nanositi u širem rasponu temperatura, a mogu tolerirati i nanošenje pri nižim temperaturama [16].

## 5. Zaštita organskim prevlakama

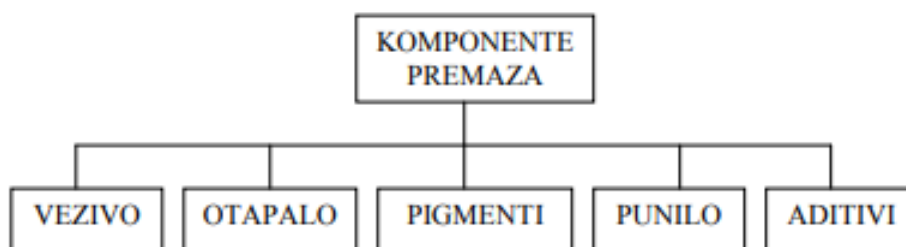
Ukoliko konstrukcijski materijal nije postojan u predviđenim uvjetima i dolazi do pojave korozije potrebno je promijeniti uvjete u kojima se nalazi ili zaštititi prevlakom. Najčešći način zaštite materijala od korozije ili nekih drugih vrsta oštećenja materijala upravo je nanošenjem zaštitnih prevlaka. Ukoliko je prevlaka dovoljno postojana njome se može postići puno duža trajnost materijala i njegova pouzdanost.

U praksi, jedan od najraširenijih postupaka zaštite materijala je zaštita organskim prevlakama, a za neke materijale to je nezamjenjiv način zaštite od korozije.

Organske prevlake su sve one koje organska tvar stvaranjem opne čini kompaktnima. Takvi premazi dobivaju se nanošenjem organskih sredstava za premazivanje (lakiranje, bojenje), plastifikacijom, bitumenizacijom, gumirenjem i uobičajenim podmazivanjem [9].

### 5.1 Komponente premaza

Sastav premaza faktor je koji određuje kakav stupanj zaštite od korozije će se upotrijebiti. Komponente premaza prikazane su na slici 6.



Slika 6. Komponente premaza [9]

#### 5.1.1 Vezivo

Vezivo čine organske tvari koje su u praškastom ili tekućem obliku. Ono povezuje sve komponente premaza, a nakon nanošenja na površinu materijala stvara se tvrdi zaštitni sloj.

Vrlo često su u premazu kombinirana različita veziva što omogućuje postizanje željenih svojstava premaza.

Veziva čine najveći dio fizičke barijere koju premaz pruža u zaštiti površine materijala. Njegova gustoća umreženosti i sastav značajno utječu i određuju čimbenike kao što su kemijska otpornost, propusnost i UV otpornost premaza.

Veziva se mogu kategorizirati prema načinu na koji se premaz pretvara iz tekuće faze u kruto, tj. fizičkim sušenjem, stvaranjem kemijske mreže (stvrđnjavanjem), sjedinjenjem ili kombinacijom.

Fizičko sušenje se odvija isparavanjem otapala iz tekućeg premaza nakon nanošenja, a ostaju čvrsti (nehlapivi) dijelovi premaza. Premaz se može ponovno otopiti u odgovarajućem otapalu. Premazi koji se stvrđnjavaju kemijskim reakcijama obično su dvokomponentni premazi koji se polimeriziraju kemijskom reakcijom iniciranom miješanjem smole i otvrdnjivača. Za razliku od fizičkog sušenja, stvrđnuti premazi ne mogu se ponovno otopiti jer su reakcije nepovratne. Stvaranje filma sjedinjenjem obično započinje raspršivanjem malih čestica u vodi. Kada 'otapalo' ispari polimer, čestice se pomiješaju i grade netopivi film. Drugi način ovog tipa formiranja filma je sintetiranje polimernih čestica u praškastom premazu zagrijavanjem obloženog uzorka. Čestice praha premaza će se porastom temperature otopiti i spojiti [1], [18].

### **5.1.2 Otapalo**

Otapalo je hlapivi organski spoj u kojem se vezivo otapa, ali uslijed toga ne dolazi do kemijskih promjena. Otapalima se postiže određena viskoznost, što olakšava nanošenje zaštitnih sredstava na površinu materijala i omogućuje homogeno miješanje veziva. Također, mogu služiti i kao razrjeđivači, tj. za snižavanje viskoznosti ili kao otapala veziva premaza. Otapalo se u boju dodaje pri proizvodnji, a razrjeđivač se dodaje naknadno, prije nanošenja boje, prema potrebi. Obično se koristi mješavina organskih otapala kako bi se optimizirala viskozna svojstva i kontrolirao proces sušenja ili stvrđnjavanja. Odabir mješavine otapala je vrlo važan. U tekućem stanju boja prije nanošenja treba formirati stabilnu disperziju veziva, pigmenta i aditiva u otapalu. Sve krute komponente moraju biti homogeno raspoređene u tekućoj fazi. To zahtijeva visoku kompatibilnost između otapala i ostalih komponenti premaza. Ukoliko nije odgovarajuća kompatibilnost između otapala i komponenti premaza može doći do umanjivanja barijernih svojstava premaza, ali i do odvajanja komponenata.

Radi strožih mjera zaštite okoliša i zdravlja, kao što su VOC (hlapljivi organski spojevi) propisi, razvijene su nove formulacije premaza kako bi se smanjila uporaba hlapljivih organskih

otapala. To je dovelo do razvoja epoksidnih premaza bez otapala i premaza na bazi vode [1], [18].

### 5.1.3 Pigmenti

Pigmenti doprinose nekoliko svojstava organskih premaza. Zapravo, više različitih pigmenata može se koristiti unutar istog premaza, svi sa svojim specifičnim doprinosom karakteristikama premaza. Oni su anorganske ili organske tvari koje mogu biti u obliku praha, vlakana ili paste te su većinom raspršene u premaznom sredstvu već u proizvodnji.

Pigmenti premazu daju boju, ali isto tako često se dodaju i kao zaštita od korozije. Oni također utječu i na mehanička svojstva premaza.

Razlikuju se tri vrste pigmenata za zaštitu od korozije: barijerni, katodni i inhibitorni. Neki pigmenti sudjeluju u više zaštitnih mehanizama.

Barijerni pigmenti se dodaju premazu kako bi se smanjila njegova propusnost na vodu, kisik itd. Osim toga, štite vezivo od UV zračenja. Primjer barijernih pigmenata su pigmenti željezovog oksida i aluminijski listići.

Za razliku od barijernih pigmenata, katodni i inhibitorni pigmenti mogu postati kemijski aktivni u stvrdnutom premazu. Metalni cink, kada je prisutan u dovoljnoj koncentraciji, pruža katodnu zaštitu. Kada je u kontaktu s površinom čelika, cink djeluje kao anoda i štiti čeličnu katodu, sve dok se metalni cink ne iscrpi.

Premazi koji koriste inhibitorne pigmente oslobađaju topive tvari, kao što su fosfati, koji dolaze do metalne podloge gdje djeluju inhibitorski kao dodatno zaštitno djelovanje od korozije [1], [18].

### 5.1.4 Punila

Punila su netopljive anorganske tvari koje su bijele boje ili su slabo obojene. Svrha njihovog dodavanja u premaz je poboljšavanje mehaničkih svojstava, svojstava tečenja i mazivosti, radi smanjenja ili povećanja sjaja, te zbog otpornosti premaza prema difuziji vode i agresivnih plinova.

Cijena pigmenata obično je prilično visoka, te se punila koriste i za dodatno povećanje mase premaza.

Punila se prema kemijskom sastavu dijele na karbonate, sulfate, silikate i okside [1], [18].

### **5.1.5 Aditivi**

Aditivi su tvari koje se u premaz dodaju u malim količinama, ali mogu značajno utjecati na njegova svojstva. Funkcije različitih aditiva su raznolike, a povezane su s proizvodnjom, nanošenjem i procesom stvrdnjavanja premaza, tj. njima se sprječavaju nedostaci premaza. U procesu dodavanja aditiva u premaz bitno je pripaziti na količinu koja se dodaje, prevelika količina aditiva može uzrokovati razne nuspojave na premaz.

Ovisno o njihovoj svrsi, aditivi mogu biti: sredstva protiv pjenjenja, inhibitori korozije, disperzanti/okvašivači, sredstva za poboljšanje izgleda površine, konzervansi, svjetlosni stabilizatori, razna sušila i katalizatori itd [1], [18].



## 6. Epoksidni premazi

Epoksidni premazi su dvokomponentni premazi koji nastaju kombinacijom epoksida i polimernih otvrdnjivača. Prva komponenta je epoksidna smola koja u sebi sadržava i punila, pigmente, otapala i razne aditive prema potrebi. Druga komponenta su, kao što je već spomenuto, otvrdnjivači. Otvrdnjivači su polimeri koji otvrdnjuju epoksidne smole preko hidroksilne ili epoksidne skupine. Te dvije komponente miješaju se neposredno prije nanošenja, a kada se pomiješaju one sudjeluju u kemijskoj reakciji koja dovodi do stvrdnjavanja. Kada premaz potpuno otvrdne nastaje kruta plastična prevlaka s brojnim poželjnim mehaničkim svojstvima. Proces polimerizacije i stvrdnjavanja ovisi o brojnim faktorima: vrsti same epoksidne smole i korištenog aditiva, debljini sloja prevlake, temperaturi okoline i relativnoj vlazi zraka.

Na temelju epoksidnih smola dobivaju se:

- jednokomponentni premazi koji se peku (sadrže čista epoksidna ili epoksidno-fenolna veziva)
- dvokomponentni premazi koji otvrdnjavaju katalitički ili pečenjem [9], [11].

### 6.1 Epoksidi

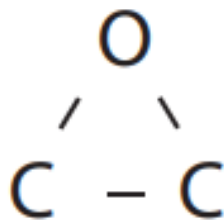
Epoksidi su izrazito bitna skupina antikorozivnih premaza zbog svoje iznimne čvrstoće, prijanjanja na podloge i kemijske otpornosti.

Općenito, njihova svojstva su:

- odlična otpornost na kemikalije i vodu
- vrlo dobra mehanička svojstva
- sklonost kredanju zbog djelovanja UV zraka
- postojani u kiselim i lužnatim vodenim otopinama, u organskim otapalima i tlu.

Pojam epoksid odnosi se na termoreaktivne polimere proizvedene reakcijom epoksidne skupine (također poznate i kao glicidilna, epoksidna ili oksiranska). Prstenasta struktura epoksidne skupine osigurava mjesto za umrežavanje s donorima protona, obično aminima ili poliamidima [18].

Na slici 7. je prikazana epoksidna skupina.



**Slika 7. Epoksidna skupina [19]**

Epoksidi su poznati po svojoj osjetljivosti na UV zrake. UV zrake sunca sadrže dovoljno energije da slome određene veze u polimernoj strukturi očvrsnulog epoksidnog veziva. Kako se sve više i više kidaju veze na gornjoj površini sloja očvrsnulog veziva, polimerna struktura se počinje raspadati. Budući da površina očvrsnulog premaza sadrži vezivo, početna posljedica UV kredanja je gubitak sjaja. Međutim, kako kredanje djeluje sve više kroz sloj premaza, razgradnja veziva počinje oslobađati čestice pigmenta. Na površini premaza kontinuirano se stvara prah, koji podsjeća na kredu, od čega i dolazi do pojma kredanje za ovakav tip degradacije premaza. Ovaj proces ne utječe izravno na zaštitu od korozije, ali uzrokuje zabrinutost jer na kraju rezultira tanjim premazom. Obično se smatra da je to uglavnom estetski problem jer boja blijedi i gubi sjaj, što se lako rješava epoksidima, međutim, epoksidni sloj nužno je prekriti premazom koji sadrži vezivo otporno na UV zračenje. Za tu svrhu često se koriste poliuretani budući da su po strukturi slični epoksidima, a nisu osjetljivi na UV kredanje. Epoksidi mogu biti raznih oblika, ovisno o tome reagira li epoksidna smola s karboksilnim, hidroksilnim, fenolnim ili aminskim sredstvom za otvrdnjavanje [19].

Tri najznačajnije vrste epoksidnih smola su:

- Bisfenol A (dobiva se bisfenolnih alkohola i epiklorohidrona)
- Bisfenol F (dobiva se iz formaldehida i epiklorohidrina)
- Novalac (modifikacija bisfenol-F smole uz suvišak fenola).

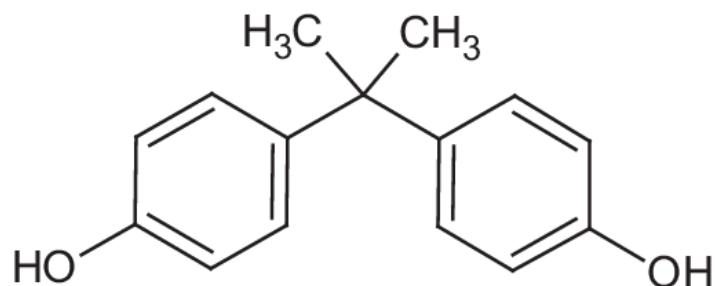
Bisfenol A najčešće je korištena epoksidna smola u industriji, no upotreba novalac i bisfenol F smola sve se više povećava zbog manje molekulske mase u odnosu na bisfenol A.

Češće korištenje smola bisfenol F i novalac omogućava veću fleksibilnost u formuliranju prevlaka u odnosu na propise o graničnim vrijednostima hlapljivih organskih spojeva – HOS. Također, njihova funkcionalnost je veća u odnosu na bisfenol A. Ukoliko su umrežene pravilno one imaju bolju otpornost na kemikalije i vlagu te toplinsku postojanost [9].

### 6.1.1 Bisfenol-A (BPA) epoksidne smole

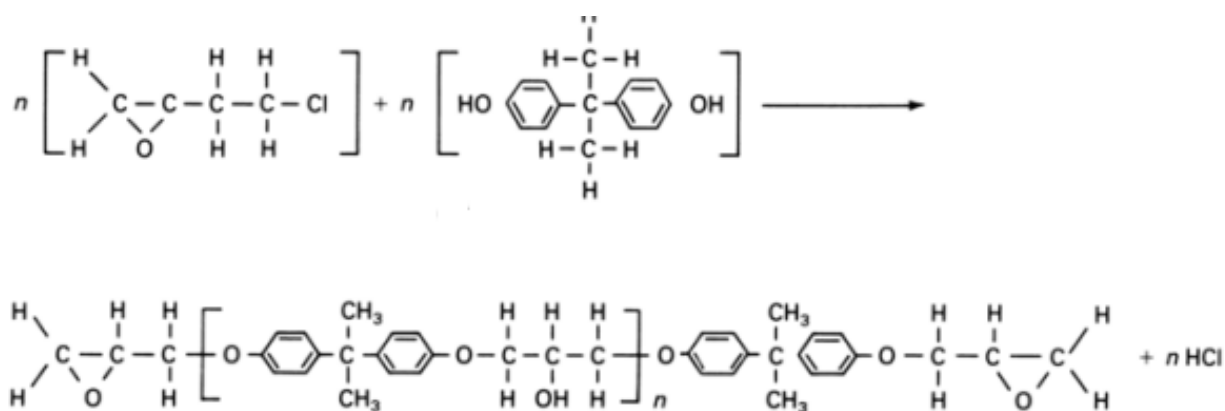
Bisfenol-A (bisfenol aceton) reakcijski je produkt fenola i acetona. Ta smola dalje reagira s epiklorohidrinom te nastaje diglicidil-eter bisfenol-A smole.

Na slici 8. je prikazana molekularna struktura Bisfenol-A smole.



Slika 8. Molekularna struktura Bisfenol A smole [20]

Na slici 9. je prikazana reakcija epiklorohidrina i bisfenola-A kako nastaje diglicidil-eter bisfenola-A smola.



Slika 9. Reakcija nastajanja diglicidil-eter bisfenol-A smole [11]

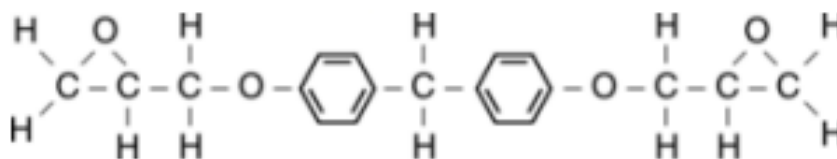
Kada je ponavljajuća jedinica  $n$  jedan ili manje, smola je tekućina konzistencije poput meda. Ovi tekući epoksidi se koriste za epokside visokog udjela krute tvari, koji se stvrdnjavaju na sobnoj temperaturi. Kada se prosječna molekularna masa smole poveća povećanjem  $n$  na približno 2, smola postaje kruta i mora se otopiti odgovarajućim razrjeđivačima kako bi se koristila kao materijal za oblaganje. Uobičajeno,  $n$  od približno 2 i molekularna masa od 800 do 1000 koriste se u oblikovanju tipičnih epoksida koji se široko koriste u industrijskom održavanju i premazima za brodove.

Epoksidi tipa bisfenol-A 2 već dugo se koriste za proizvodnju premaza koji godinama osiguravaju zaštitu čelika i betona u industrijskom i morskom okruženju. Oni imaju vrlo dobru otpornost na vodu i kemikalije, te su čvrsti i otporni na abraziju. No, budući da je smola u krutom stanju mora se otapati u otapalima kako bi postala prikladna za upotrebu kao boja ili premaz. Iz tog razloga, sve se više koriste tekuće bisfenol-F i novalac smole zbog manje molekularne mase [11].

### 6.1.2 Bisfenol-F epoksidne smole

Bisfenol-F epoksidna smola niže je molekularne mase (približno jedna trećina od smole bisfenol-A). Bisfenol-F smole slične su onima za bisfenol-A, s razlikom u tome da fenol reagira s formaldehidom (a ne acetonom) kako bi nastao međuprodukt, nakon čega ponovno reagira s epiklorohidrinom i time tvori smolu bisfenol-F.

Molekularna struktura Bisfenol-F strukture prikazana je na slici 10.



Slika 10. Molekularna struktura Bisfenol-F smole [11]

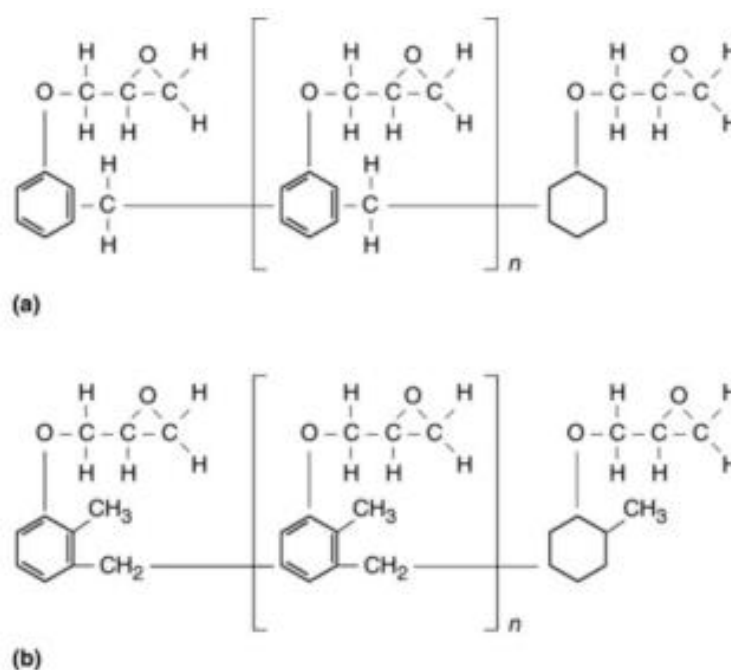
Bisfenol-F smole imaju veću kemijsku i toplinsku otpornost od bisfenol-A epoksidnih smola, a manju fleksibilnost i žilavost. Ova svojstva i činjenica da im nije potrebno otapalo kako bi postale tekuće, povećali su njihovu upotrebu u premazima budući da su ekološki prihvatljivije. Bisfenol-F smole zahtijevaju temeljitu pripremu površine pjeskarenjem [11].

### 6.1.3 Novalac smole

Novalac smole modifikacije su bisfenola-F smola koje nastaju uz suvišak fenola. One sadrže više od dvije epoksi skupine po molekuli i stogu su opisane kao multifunkcionalne epoksidne smole.

Bisfenol-F najjednostavnija je novalac smola, a sve ostale imaju znatno veći viskozitet od bisfenol-F smola. Zbog visoke gustoće umrežavanja imaju bolju kemijsku i temperaturnu otpornost od običnih epoksida, što ih čini funkcionalnijima [11].

Na slici 11. su prikazane molekularne strukture dvaju novalac smola.



Slika 11. Molekularne strukture novalac smola: a) epoksi fenol novalac b) epoksi krezol novalac [11]

## 6.2 Svojstva i primjena epoksidnih premaza

Kao što je već navedeno u odjeljcima prije, epoksidi su dvokomponentni premazi poznati po svom čvrstom stvrdnutom filmu i superiornim svojstvima otpornosti na koroziju i kemikalije. Dostupne su mnoge vrste epoksidnih formulacija koje se mogu prilagoditi posebnim zahtjevima. Epoksidi se stvrdnjavaju kemijskom reakcijom smole i sredstva za otvrdnjavanje što rezultira gustim premaznim filmom koji pruža odličnu kemijsku otpornost i vodootpornost. Sredstvo za stvrdnjavanje općenito je materijal na bazi poliamida ili poliamina. Poliamidni

epoksidi poznati su po svojoj otpornosti na koroziju, dok epoksidi stvrdnuti aminom obično pružaju bolju kemijsku otpornost. Jedini značajni nedostaci epoksida su njihovo kredanje, tj. osjetljivost na ultraljubičasto zračenje, te njihova relativna nefleksibilnost kada se stvrde. Kako do ove pojave ne bi došlo, često se konstrukcije zaštićene epoksidnim temeljnim premazom, koje će biti izložene vanjskim uvjetima, dodatno premazuju poliuretanskim ili akrilnim zaštitnim slojem.

Svojstva poput otpornosti na trošenje, kemikalije i udarce te tvrdoća, epoksidne premaze čine idealnim premazom za zaštitu komponenata u zahtjevnim industrijskim okruženjima (npr. cijevi za odvodnju otpadnih voda).

Epoksidni premazi mogu se koristiti kao podni premazi, tako produljuju vijek trajanja betonskim podovima industrijskih objekata, skladišta, logističkih centara i drugim lokacijama izloženim laganom prometu vozila i srednjem ili jakom prometu pješaka. Otpornost epoksidnih premaza na kemikalije, posebice one koje se nalaze u uljima, sredstvima za čišćenje i izbjeljivačima, čini ih značajnom metodom zaštite u automobilskoj industriji.

Također, često se koriste i u naftnoj industriji i industriji plina te vode ili otpadnih voda kako bi se zaštitili cjevovodi od korozije [11], [21].

### **6.2.1 Zaštita sivog lijeva epoksidnim premazom**

Zaštita epoksidnim premazom primjerice cijevi ili raznih dijelova izrađenih od sivog lijeva može omogućiti njihovu postojanost u kiselinama, vodootpornost i otpornost na koroziju.

Za zaštitu cijevi može se koristiti kombinacija više epoksidnih prevlaka. Primjerice, zaštita vanjske površine osnovnim epoksidnim premazom, a unutarnje trajnom umreženom epoksidnom smolom. Ovaj način zaštite dobar je kada se radi o cijevima za otpadne vode, budući da epoksidna smola omogućava kemijsku otpornost.

Karakteristike dijelova izrađenih od sivog lijeva, a zaštićenih epoksidnim premazom mogu biti:

- mogućnost recikliranja
- neosjetljivost na toplinu i hladnoću
- trajno postojan izgled
- dobra zaštita od korozije
- visoka izdržljivost

- visoka otpornost na habanje [22].

Cijevi zaštićene epoksidnim premazima prikazane su na slici 12.



Slika 12. Cijevi zaštićene epoksidnim premazima [22]

### 6.3 Vrste epoksidnih premaza

Bisfenol A, bisfenol F i novalac smole, prema reakcijama navedenima u odjeljcima 6.1.1., 6.1.2. i 6.1.3., mogu se koristiti u širokom rasponu molekulskih masa.

Općenito, povećanjem molekulske mase epoksidnih smola povećavaju se fleksibilnost, prijanjanje, vlaženje podloge, vijek trajanja, viskoznost i žilavost. No isto tako, pri povećanju molekulske mase smola smanjuje se gustoća umreženosti, otpornost na otapala i kemijska otpornost. Smole različitih molekulskih masa obično se miješaju kako bi se osigurala ravnoteža svojstava potrebnih za određenu vrstu premaza. Broj mogućih epoksidnih reakcija je praktički beskonačan i rezultirao je velikom raznolikošću epoksidnih premaza.

Pojam epoksida obuhvaća iznimno širok raspon premaza, od epoksidnih brtvila vrlo male viskoznosti (za prodiranje u pukotine) do iznimno debelih epoksidnih premaza [21].

### 6.3.1 Epoksidni praškasti premazi

Epoksidni praškasti premazi dizajnirani su kako bi dali izuzetno kvalitetnu zaštitu i optimalna mehanička svojstva komponentama za koje se ne očekuje dugotrajno izlaganje ultraljubičastom zračenju ili vanjskim vremenskim uvjetima.

Prednosti epoksidnih praškastih premaza su izvrsna zaštita od korozije, dobra svojstva prijanjanja te izvrsna kemijska otpornost. Njihov nedostatak je neotpornost na ultraljubičasto zračenje [23].

Na slici 13. prikazani su ventili zaštićeni epoksidnim praškastim premazom.



Slika 13. Ventili zaštićeni epoksidnim praškastim premazom [23]

### 6.3.2 Epoksidni mastiks

Epoksidni mastiksi su sintetički polimeri iznimno visoke čvrstoće osmišljeni za situacije u kojima priprema površine nije idealna. Nazivaju ih i „tolerantnima na površinu“ budući da pružaju zadovoljavajuće performanse na površinama lošije pripreme, primjerice, na brušenim površinama. Radi niske molekularne mase epoksida u vezivu, imaju izvrsna svojstva prodiranja u preostalu površinsku hrđu.

Epoksidni mastiks tvori čvrsti i tvrdi premaz. Svojstva ovih premaza su da su višenamjenski, imaju veliku površinsku toleranciju i otvrdnjavaju na niskim temperaturama.

Ovi polimeri nalaze se u premazima, smolama i širokom spektru drugih tvari koje se koriste za zaštitu od korozije. Premaz se nanosi u tekućem obliku, nakon čega postaje iznimno izdržljiv.



Epoksidni makstiksi sadrže niske stope emisije hlapljivih organskih spojeva budući da imaju visoku koncentraciju krute tvari [19], [21].

### 6.3.3 Dvokomponentni epoksidni premazi

Dvokomponentni epoksidni premazi ljepljivi su polimeri odličnih karakteristika lijepljenja zbog čega se mogu primjenjivati za popravke cijevi i metala. Ovaj premaz sastoji se od kombinacije epoksidne smole i učvršćivača. Uglavnom se koristi za popravke dotrajalih površina. Vodootpornost ovog premaza pomaže u sprječavanju dolaska do korozije površine. Velika prednost ovog premaza je da mu je vrijeme stvrdnjavanja kraće u odnosu na obični epoksid. Može biti različitih boja, te se tako može odabrati boja koja odgovara podlozi cijevi. Mehanička svojstva koje ovaj premaz daje čine ga pouzdanim za rad na cijevima budući da čuvaju površinu od korozije [24].

Na slici 14. je prikazano nanošenje dvokomponentnog epoksidnog premaza.



Slika 14. Zaštita cijevi dvokomponentnim epoksidnim premazom [24]

### 6.3.4 Visokotemperaturni epoksid

Visokotemperaturni epoksid posjeduje svojstva potrebna kako bi izdržao visoke temperature. Neki stvrdnjavaju na sobnoj temperaturi, a neki na visokim temperaturama.

Pojedini epoksidi stvrdnuti na visokim temperaturama pokazuju bolju kemijsku otpornost. Premazi izrađeni od ovog epoksida otporni su na morska okruženja, vlagu i korozivne kemikalije. Pogodan je za korištenje u zaštiti elektroničkih komponenti u ekstremno teškim okruženjima s visokim temperaturama u industrijama poput zrakoplova, automobila, industrijske kontrolne opreme itd.

Oprema i alati izrađeni od visokotemperaturne smole neophodni su za rad u uvjetima visokih temperatura.

Ovaj epoksid otporan je na kemikalije poput sumporne kiseline koja je vrlo korozivna [21].

### **6.3.5 Tekući epoksidni premaz**

Tekući epoksidni premaz uglavnom se koristi za podove. Zbog svog kemijskog sastava ovaj premaz iznimno je izdržljiv, a ne zahtijeva puno održavanja. Često se koristi u skladištima, a sve češće i u laboratorijima i medicinskim prostorijama, školama i veterinarskim ustanovama. Počeo se koristiti i kao premaz u privatnim modernim kućama.

Prednosti ovog premaza su njegova otpornost na masnoće i ulja, koroziju, kiseline, kemikalije, toplinu. Također, pogodan je i zbog svoje vodootpornosti, dobar je i u kombinaciji s drugim premazima. Proces nanošenja ovog premaza vrlo je brz budući da ima iznimno brzo sušenje [21].

Na slici 15. prikazan je pod od tekućeg epoksidnog premaza.



**Slika 15. Pod od tekućeg epoksidnog premaza [25]**

### **6.3.6 Epoksidni premazi ojačani staklenim vlaknima**

Epoksidni premazi ojačani staklenim vlaknima koriste se za zaštitu čelika u ekstremno agresivnim okruženjima. Ovi premazi stvaraju slojeve s visokim stupnjem preklapanja, dajući vrlo učinkovitu barijeru protiv vlage i prodiranja kemikalija. Staklena vlakna također mogu dati

povećanu otpornost na udarce i habanje te mogu pomoći u oslobađanju unutarnjeg naprezanja u otvrdnutom premazu [11], [21].

Na slici 16. je prikazan postupak nanošenja epoksidne prevlake ojačane staklenim vlaknima.



Slika 16. Oblaganje cijevi staklenim vlaknima [26]

#### 6.4 Trendovi razvoja epoksidnih premaza

Radi svojih brojnih prednosti, te korištenja u raznim aplikacijama, globalno tržište epoksidnih smola stalno se proširuje.

Predviđa se značajan rast tržišta u razdoblju od 2022. do 2030. koji se prvenstveno pripisuje sve većoj upotrebi epoksidnih smola u zrakoplovnoj industriji.

Iako su epoksidne smole široko korištene u raznim područjima, ipak određena svojstva, poput nedostatka izolacije i žilavosti, ograničavaju njihovu primjenu u različitim aspektima. Stoga, s napretkom tehnologije i raznim inovacijama, epoksidne smole modificiraju se kako bi zadovoljile zahtjeve za specifične primjene.

Trenutno se epoksidne smole mogu modificirati prema potrebama primjene. Prema tome, proizvodnja epoksidnih smola povećane žilavosti, bez ugrožavanja njihovih mehaničkih karakteristika, uvelike pomaže razvoju materijala.

Očekuje se da će potražnja za modificiranim epoksidnim smolama znatno porasti zbog povećanja područja primjene epoksidnih premaza visokih performansi.

Također, građevinska industrija u Njemačkoj postupno raste, uglavnom potaknuta porastom količine novih stambenih zgrada. Kao četvrti najveći svjetski proizvođač automobila, trenutni

udio proizvodnje u Njemačkoj iznosi preko 5%. Ona će također vrlo vjerojatno trošiti sve više na javnu infrastrukturu. S razvojem građevinske i automobilske industrije, procjenjuje se da će potražnja za epoksidnim smolama bilježiti ubrzani porast, te se zato i očekuje rast njihovog tržišta u Europi i svijetu u predviđenom razdoblju. Općenito, sve veći porast građevinarstva u razvijenim i zemljama u razvoju, zbog sve veće potražnje za komercijalnim prostorima kao što su uredi, hoteli, trgovački centri itd., jedan je od glavnih čimbenika koji pokreću rast globalnog tržišta epoksidnih premaza [27].

## 7. Eksperimentalni dio

Sva ispitivanja koja su dio eksperimentalnog dijela ovog rada provedena su u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

### 7.1 Zadatak i cilj eksperimentalnog dijela rada

Cilj eksperimentalnog dijela rada bio je ispitati otpornost uzoraka epoksidnog premaza prema koroziji u agresivnom mediju. Ispitalo se dvanaest uzoraka. Ispitivanja su uključivala izlaganja u anorganskim kiselinama (fosforna i dušična), organskim kiselinama (mliječna, octena i limunska), te u organskom otapalu (otopini etanola). Svakom od agresivnih medija bila su izložena dva uzorka. Zatim se na istim uzorcima provodilo ispitivanje prionjivosti premaza sukladno normi EN ISO 2409.

Zadnji korak bio je ispitivanje zaštitnog djelovanja epoksidnog premaza primjenom elektrokemijskih metoda. Zaključci te kritički osvrt na dobivene rezultate navedeni su u zaključku rada.

### 7.2 Priprema uzoraka

Uzorci su na ispitivanje pripremljeni su u tvrtki Ferro-Preis d.o.o.

Ispitivani uzorci plastificirani su u fluidiziranom sloju.

Proces pripreme uzoraka prikazan je na slici 17.

Princip plastifikacije uzoraka uključuje:

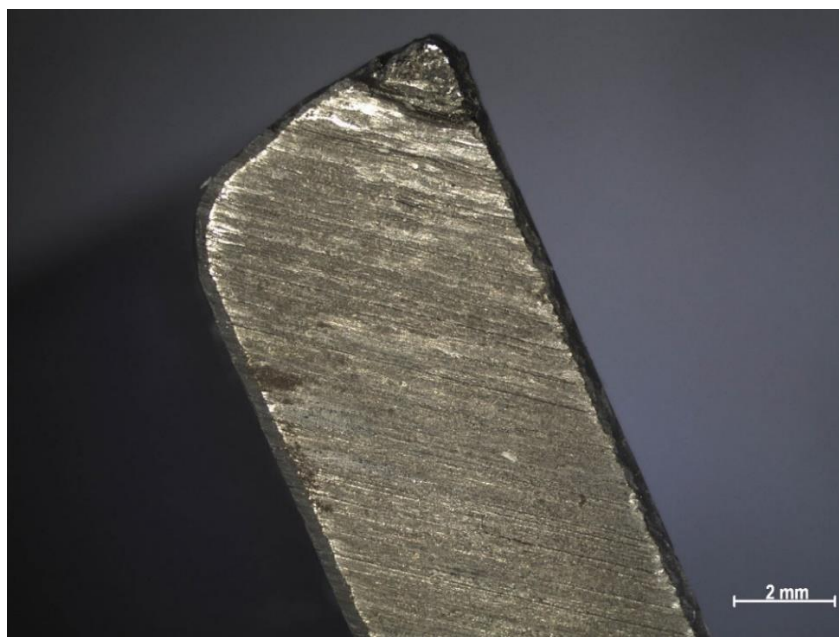
- čišćenje odljevaka i sačmarenje
- zagrijavanje na traženu temperaturu (sukladno zahtjevu proizvođača praha)
- uranjanje u fluidizirani sloj praha
- odlaganje na liniju hlađenja
- popravak tehnoloških mjesta.



**Slika 17. Proces pripreme uzoraka**

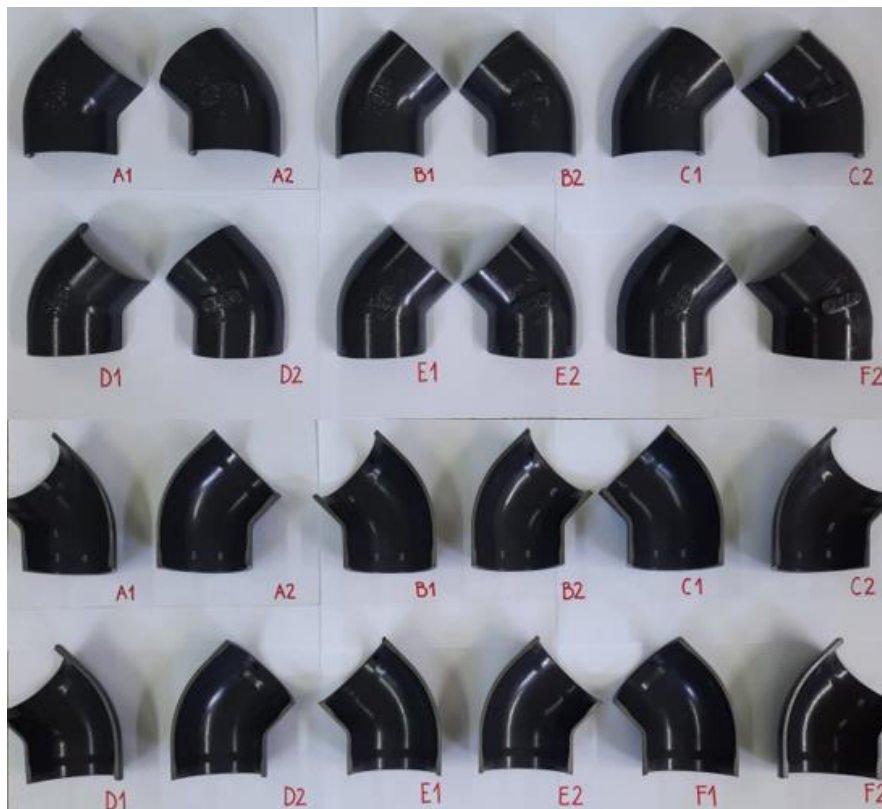
Prah koji se koristi za plastifikaciju cijevi je visokokvalitetni termoaktivni epoksidni prah. Prah oblaže cijevi postupkom sintetiranja u fluidnom sloju, a debljina sloja filma je u rasponu 300 – 400  $\mu\text{m}$ .

Slikom 18. dan je stereomikroskopski prikaz presjek osnovnog materijala s epoksidnim premazom.



Slika 18. Stereomikroskopski prikaz presjeka osnovnog materijala s premazom

Na slici 19. prikazani su uzorci pripremljeni za laboratorijska ispitivanja.



Slika 19. Uzorci pripremljeni za ispitivanja

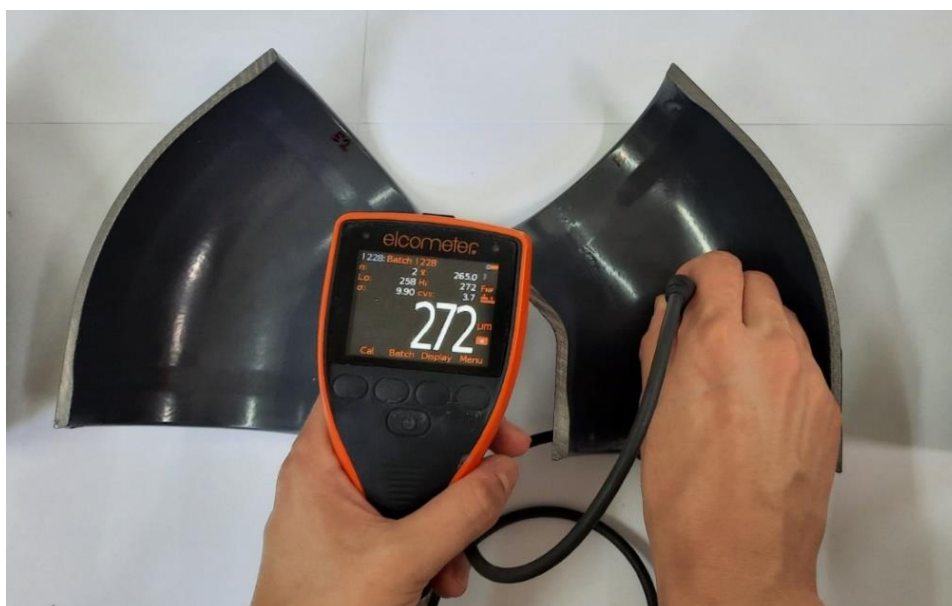
### 7.3 Mjerenje debljine prevlake

Postupak ispitivanja uzoraka započinje mjerenjem debljine epoksidne prevlake na svakom od ispitnih uzoraka. Mjerenja su provedena uređajem Elcometer 456, koji je prikazan na slici 20.



Slika 20. Uređaj za mjerenje debljine prevlake – Elcometer 456

Mjerenje debljina prevlake radilo se u 10 ponavljanja s unutarnje strane uzorka. Na slici 21. je prikazano mjerenje debljine premaza.



Slika 21. Postupak mjerenja debljine prevlake



U tablici 2. prikazani su rezultati mjerenja debljina prevlake u mikrometrima ( $\mu\text{m}$ ) na uzorcima s unutarnje strane prije izlaganja kiselinama.

**Tablica 2. Rezultati mjerenja srednje, maksimalne i minimalne debljine prevlake prije ispitivanja u kiselinama**

	Aritmetička sredina, $\mu\text{m}$	Maksimum, $\mu\text{m}$	Minimum, $\mu\text{m}$
<b>Uzorak A1</b>	281	305	236
<b>Uzorak A2</b>	253,4	280	224
<b>Uzorak B1</b>	294,3	323	259
<b>Uzorak B2</b>	265	296	231
<b>Uzorak C1</b>	262,3	322	240
<b>Uzorak C2</b>	271	291	220
<b>Uzorak D1</b>	260,3	300	206
<b>Uzorak D2</b>	295,7	321	257
<b>Uzorak E1</b>	264,7	296	236
<b>Uzorak E2</b>	285,6	316	255
<b>Uzorak F1</b>	275,5	312	257
<b>Uzorak F2</b>	325,6	346	289

#### **7.4 Ispitivanje kemijske postojanosti u agresivnom mediju**

U svrhu ispitivanja kemijske postojanosti epoksidne prevlake u agresivnom mediju, ispitivanje se vršilo na dvanaest uzoraka. Svakom od agresivnih medija bila su izlagana dva uzorka.

##### **7.4.1 Ispitivanje kemijske postojanosti u otopini dušične kiseline**

Ispitivanje kemijske postojanosti uzoraka A1 i A2 uključivalo je ispitivanje u 10% otopini dušične kiseline, te se odvijalo pri temperaturi ( $20\pm 3$ ) °C u trajanju od 72 sata. Parametri ispitivanja u otopini dušične kiseline prikazani su u tablici 3.

**Tablica 3. Parametri ispitivanja u otopini dušične kiseline**

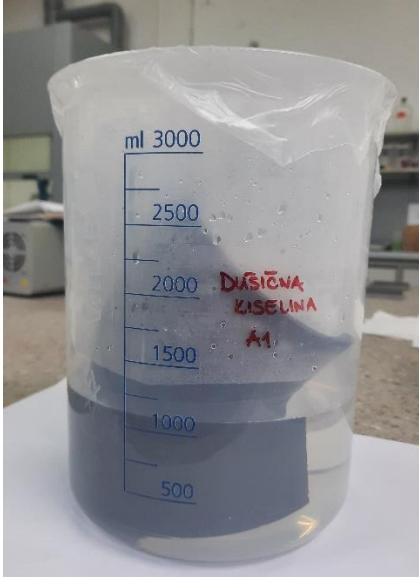
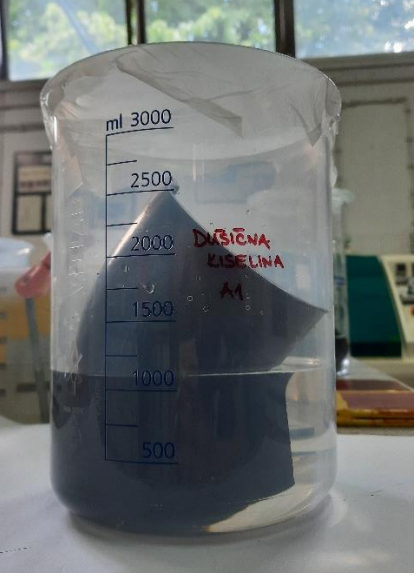
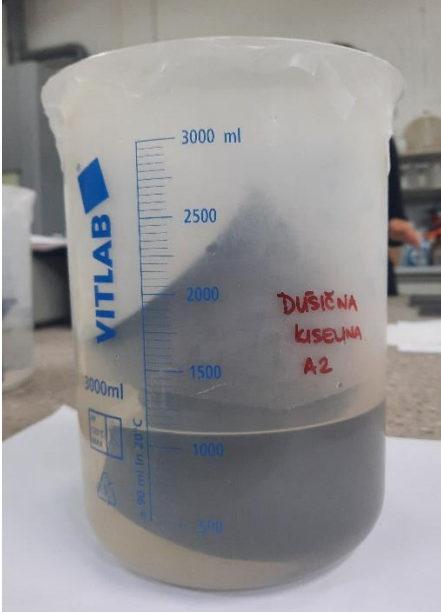
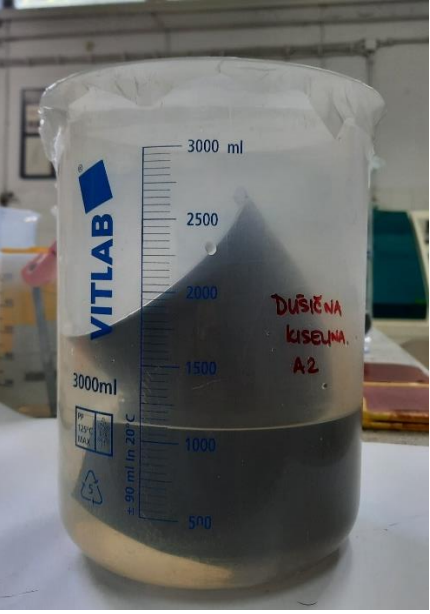
Parametri ispitivanja	EN 877
Trajanje ispitivanja, h	72
Temperatura, °C	(20±3)
pH otopine	2
Koncentracija otopine, %	10

Prije uranjanja uzoraka u kiselinu, provodila se provjera pH-vrijednosti kiseline i po potrebi puferirala na zadanu vrijednost. Na slici 22. je prikazan postupak mjerenja pH-vrijednosti otopine.

**Slika 22. Mjerenje pH-vrijednosti**


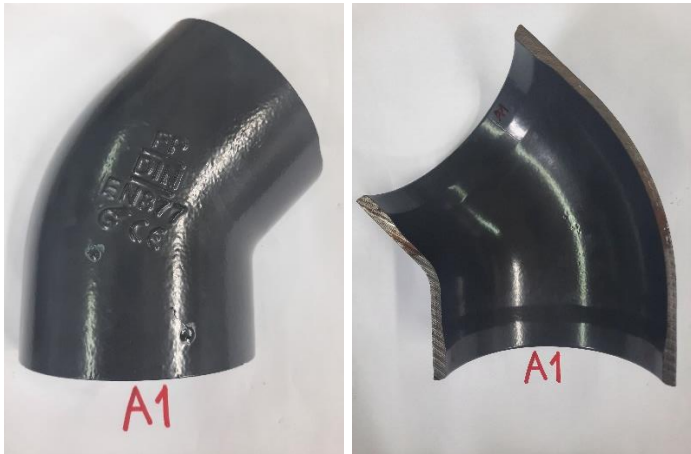


Nakon mjerenja pH-vrijednosti otopine uzorci su uronjeni u otopinu dušične kiseline kao što je vidljivo na slikama u tablici 4. U istoj tablici su navedene i pH-vrijednosti kiseline prije i nakon ispitivanja.

Tablica 4. Uzorci postavljeni u otopinu dušične kiseline na početku ispitivanja i nakon 72 h

UZORAK	Početak ispitivanja	Nakon 72 h
A1		
A2		
Izmjereni pH	2,161	2,184

Nakon 72 h uzorci A1 i A2 izvađeni su iz otopine, a njihov izgled prikazan je na slikama u tablici 5.

**Tablica 5. Izgled uzoraka A1 i A2 prije i nakon ispitivanja**

	Prije ispitivanja	Nakon ispitivanja
A1	 A black, curved metal fitting with embossed markings: "EP D111 51877 9 CC".	 Two images of sample A1 after testing. The left image shows the fitting with a red "A1" label. The right image shows a cross-section of the fitting with a red "A1" label, revealing a dark coating on the inner surface.
A2	 A black, curved metal fitting with embossed markings: "100 35" and a logo.	 Two images of sample A2 after testing. The left image shows the fitting with a red "A2" label. The right image shows a cross-section of the fitting with a red "A2" label, revealing a dark coating on the inner surface.

Nakon ispitivanja uzoraka A1 i A2 u otopini dušične kiseline u trajanju od 72h, na uzorcima nisu utvrđene pojave degradacije površine u obliku mjehuranja, pucanja ili ljuštenja, sukladno normi ISO 4628.

Nakon vizualne kontrole uzoraka provedeno je mjerenje debljine prevlake, a rezultati su prikazani u tablici 6.

**Tablica 6. Rezultati mjerenja debljine prevlake nakon ispitivanja u otopini dušične kiseline**

	Aritmetička sredina, $\mu\text{m}$	Maksimum, $\mu\text{m}$	Minimum, $\mu\text{m}$
<b>Uzorak A1</b>	301,3	339	266
<b>Uzorak A2</b>	280,6	305	265

#### 7.4.2 Ispitivanje kemijske postojanosti u otopini mliječne kiseline

Ispitivanje kemijske postojanosti uzoraka B1 i B2 uključivalo je ispitivanje u 10% otopini mliječne kiseline, te se odvijalo pri temperaturi  $(22\pm 3)$  °C u trajanju od 72 sata. Parametri ispitivanja u otopini mliječne kiseline prikazani su u tablici 7.

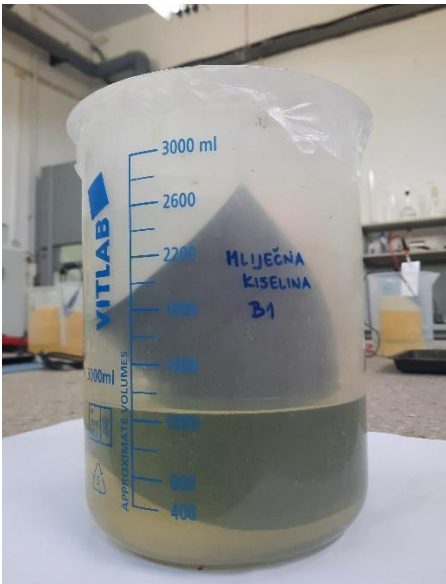
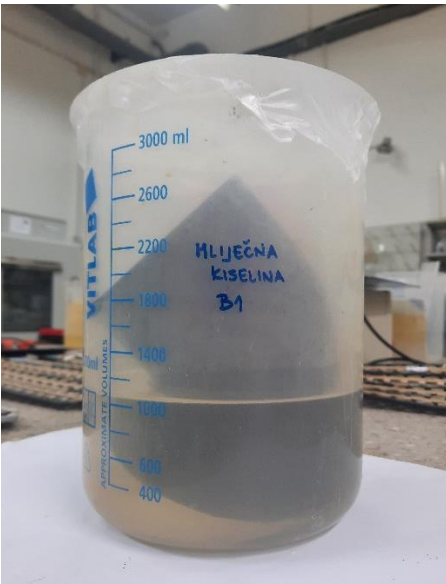
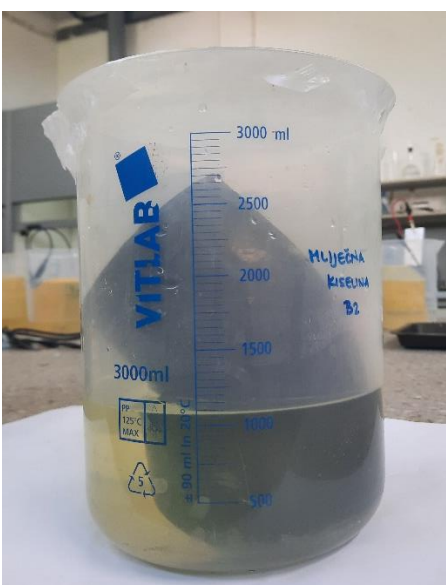
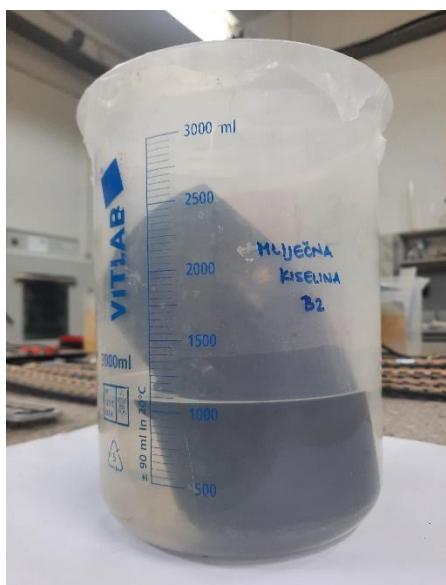
**Tablica 7. Parametri ispitivanja u otopini mliječne kiseline**

Parametri ispitivanja	EN 877
Trajanje ispitivanja, h	72
Temperatura, °C	$(22\pm 3)$
pH otopine	1,1
Koncentracija otopine, %	10

Prije uranjanja uzoraka B1 i B2 u otopinu mliječne kiseline, provodila se provjera pH-vrijednosti kiseline i po potrebi puferirala na traženu vrijednost.

Nakon mjerenja pH-vrijednosti otopine, uzorci su uronjeni u otopinu mliječne kiseline kao što je vidljivo na slikama u tablici 8. U istoj tablici navedene su i pH-vrijednosti kiseline izmjerene prije i nakon ispitivanja.

Tablica 8. Uzorci postavljeni u otopinu mliječne kiseline na početku ispitivanja i nakon 72 h

UZORAK	Početak ispitivanja	Nakon 72 h
B1		
B2		
Izmjereni pH	1,349	1,684

Nakon 72 h uzorci B1 i B2 izvađeni su iz otopine, a njihov izgled prikazan je na slikama u tablici 9.

Tablica 9. Izgled uzoraka B1 i B2 prije i nakon ispitivanja

	Prije ispitivanja	Nakon ispitivanja
B1	 A black, curved metal fitting with embossed markings: "FP", "DIN", "EN1877", "S.C.C."	 Two views of sample B1 after testing. The left view shows the fitting with a red "B1" label. The right view shows the fitting with a red "B1" label and a visible crack on the inner curve.
B2	 A black, curved metal fitting with embossed markings: "100 15", "20 15", "10 15"	 Two views of sample B2 after testing. The left view shows the fitting with a red "B2" label. The right view shows the fitting with a red "B2" label and a visible crack on the inner curve.

Nakon ispitivanja uzoraka B1 i B2 u otopini mliječne kiseline u trajanju od 72h, na uzorcima nisu utvrđene pojave degradacije površine u obliku mjehuranja, pucanja ili ljuštenja, sukladno normi ISO 4628.

Nakon vizualne kontrole uzoraka provedeno je mjerenje debljine prevlake, a rezultati su prikazani u tablici 10.

**Tablica 10. Rezultati mjerenja debljine prevlake nakon ispitivanja u otopini mliječne kiseline**

	Aritmetička sredina, $\mu\text{m}$	Maksimum, $\mu\text{m}$	Minimum, $\mu\text{m}$
<b>Uzorak B1</b>	333,4	396	308
<b>Uzorak B2</b>	289,3	344	264

#### 7.4.3 Ispitivanje kemijske postojanosti u otopini octene kiseline

Ispitivanje kemijske postojanosti uzoraka C1 i C2 uključivalo je ispitivanje u 30% otopini dušične kiseline, te se odvijalo pri temperaturi  $(22\pm 3)$  °C u trajanju od 72 sata. Parametri ispitivanja u otopini octene kiseline prikazani su u tablici 11.

**Tablica 11. Parametri ispitivanja u otopini octene kiseline**

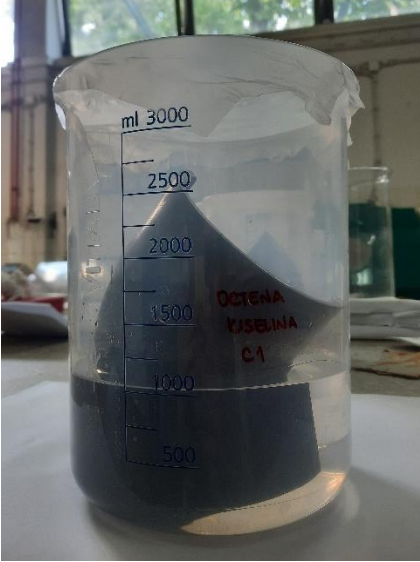
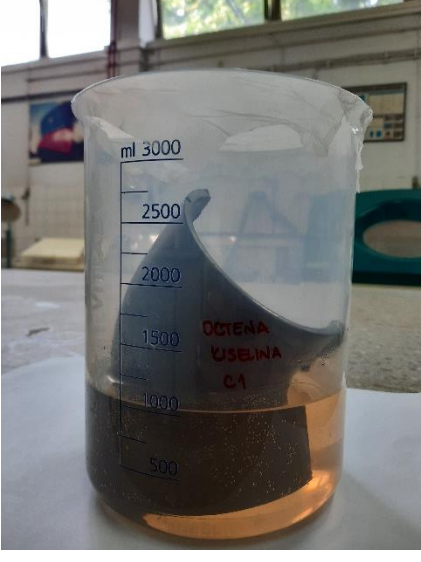
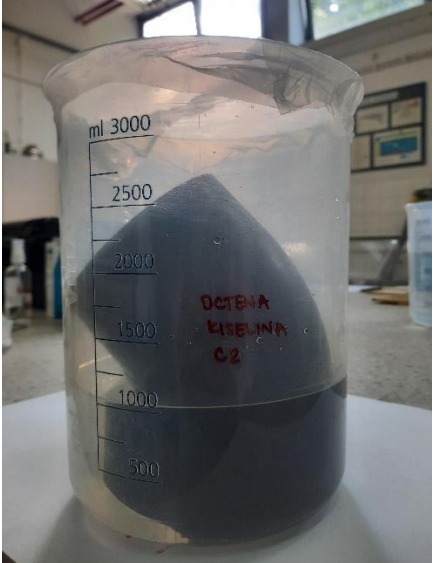
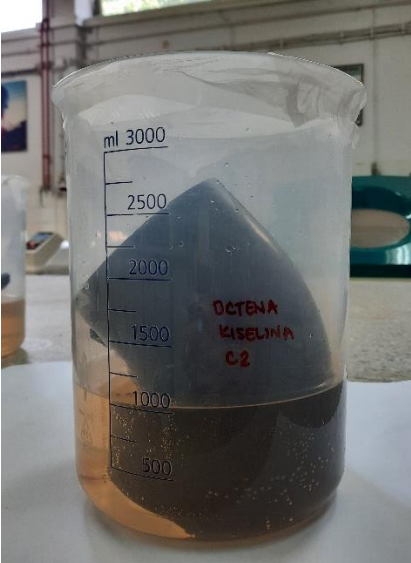
Parametri ispitivanja	EN 877
Trajanje ispitivanja, h	72
Temperatura, °C	$(22\pm 3)$
pH otopine	2,9
Koncentracija otopine, %	30

Prije uranjanja uzoraka C1 i C2 u kiselinu, provodila se provjera pH-vrijednosti kiseline i po potrebi puferirala na zadanu vrijednost.

Nakon mjerenja pH-vrijednosti otopine uzorci su uronjeni u otopinu octene kiseline kao što je vidljivo na slikama u tablici 12. U istoj tablici navedene su i pH-vrijednosti kiseline izmjerene prije i nakon ispitivanja.







Tablica 12. Uzorci postavljeni u otopinu octene kiseline na početku ispitivanja i nakon 72 h

UZORAK	Početak ispitivanja	Nakon 72 h
C1		
C2		
Izmjereni pH	2,439	2,604

Nakon 72 h uzorci C1 i C2 izvađeni su iz otopine, a njihov izgled prikazan je na slikama u tablici 13.

Tablica 13. Izgled uzoraka C1 i C2 prije i nakon ispitivanja

	Prije ispitivanja	Nakon ispitivanja
C1	 A black, curved metal fitting with embossed markings: "FP", "DII", "E1677", and "GCC".	 Two images of sample C1 after testing. The left image shows the fitting with red handwritten text "C1" below it. The right image shows a cross-section of the fitting with red handwritten text "C1" below it, revealing a layered internal structure.
C2	 A black, curved metal fitting with embossed markings: "100 45" and "E1677".	 Two images of sample C2 after testing. The left image shows the fitting with red handwritten text "C2" below it. The right image shows a cross-section of the fitting with red handwritten text "C2" below it, revealing a layered internal structure.

Nakon ispitivanja uzoraka C1 i C2 u otopini octene kiseline u trajanju od 72 h, na uzorcima nisu utvrđene pojave degradacije površine u obliku mjehuranja, pucanja ili ljuštenja, sukladno normi ISO 4628.

Nakon vizualne kontrole uzoraka provedeno je mjerenje debljine prevlake, a rezultati su prikazani u tablici 14.

**Tablica 14. Rezultati mjerenja debljine prevlake nakon ispitivanja u otopini octene kiseline**

	Aritmetička sredina, $\mu\text{m}$	Maksimum, $\mu\text{m}$	Minimum, $\mu\text{m}$
<b>Uzorak C1</b>	302,7	322	289
<b>Uzorak C2</b>	329,2	367	304

#### 7.4.4 Ispitivanje kemijske postojanosti u otopini etanola

Ispitivanje kemijske postojanosti uzoraka D1 i D2 uključivalo je ispitivanje u otopini etanola, te se odvijalo pri temperaturi  $(22\pm 3)$  °C u trajanju od 72 sata. Parametri ispitivanja u otopini etanola prikazani su u tablici 15.

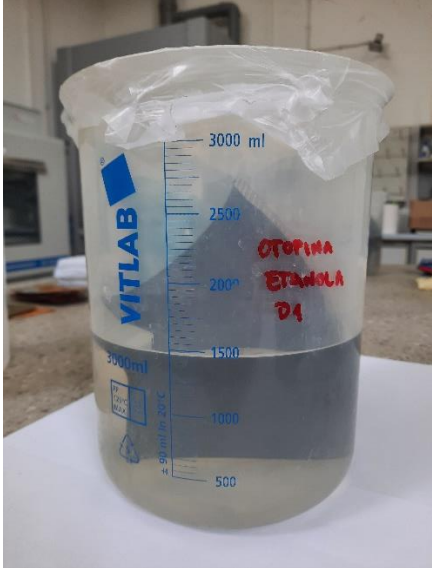
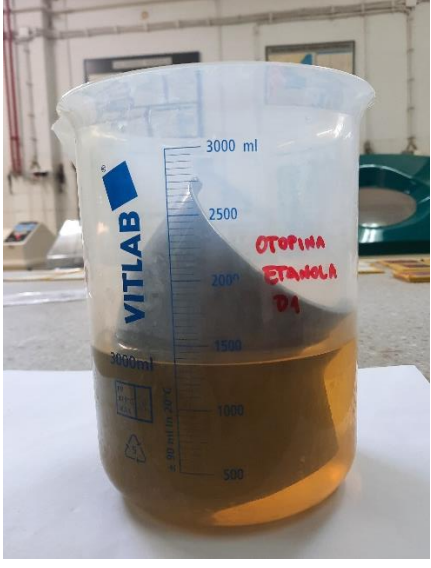
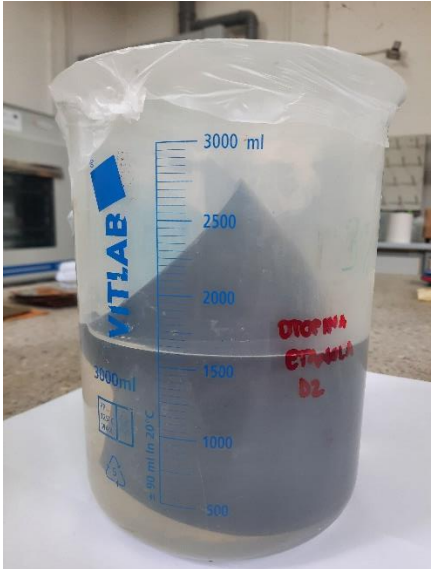
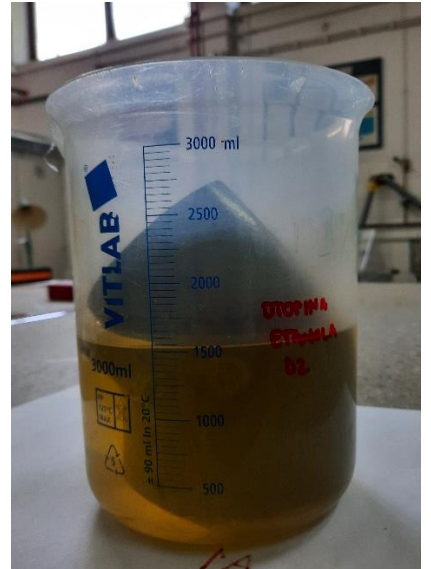
**Tablica 15. Parametri ispitivanja u otopini etanola**

Parametri ispitivanja	EN 877
Trajanje ispitivanja, h	72
Temperatura, °C	$(22\pm 3)$
pH otopine	2

Prije uranjanja uzoraka D1 i D2 u otopinu etanola, provodila se provjera pH-vrijednosti otopine i po potrebi puferirala na zadanu vrijednost.


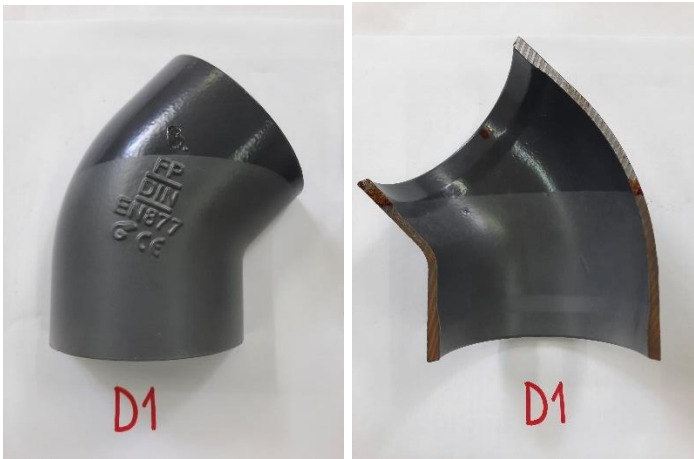

Nakon mjerenja pH-vrijednosti otopine uzorci su uronjeni u otopinu etanola kao što je vidljivo na slikama u tablici 16. U istoj tablici navedene su i pH-vrijednosti kiseline izmjerene prije i nakon ispitivanja.

Tablica 16. Uzorci postavljeni u otopinu etanola na početku ispitivanja i nakon 72 h

UZORAK	Početak ispitivanja	Nakon 72 h
D1		
D2		
Izmjereni pH	2,094	1,930

Nakon 72 h uzorci D1 i D2 izvađeni su iz otopine, a njihov izgled prikazan je na slikama u tablici 17.

Tablica 17. Izgled uzoraka D1 i D2 prije i nakon ispitivanja

	Prije ispitivanja	Nakon ispitivanja
D1		
D2		
RAL	RAL 7024	RAL 7045

Nakon ispitivanja uzoraka D1 i D2 u otopini etanola u trajanju od 72 h, na uzorcima nisu utvrđene pojave degradacije površine u obliku mjehuranja, pucanja ili ljuštenja, sukladno normi ISO 4628. No, na uzorcima D1 i D2 je utvrđena promjena u boji i potpuni gubitak sjaja na dijelovima uzoraka koji su bili uronjeni u kiselinu. U tablici 17. je prikazana promjena nijanse prema RAL-karti.

Nakon vizualne kontrole uzoraka provedeno je mjerenje debljine prevlake, a rezultati su prikazani u tablici 18.

**Tablica 18. Rezultati mjerenja debljine prevlake nakon ispitivanja u otopini etanola**

	<b>Aritmetička sredina, μm</b>	<b>Maksimum, μm</b>	<b>Minimum, μm</b>
<b>Uzorak D1</b>	308	342	292
<b>Uzorak D2</b>	354,4	394.4	336

#### **7.4.5 Ispitivanje kemijske postojanosti u otopini fosforne kiseline**

Ispitivanje kemijske postojanosti uzoraka E1 i E2 uključivalo je ispitivanje u 42,5% otopini fosforne kiseline, te se odvijalo pri temperaturi  $(80\pm 3)$  °C u trajanju od 24 sata. Parametri ispitivanja u otopini fosforne kiseline prikazani su u tablici 19.

**Tablica 19. Parametri ispitivanja u otopini fosforne kiseline**

<b>Parametri ispitivanja</b>	<b>EN 877</b>
Trajanje ispitivanja, h	24
Temperatura, °C	$(80\pm 3)$
pH otopine	2
Koncentracija otopine, %	42,5

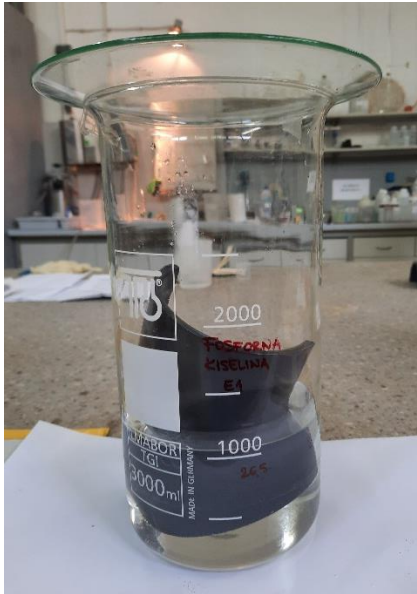
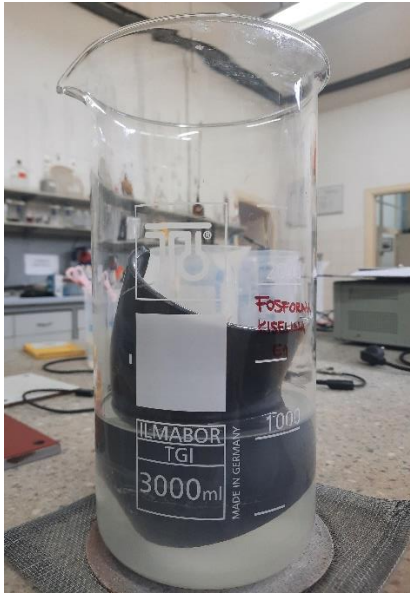
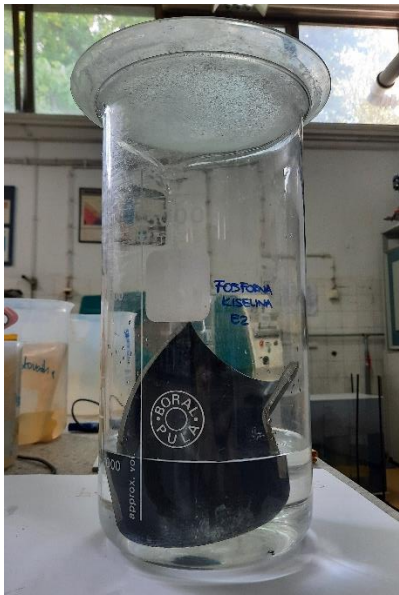
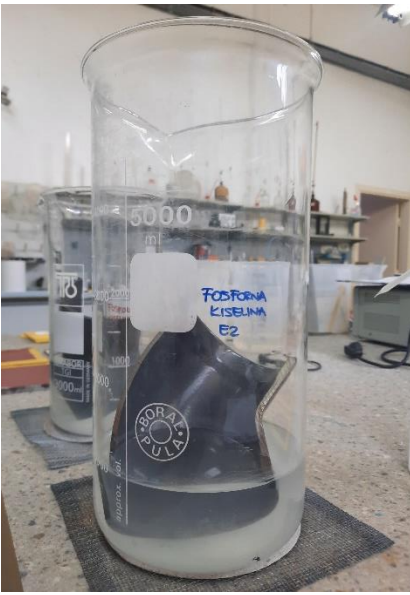
Prije stavljanja uzoraka E1 i E2 u otopinu fosforne kiseline, provodila se provjera pH-vrijednosti kiseline i po potrebi puferirala na zadanu vrijednost.

Nakon mjerenja pH-vrijednosti otopine uzorci su uronjeni u otopinu fosforne kiseline kao što je vidljivo na slikama u tablici 20. te stavljeni na grijanje na temperaturu  $(80\pm 3)$  °C (prikazano na slici 23.). U istoj tablici navedene su i pH-vrijednosti kiseline izmjerene prije i nakon ispitivanja.



Slika 23. Uzorci E1 i E2 u otopini fosforne kiseline stavljeni na grijanje


Tablica 20. Uzorci postavljeni u otopinu fosforne kiseline na početku ispitivanja i nakon 24 h

UZORAK	Početak ispitivanja	Nakon 24 h
E1	 A 3000 ml Erlenmeyer flask containing a clear liquid. The flask is labeled '2000', 'FOSFORNA KISELINA', 'E1', 'ILMABOR TGI', and '3000ml'.	 The same 3000 ml Erlenmeyer flask after 24 hours. The liquid is now cloudy and white. The flask is labeled 'FOSFORNA KISELINA', 'E1', 'ILMABOR TGI', and '3000ml'.
E2	 A 5000 ml Erlenmeyer flask containing a clear liquid. The flask is labeled 'FOSFORNA KISELINA', 'E2', and 'ILMABOR TGI'.	 The same 5000 ml Erlenmeyer flask after 24 hours. The liquid is cloudy and white. The flask is labeled 'FOSFORNA KISELINA', 'E2', and 'ILMABOR TGI'.
Izmjereni pH	2,116	2,347

Nakon 24 h uzorci E1 i E2 izvađeni su iz otopine, a njihov izgled prikazan je na slikama u tablici 21.



Tablica 21. Izgled uzoraka E1 i E2 prije i nakon ispitivanja

	Prije ispitivanja	Nakon ispitivanja
E1		
E2		
RAL	RAL 7024	RAL 7012

Nakon ispitivanja uzoraka E1 i E2 u otopini fosforne kiseline u trajanju od 24 h, na uzorcima nisu utvrđene pojave degradacije površine u obliku mjehuranja, pucanja ili ljuštenja, sukladno normi ISO 4628. No, na uzorcima je utvrđena promjena u boji. U tablici je prikazana promjena nijanse prema RAL-karti.

Nakon vizualne kontrole uzoraka provedeno je mjerenje debljine prevlake, a rezultati su prikazani u tablici 22.

**Tablica 22. Rezultati mjerenja debljine prevlake nakon ispitivanja u otopini fosforne kiseline**

	Aritmetička sredina, $\mu\text{m}$	Maksimum, $\mu\text{m}$	Minimum, $\mu\text{m}$
<b>Uzorak E1</b>	295,5	314	283
<b>Uzorak E2</b>	335,7	354	303

#### 7.4.6 Ispitivanje kemijske postojanosti u otopini limunske kiseline

Ispitivanje kemijske postojanosti uzoraka F1 i F2 uključivalo je ispitivanje u 5% otopini limunske kiseline, te se odvijalo pri temperaturi  $(80\pm 3)$  °C u trajanju od 24 sata. Parametri ispitivanja u otopini limunske kiseline prikazani su u tablici 23.

**Tablica 23. Parametri ispitivanja u otopini limunske kiseline**

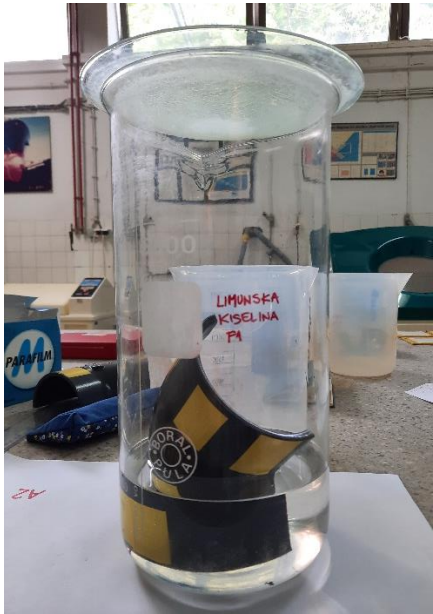

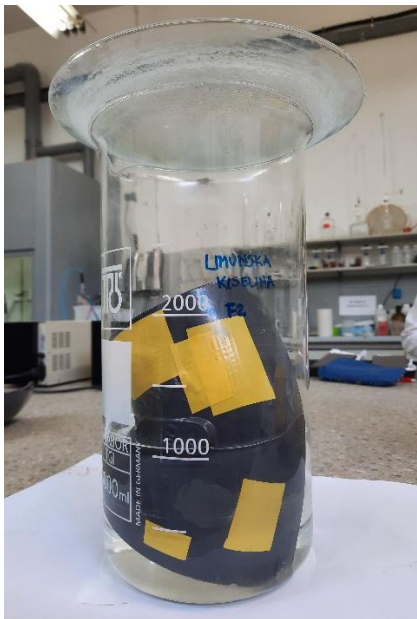
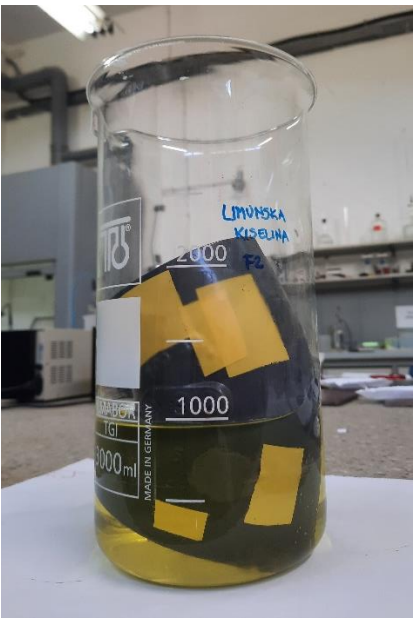
Parametri ispitivanja	EN 877
Trajanje ispitivanja, h	24
Temperatura, °C	$(80\pm 3)$
pH otopine	2
Koncentracija otopine, %	5

Prije uranjanja uzoraka F1 i F2 u otopinu limunske kiseline, provodila se provjera pH-vrijednosti kiseline i po potrebi puferirala na zadanu vrijednost.

Nakon mjerenja pH-vrijednosti otopine uzorci su postavljeni u otopinu limunske kiseline kao što je vidljivo na slikama u tablici 24. te stavljeni na grijanje na temperaturu  $(80\pm 3)$  °C.

U istoj tablici navedene su i pH-vrijednosti kiseline izmjerene prije i nakon ispitivanja.

Tablica 24. Uzorci postavljeni u otopinu limunske kiseline na početku ispitivanja i nakon 24 h

UZORAK	Početak ispitivanja	Nakon 24 h
F1		
F2		
Izmjereni pH	1,687	2,110

Nakon 24 h uzorci F1 i F2 izvađeni su iz otopine, a njihov izgled prikazan je na slikama u tablici 25.

Tablica 25. Izgled uzoraka F1 i F2 prije i nakon ispitivanja

	Prije ispitivanja	Nakon ispitivanja
<b>F1</b>		
<b>F2</b>		
<b>RAL</b>	RAL 7024	RAL 7046

Nakon ispitivanja uzoraka E1 i E2 u otopini limunske kiseline u trajanju od 24 h, na uzorcima nisu utvrđene pojave degradacije površine u obliku mjehuranja, pucanja ili ljuštenja, sukladno normi ISO 4628. No, na uzorcima je utvrđena promjena u boji i gubitak sjaja na dijelovima uzoraka koji su bili uronjeni u kiselinu. U tablici 25. je prikazana promjena nijanse prema RAL-karti.

Nakon vizualne kontrole uzoraka provedeno je mjerenje debljine prevlake, a rezultati su prikazani u tablici 26.

**Tablica 26. Rezultati mjerenja debljine prevlake nakon ispitivanja u otopini limunske kiseline**

	Aritmetička sredina, $\mu\text{m}$	Maksimum, $\mu\text{m}$	Minimum, $\mu\text{m}$
<b>Uzorak F1</b>	325,6	337	302
<b>Uzorak F2</b>	359,7	388	332

## 7.5 Ispitivanje prionjivosti nakon izlaganja kiselinama

Ispitivanje prionjivosti prevlaka na uzorcima provelo se cross-cut metodom. Cross-cut test proveo se urezivanjem mrežice sukladno normi HRN EN ISO 2409.

Na slici 24. je prikazana oprema za ispitivanje prionjivosti Cross-cut testom.



**Slika 24. Oprema za ispitivanje prionjivosti Cross-cut metodom**

Prema prethodnom mjerenju debljine prevlake (i prema normi ISO 2409) zaključilo se da se za urezivanje mrežice koriste noževi debljine 3mm.

Postupak se provodi na način da se mrežica za urezivanje prisloni na ispitni uzorak pri tom pazeći da se rezovi izvode dalje od tijela. Zatim se skalpelom i uz pomoć mrežice urezuje šest ili sedam paralelnih rezova s određenim razmakom prema odabiru debljine mrežice. Isti

postupak provodi se ponovno s mrežicom okrenutom za 90°. Bitno je da je pritisak dovoljan kako bi alat za rezanje došao do podloge.

Na slici 25. prikazan je postupak urezivanja mrežice za ispitivanje prionjivosti.



**Slika 25. Urezivanje mrežice za ispitivanje prionjivosti**

Nakon urezivanja mrežice ljepljivom trakom i četkom su se odstranile odvojene čestice premaza. (slika 26, slika 27.)



**Slika 26. Odstranjivanje čestica četkom**

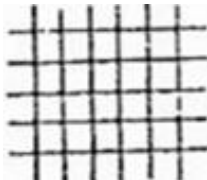
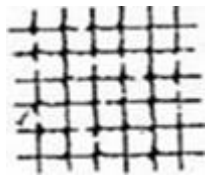
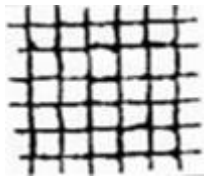
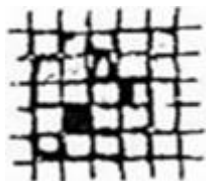



**Slika 27. Odstranjivanje čestica ljepljivom trakom**

Urez se nakon provedenog testa ocjenjuje prema normi EN ISO 2409.

Prema tablici 27. po normi ISO 2409 radi se procjena adhezije premaza.

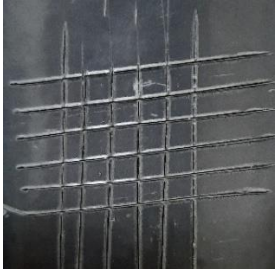


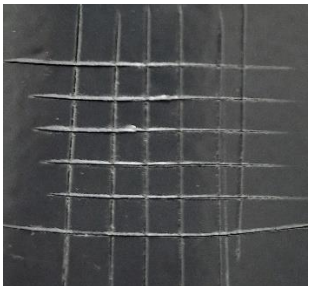

Tablica 27. Ocjena adhezije premaza prema normi ISO 2409

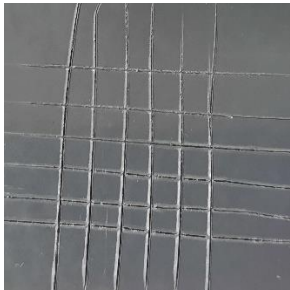
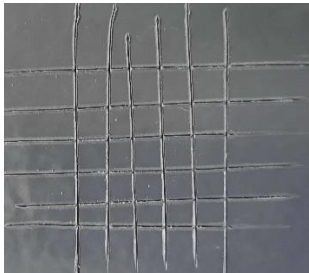
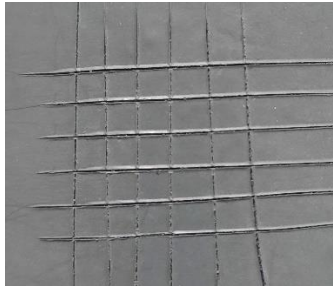
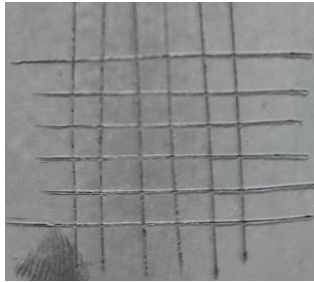
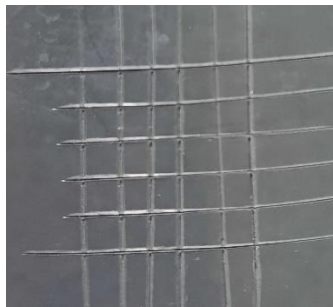
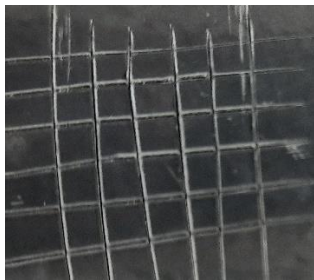
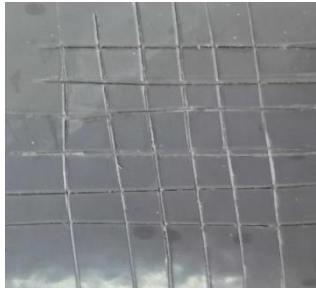

OPIS	IZGLED POVRŠINE	ISO 2409
Tragovi rezova su potpuno glatki, nijedan kvadratić mrežice nije otkinut.		0
Nešto premaza je oljušteno na sjecištima u mrežici, manje od 5% površine je oštećeno.		1
Dio premaza je oljušten na rubovima i sjecištima u mrežici. 5 do 15% površine je oštećeno.		2
Premaz je oljušten 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 oštećeno.	Oštećenje veće od 65%.	5



Rezultati ispitivanja prionjivosti cross-cut testom prikazani su u tablici 28.

**Tablica 28. Rezultati ispitivanja prionjivosti**

Uzorci	Epoksidni premaz		Ocjena prionjivosti	
Etalonski uzorak			0	
Ispitivanje u dušičnoj kiselini	A1	A2	A1	A2
			0	0
Ispitivanje u mliječnoj kiselini	B1	B2	B1	B2
			0	0

<b>Ispitivanje u octenoj kiselini</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>
			<b>0</b>	<b>0</b>
<b>Ispitivanje u otopini etanola</b>	<b>D1</b>	<b>D2</b>	<b>D1</b>	<b>D2</b>
			<b>0</b>	<b>0</b>
<b>Ispitivanje u fosornoj kiselini</b>	<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>E1</b>	<b>E2</b>
			<b>0</b>	<b>0</b>
<b>Ispitivanje u limunskoj kiselini</b>	<b>F1</b>	<b>F2</b>	<b>F1</b>	<b>F2</b>
			<b>0</b>	<b>0</b>

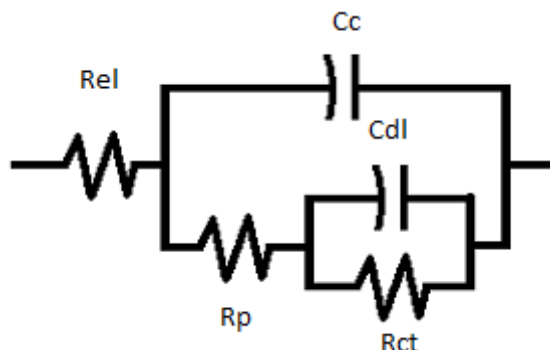
## 7.6 Određivanje zaštitnog djelovanja epoksidnog premaza

Određivanje zaštitnog djelovanja epoksidnog premaza primjenom elektrokemijskih metoda uključivalo je mjerenje otpora premaza primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS).

Tehnike elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) nude naprednu metodu procjene učinka premaza na metalnoj bazi i svojstva otpora premaza te korozije ispod premaza. Tj. ovom metodom istovremeno se mogu mjeriti pojava propadanja organskog premaza te razvoj korozije površine metala ispod premaza.

EIS ne ubrzava reakciju korozije i ne uništava uzorke. Ova metoda ispitivanja je prilično osjetljiva na promjene u otporno-kapacitivnoj prirodi premaza kao i na elektrokemijsko sučelje. Prilikom narušavanja svojstava barijere prevlake i njegove učinkovitosti dolazi do povećanja kvantitativnih vrijednosti kapaciteta i do snižavanja otpora premaza.

Za opisivanje i usklađivanje vrijednosti organskih premaza na metalu dobivenih EIS metodom uglavnom se koristi ekvivalentni strujni krug koji je prikazan na slici 28.



Slika 28. Ekvivalentni strujni krug – organski premaz na metalu

$R_{el}$  predstavlja otpor elektrolita,  $R_p$  otpor premaza, a  $R_{ct}$  otpor prijenosu naboja na granici metala i elektrolita.

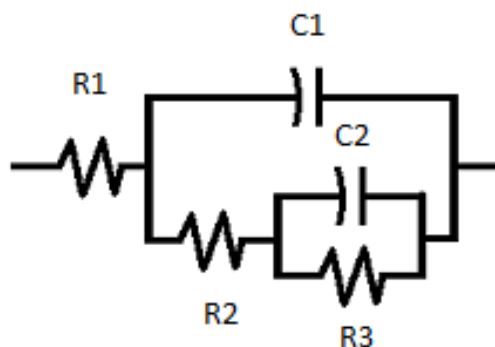
$C_c$  predstavlja kapacitet kondenzatora tj. kapacitet premaza koji nije oštećen, dok je  $C_{dl}$  kapacitet električnog dvosloja.

Rezultati dobiveni ovim ispitivanjem uglavnom se prikazuju Bodeovim i Nyquistovim dijagramima [11], [28].

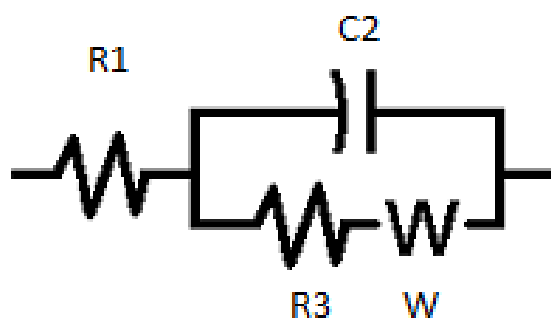
### 7.6.1 Primjena elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS)

EIS ispitivanje se obavlja na uzorcima koji su prethodno bili izloženi agresivnim medijima. Budući da se elektrokemijska reakcija zbiva unutar međufazne granice elektrode i elektrolita ekvivalentno električnom strujnom krugu, koji je sastavljen od kombinacije otpornika i kondenzatora, mehanizam zbivanja korozije moguće je interpretirati tako da se izmjerene vrijednosti usklađuju s elementima ekvivalentnog kruga [28], [29].

Električni ekvivalentni krugovi za usklađivanje vrijednosti premaza prikazani su na slikama 29. i 30.



Slika 29. Ekvivalentni strujni krug za opisivanje premaza



Slika 30. Ekvivalentni strujni krug s Warburgovim elementom

Za usklađivanje vrijednosti ispitivanja prvi ekvivalentni krug koji se koristio (slika 29.) sastoji se od: otpora elektrolita ( $R_1$ ), otpora premaza ( $R_2$ ), kapaciteta premaza ( $C_1$ ), kapaciteta dvosloja ( $C_2$ ) te polarizacijskog otpora ( $R_3$ ).

Drugi ekvivalentni krug koji se koristio za usklađivanje vrijednosti ispitivanja (slika 30.) sastoji se od: otpora elektrolita ( $R_1$ ), kapaciteta dvosloja ( $C_2$ ), otpora prijenosu naboja ( $R_3$ ) te elementa Warburgove difuzije ( $W$ ). Warburgov element prikazuje da je došlo do procesa difuzije korozivskih produkata na granicama između metala, elektrolita i epoksidnog premaza.

Uzorci su prilikom ispitivanja bili uronjeni u 3,5% otopinu NaCl (elektrolit).

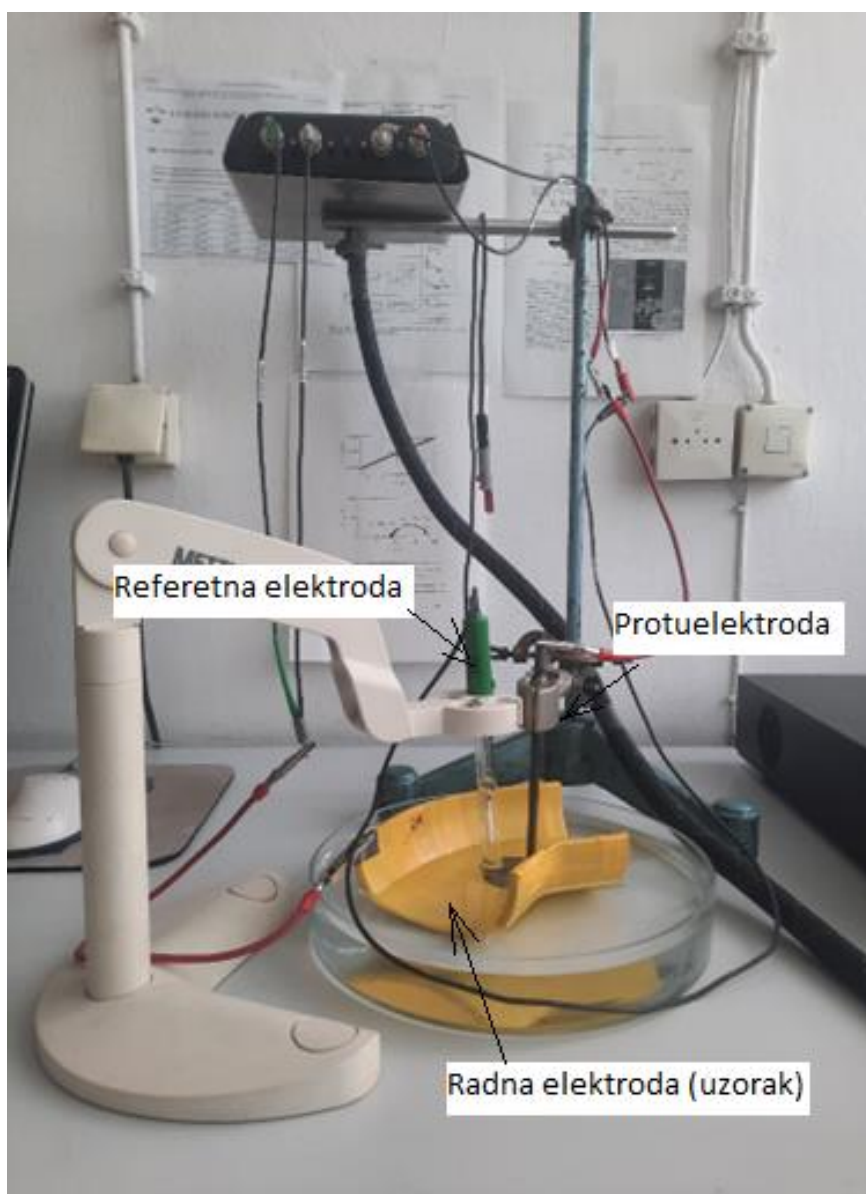
Za ispitivanje se koristila zasićena kalomelna elektroda (SCE – saturated calomel electrode).

Mjerenja su provedena prema parametrima navedenima u tablici 29.

**Tablica 29. Parametri ispitivanja - EIS**

<b>Parametri ispitivanja</b>	<b>Vrijednosti</b>
Frekvencija, Hz (raspon)	0,1 - 100000
Amplituda, mV	10
Površina ispitivanja, cm <sup>2</sup>	19,625
Gustoća materijala, g/ml	7,85
Ekvivalentna masa, g	27,92

Uzorak pripremljen i spojen s elektrodama prikazan je na slici 31.



**Slika 31. Uzorak pripremljen za EIS ispitivanje**

Korištene oznake izmjerenih vrijednosti:

$R_1, \Omega\text{cm}^2$  – otpor elektrolita

$C_1, \text{F}/\text{cm}^2$  – kapacitet premaza

$R_2, \Omega\text{cm}^2$  – otpor premaza

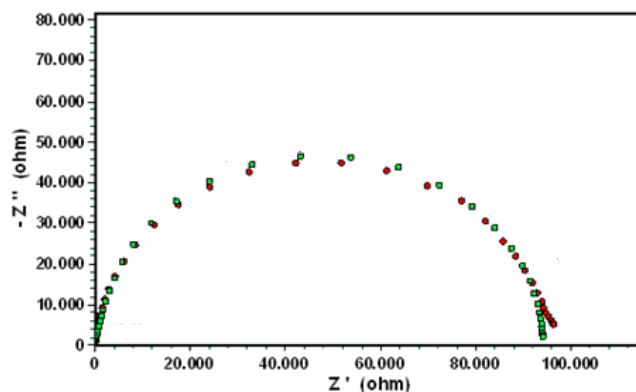
$C_2, \text{F}/\text{cm}^2$  – kapacitet dvosloja

$R_3, \Omega\text{cm}^2$  – polarizacijski otpor

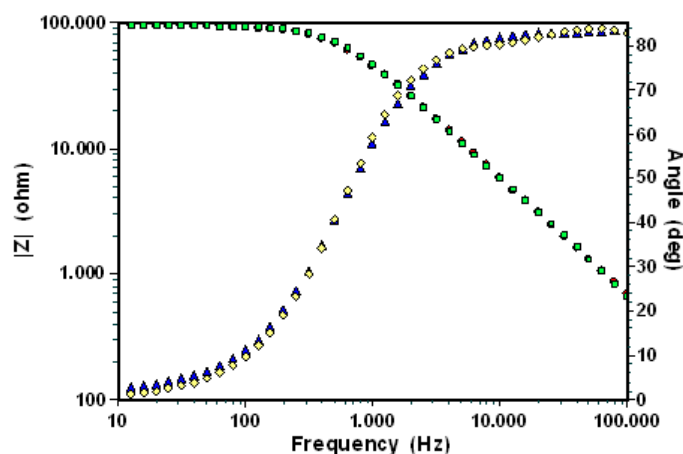
$W, \Omega\text{cm}^2$  – Warburgov element

### 7.6.2 Rezultati elektrokemijskih ispitivanja

Nyquistov i Bodeov dijagram za etalonski uzorak prikazani su na slikama 32. i 33.



Slika 32. Nyquistov dijagram za etalonski uzorak



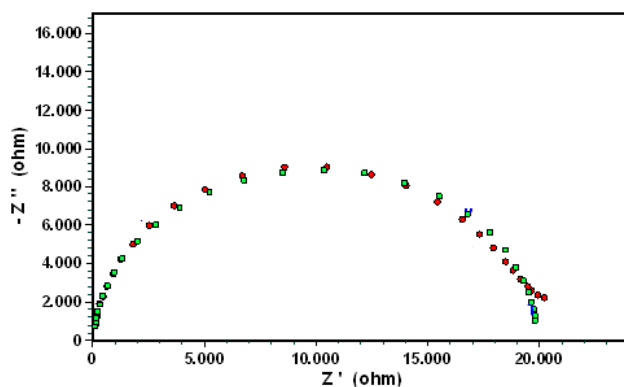
Slika 33. Bodeov dijagram za etalonski uzorak

Vrijednosti dobivene provođenjem elektrokemijske impedancijske spektroskopije za etalonski uzorak prikazane su u tablici 30.

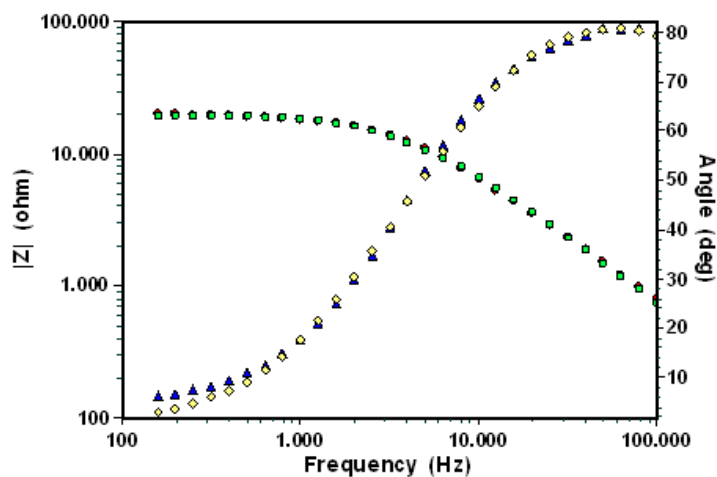
Tablica 30. Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize - etalonski

Uzorak	$R_1, \Omega\text{cm}^2$	$C_1, \text{F/cm}^2$	$R_2, \Omega\text{cm}^2$	$C_2, \text{F/cm}^2$	$R_3, \Omega\text{cm}^2$	$\sum R, \Omega\text{cm}^2$
Etalonski	59,83	$2,389 \cdot 10^{-9}$	$1,993 \cdot 10^5$	$8,561 \cdot 10^{-10}$	$7,417 \cdot 10^4$	$2,735 \cdot 10^5$

Nyqestov i Bodeov dijagram za uzorak A1 prikazani su na slikama 34. i 35.



Slika 34. Nyqestov dijagram za uzorak A1



Slika 35. Bodeov dijagram za uzorak A1

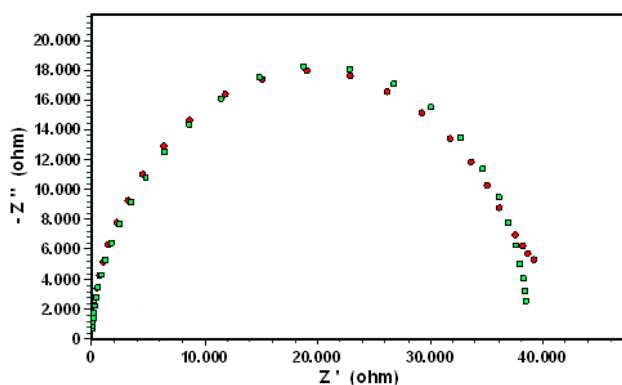
Vrijednosti dobivene provođenjem elektrokemijske impedancijske spektroskopije za uzorak A1 prikazane su u tablici 31.

Tablica 31. Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize – A1

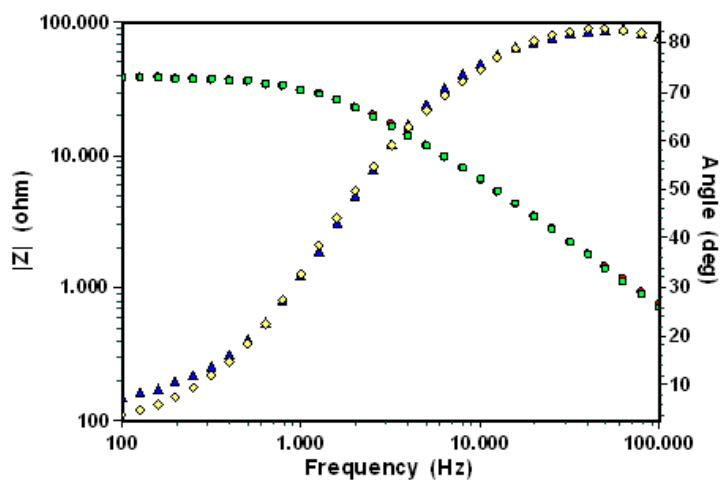
Uzorak	$R_1, \Omega\text{cm}^2$	$C_1, \text{F/cm}^2$	$R_2, \Omega\text{cm}^2$	$C_2, \text{F/cm}^2$	$R_3, \Omega\text{cm}^2$	$\sum R, \Omega\text{cm}^2$
A1	103,3	$2,123 \cdot 10^{-9}$	$1,580 \cdot 10^3$	$1,302 \cdot 10^{-8}$	$3,948 \cdot 10^3$	$5,528 \cdot 10^3$



Nyqestov i Bodeov dijagram za uzorak A2 prikazani su na slikama 36. i 37.



Slika 36. Nyqestov dijagram za uzorak A2



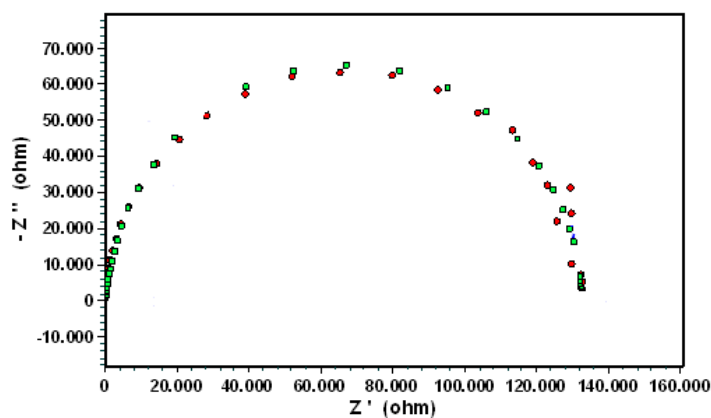
Slika 37. Bodeov dijagram za uzorak A2

Vrijednosti dobivene provođenjem elektrokemijske impedancijske spektroskopije za uzorak A2 prikazane su u tablici 32.

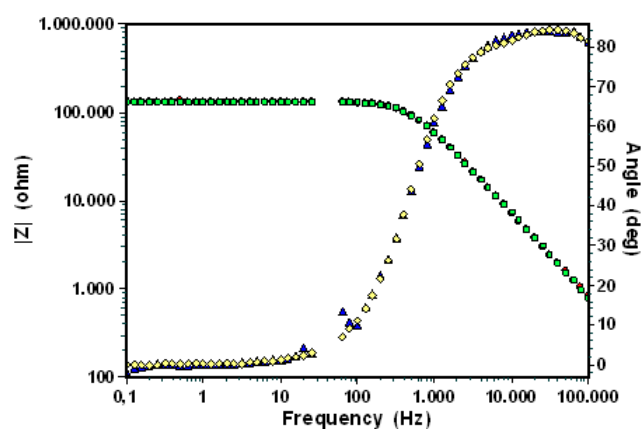
Tablica 32. Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize – A2

Uzorak	$R_1, \Omega\text{cm}^2$	$C_1, \text{F/cm}^2$	$R_2, \Omega\text{cm}^2$	$C_2, \text{F/cm}^2$	$R_3, \Omega\text{cm}^2$	$\sum R, \Omega\text{cm}^2$
A2	94,77	$2,238 \cdot 10^{-9}$	$2,452 \cdot 10^4$	$3,809 \cdot 10^{-8}$	$1,404 \cdot 10^4$	$3,856 \cdot 10^4$

Nyqestov i Bodeov dijagram za uzorak B1 prikazani su na slikama 38. i 39.



Slika 38. Nyqestov dijagram za uzorak B1



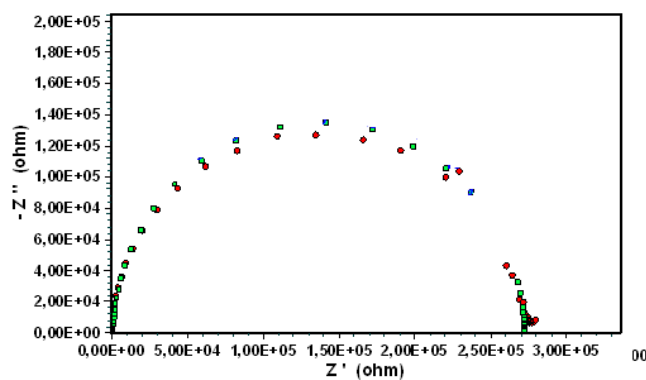
Slika 39. Bodeov dijagram za uzorak B1

Vrijednosti dobivene provođenjem elektrokemijske impedancijske spektroskopije za uzorak B1 prikazane su u tablici 33.

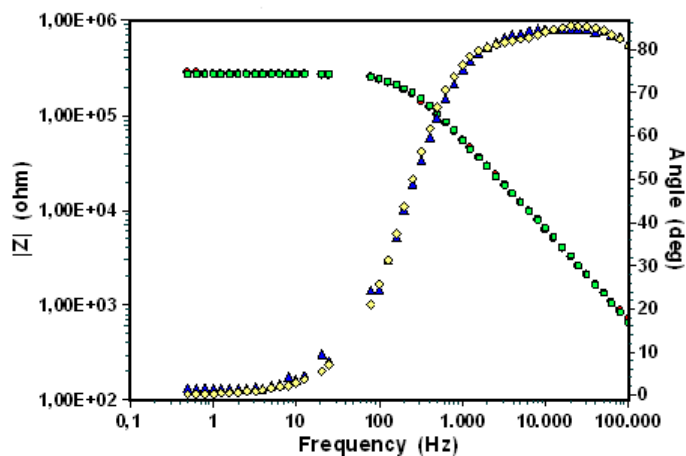
Tablica 33. Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize – B1

Uzorak	$R_1, \Omega\text{cm}^2$	$C_1, \text{F/cm}^2$	$R_2, \Omega\text{cm}^2$	$C_2, \text{F/cm}^2$	$R_3, \Omega\text{cm}^2$	$\sum R, \Omega\text{cm}^2$
B1	$1,06 \cdot 10^4$	$2,038 \cdot 10^{-9}$	$4,479 \cdot 10^4$	$7,572 \cdot 10^{-10}$	$8,756 \cdot 10^4$	$1,429 \cdot 10^6$

Nyquistov i Bodeov dijagram za uzorak B2 prikazani su na slikama 40. i 41.



Slika 40. Nyquistov dijagram za uzorak B2



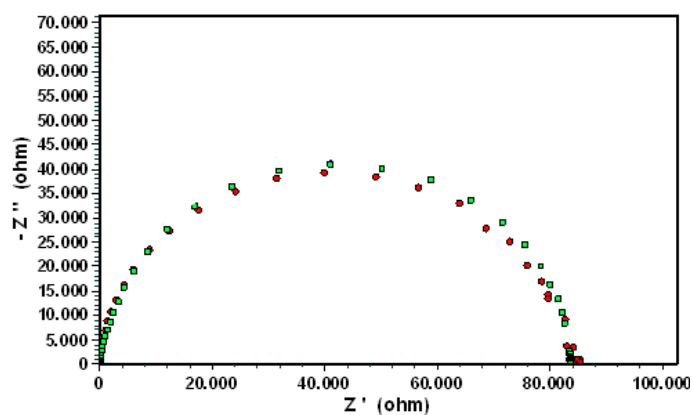
Slika 41. Bodeov dijagram za uzorak B2

Vrijednosti dobivene provođenjem elektrokemijske impedancijske spektroskopije za uzorak B2 prikazane su u tablici 34.

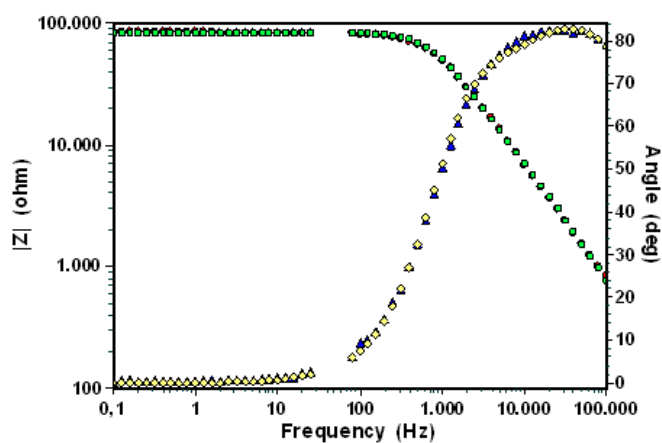
Tablica 34. Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize – B2

Uzorak	$R_1, \Omega\text{cm}^2$	$C_1, \text{F/cm}^2$	$R_2, \Omega\text{cm}^2$	$C_2, \text{F/cm}^2$	$R_3, \Omega\text{cm}^2$	$\sum R, \Omega\text{cm}^2$
B2	101,1	$2,402 \cdot 10^{-9}$	$6,351 \cdot 10^7$	$7,068 \cdot 10^{-10}$	$2,081 \cdot 10^5$	$6,372 \cdot 10^7$

Nyquistov i Bodeov dijagram za uzorak C1 prikazani su na slikama 42 i 43.



Slika 42. Nyquistov dijagram za uzorak C1



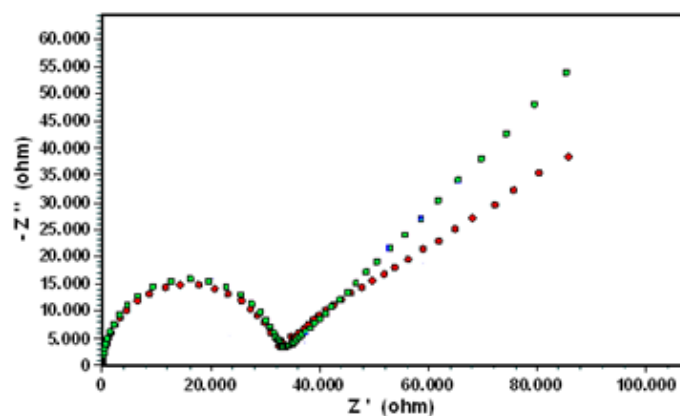
Slika 43. Bodeov dijagram za uzorak C1

Vrijednosti dobivene provođenjem elektrokemijske impedancijske spektroskopije za uzorak C1 prikazane su u tablici 35.

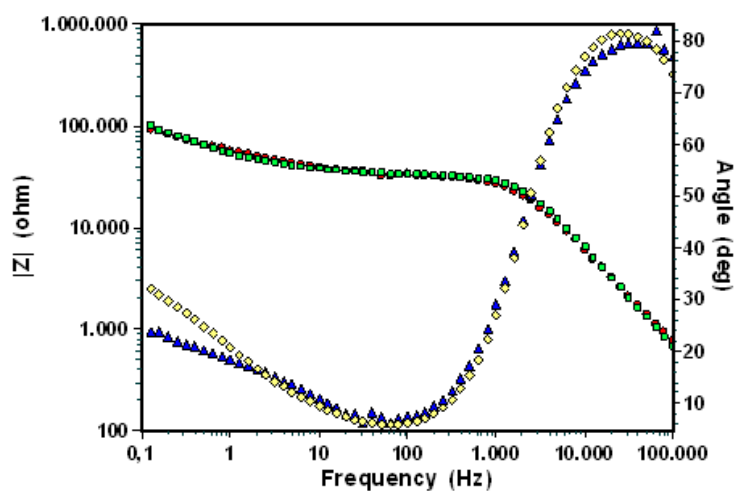
Tablica 35. Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize – C1

Uzorak	$R_1, \Omega\text{cm}^2$	$C_1, \text{F/cm}^2$	$R_2, \Omega\text{cm}^2$	$C_2, \text{F/cm}^2$	$R_3, \Omega\text{cm}^2$	$\sum R, \Omega\text{cm}^2$
C1	13,52	$2,077 \cdot 10^{-9}$	$3,321 \cdot 10^4$	$1,062 \cdot 10^{-9}$	$5,021 \cdot 10^4$	$8,342 \cdot 10^4$

Nyqestov i Bodeov dijagram za uzorak C2 prikazani su na slikama 44. i 45.



Slika 44. Nyqestov dijagram za uzorak C2



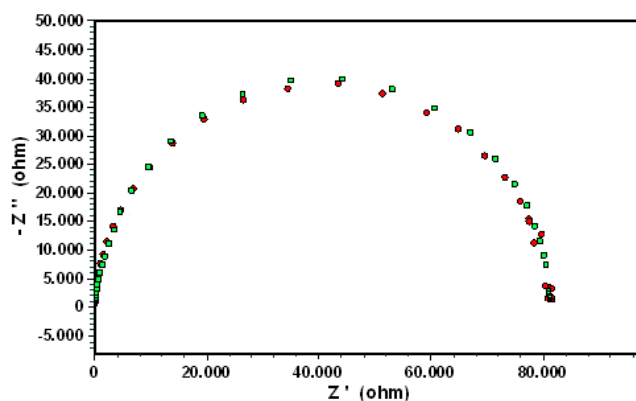
Slika 45. Bodeov dijagram za uzorak C2

Vrijednosti dobivene provođenjem elektrokemijske impedancijske spektroskopije na uzorku C2 prikazane su u tablici 36.

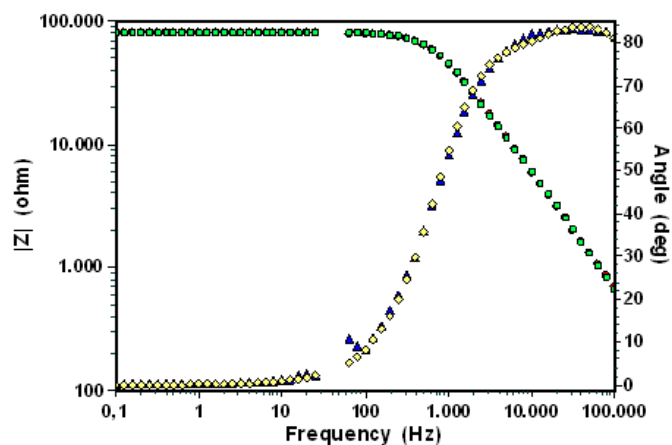
Tablica 36. Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize – C2

Uzorak	$R_1, \Omega\text{cm}^2$	$R_3, \Omega\text{cm}^2$	$C_2, \text{F/cm}^2$	$W, \Omega\text{cm}^2$
C2	17,85	$3,14 \cdot 10^4$	$2,455 \cdot 10^{-9}$	$1,476 \cdot 10^{-5}$

Nyquestov i Bodeov dijagram za uzorak D1 prikazani su na Slikama 46. i 47.



Slika 46. Nyquestov dijagram za uzorak D1



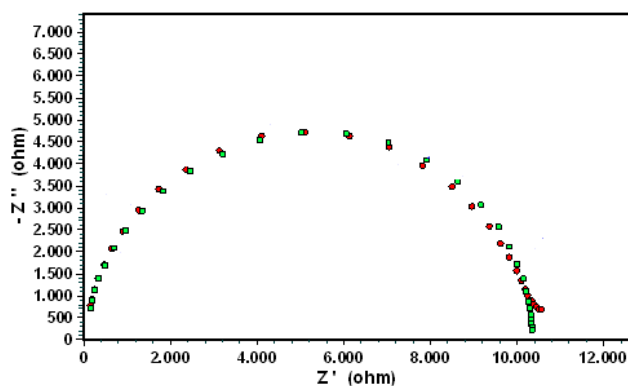
Slika 47. Bodeov dijagram za uzorak D1

Vrijednosti dobivene provođenjem elektrokemijske impedancijske spektroskopije na uzorku D1 prikazane su u tablici 37.

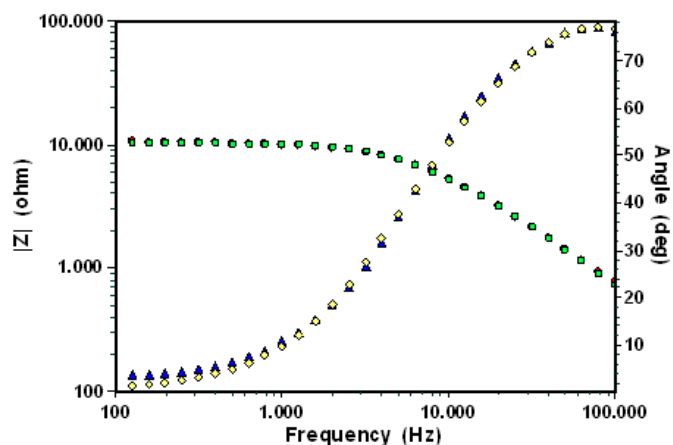
Tablica 37. Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize – D1

Uzorak	$R_1, \Omega\text{cm}^2$	$C_1, \text{F/cm}^2$	$R_2, \Omega\text{cm}^2$	$C_2, \text{F/cm}^2$	$R_3, \Omega\text{cm}^2$	$\Sigma R, \Omega\text{cm}^2$
D1	87,62	$2,428 \cdot 10^{-9}$	$2,772 \cdot 10^4$	$9,763 \cdot 10^{-10}$	$5,327 \cdot 10^4$	$8,099 \cdot 10^4$

Nyqestov i Bodeov dijagram za uzorak D2 prikazani su na slikama 48. i 49.



Slika 48. Nyqestov dijagram za uzorak D2



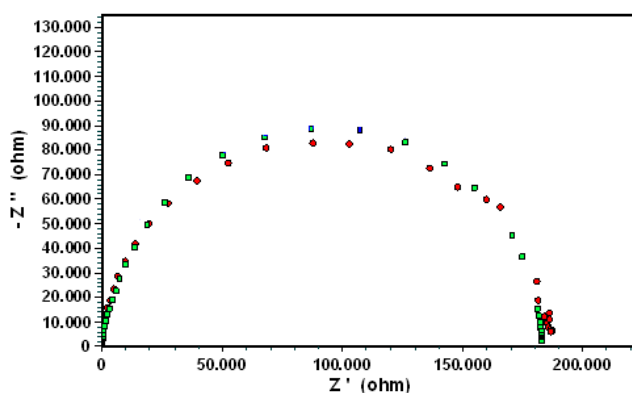
Slika 49. Bodeov dijagram za uzorak D2

Vrijednosti dobivene provođenjem elektrokemijske impedancijske spektroskopije na uzorku D2 prikazane su u tablici 38.

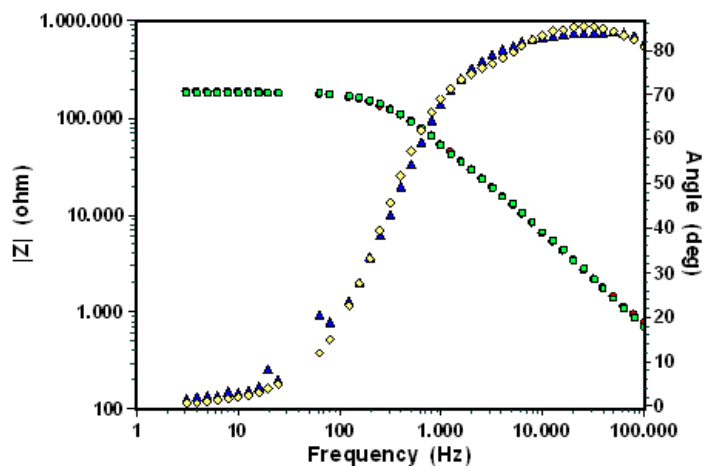
Tablica 38. Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize – D2

Uzorak	$R_1, \Omega\text{cm}^2$	$C_1, \text{F/cm}^2$	$R_2, \Omega\text{cm}^2$	$C_2, \text{F/cm}^2$	$R_3, \Omega\text{cm}^2$	$\Sigma R, \Omega\text{cm}^2$
D2	98,32	$2,201 \cdot 10^{-9}$	$7,783 \cdot 10^3$	$8,357 \cdot 10^{-9}$	246,3	$7,783 \cdot 10^3$

Nyqestov i Bodeov dijagram za uzorak E1 prikazani su na slikama 50. i 51.



Slika 50. Nyqestov dijagram za uzorak E1



Slika 51. Bodeov dijagram za uzorak E1

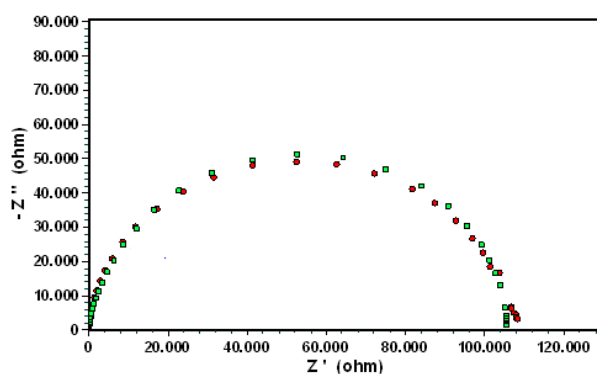
Vrijednosti dobivene provođenjem elektrokemijske impedancijske spektroskopije na uzorku E1 prikazane su u tablici 39.

Tablica 39. Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize – E1

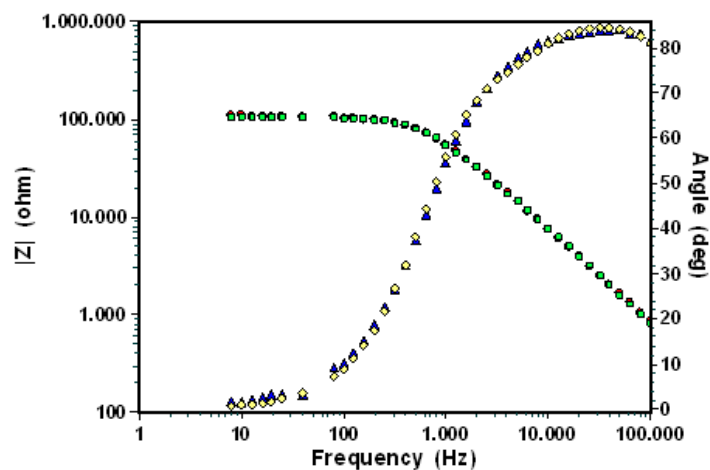
Uzorak	$R_1, \Omega\text{cm}^2$	$C_1, \text{F/cm}^2$	$R_2, \Omega\text{cm}^2$	$C_2, \text{F/cm}^2$	$R_3, \Omega\text{cm}^2$	$\Sigma R, \Omega\text{cm}^2$
E1	107,2	$2,307 \cdot 10^{-9}$	$6,476 \cdot 10^4$	$1,439 \cdot 10^{-9}$	$1,177 \cdot 10^5$	$1,835 \cdot 10^5$



Nyquistov i Bodeov dijagram za uzorak E2 prikazani su na Slikama 52. i 53.



Slika 52. Nyquistov dijagram za uzorak E2



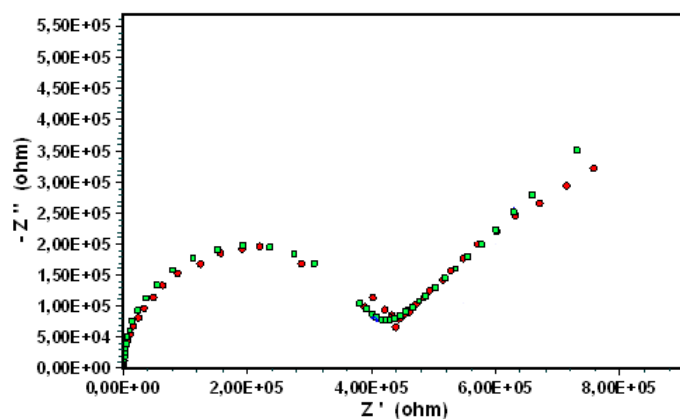
Slika 53. Bodeov dijagram za uzorak E2

Vrijednosti dobivene provođenjem elektrokemijske impedancijske spektroskopije na uzorku E2 prikazane su u tablici 40.

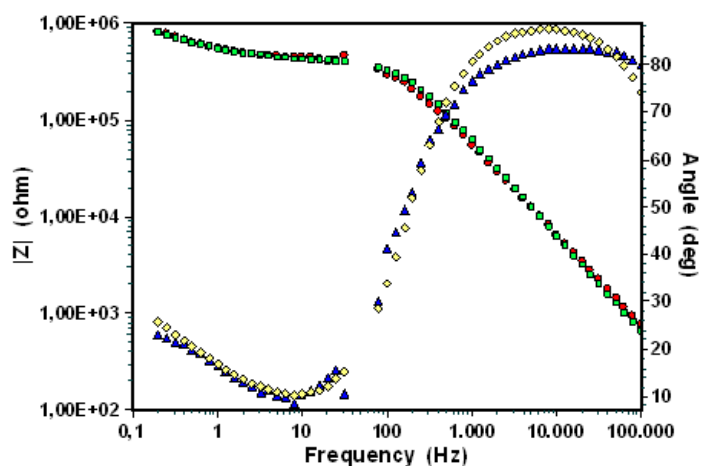
Tablica 40. Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize – E2

Uzorak	$R_1, \Omega\text{cm}^2$	$C_1, \text{F/cm}^2$	$R_2, \Omega\text{cm}^2$	$C_2, \text{F/cm}^2$	$R_3, \Omega\text{cm}^2$	$\sum R, \Omega\text{cm}^2$
E2	114,1	$1,987 \cdot 10^{-9}$	$4,838 \cdot 10^3$	$1,446 \cdot 10^{-9}$	$5,698 \cdot 10^4$	$6,182 \cdot 10^4$

Nyqestov i Bodeov dijagram za uzorak F1 prikazani su na Slikama 54. i 55.



Slika 54. Nyqestov dijagram za uzorak F1



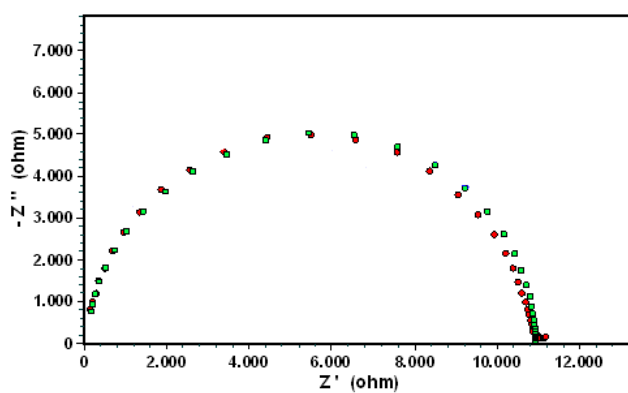
Slika 55. Bodeov dijagram za uzorak F1

Vrijednosti dobivene provođenjem elektrokemijske impedancijske spektroskopije na uzorku F1 prikazane su u tablici 41.

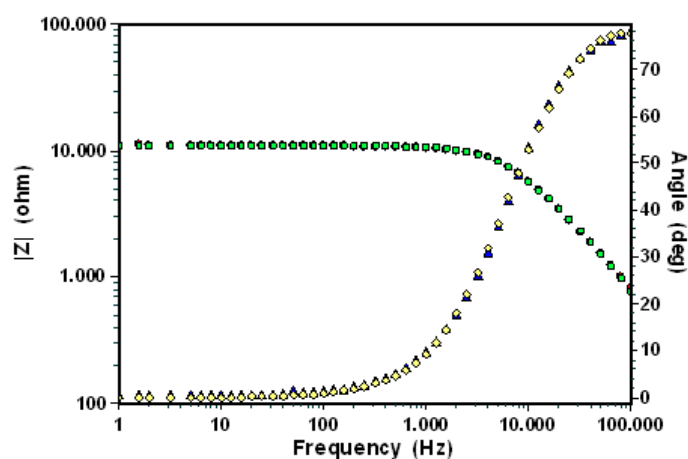
Tablica 41. Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize – F1

Uzorak	$R_1, \Omega\text{cm}^2$	$R_3, \Omega\text{cm}^2$	$C_2, \text{F/cm}^2$	$W, \Omega\text{cm}^2$
F1	$1,794 \cdot 10^5$	$3,812 \cdot 10^5$	$2,515 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$

Nyqestov i Bodeov dijagram za uzorak F2 prikazani su na slikama 56. i 57.



Slika 56. Nyqestov dijagram za uzorak F2



Slika 57. Bodeov dijagram za uzorak F2

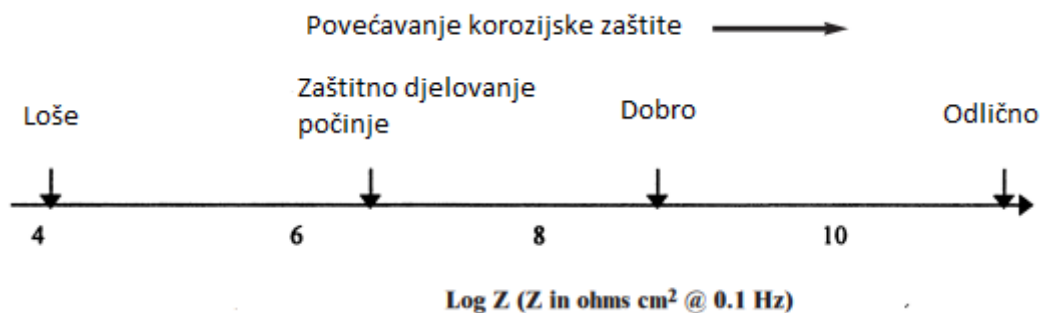
Vrijednosti dobivene provođenjem elektrokemijske impedancijske spektroskopije na uzorku F2 prikazane su u tablici 42.

Tablica 42. Elektrokemijski parametri dobiveni iz EIS analize – F2

Uzorak	$R_1, \Omega\text{cm}^2$	$C_1, \text{F/cm}^2$	$R_2, \Omega\text{cm}^2$	$C_2, \text{F/cm}^2$	$R_3, \Omega\text{cm}^2$	$\sum R, \Omega\text{cm}^2$
F2	$9,729 \cdot 10^4$	$2,054 \cdot 10^{-9}$	$8,326 \cdot 10^3$	$7,526 \cdot 10^{-9}$	$2,429 \cdot 10^3$	$1,079 \cdot 10^5$

### 7.6.3 Usporedba rezultata svih ispitanih uzoraka

Prema literaturi, na slici 58. je prikazana skala kojom se može procijeniti kvaliteta premaza.

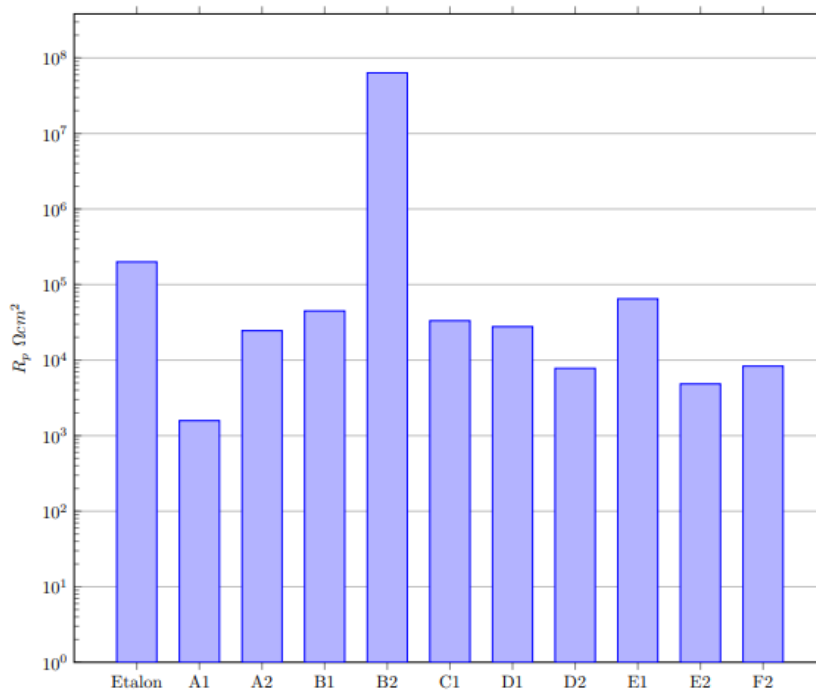


Slika 58. Skala za procjenu kvalitete premaza [29]

Premaz se smatra odličnim ukoliko mu je vrijednost otpora  $>10^8 \Omega\text{cm}^2$ , dobrim ukoliko mu je vrijednost otpora u rasponu  $10^7$ - $10^8$ , potencijalno lošim ukoliko mu je vrijednost otpora u rasponu  $10^6$ - $10^7$ , a lošim ukoliko je vrijednost otpora  $<10^6$ .

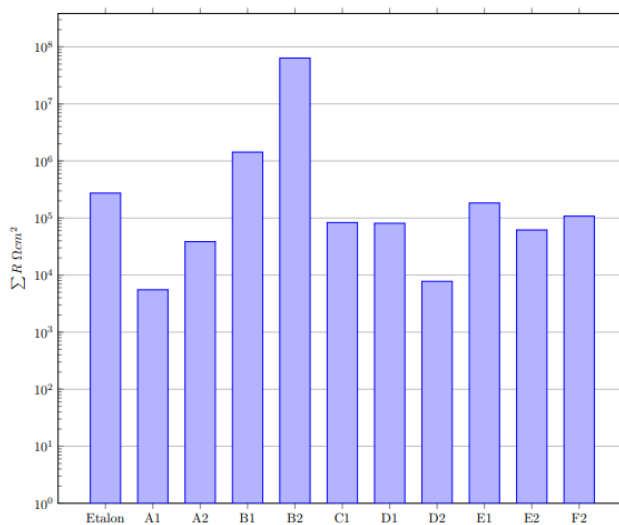
Prema tome, jedini uzorak čiji je premaz pokazao dobru djelotvornost je uzorak B2, dok se premaz uzorka B1 može smatrati potencijalno lošim. Premazi ostalih uzoraka se prema rezultatima ispitivanja mogu svrstati u loše.

Uspoređujući iznose otpora premaza na svakom od uzoraka, čiji se grafički prikaz nalazi na slici 59., zaključuje se da uzorak B2 ima najveći iznos otpora premaza, a uzorak A1 najmanji. Također, može se zaključiti da se iznos otpora premaza uzoraka ispitivanih u agresivnom mediju nije značajno smanjen od iznosa etalonskog otpora premaza, što znači da epoksidna prevlaka ima zadovoljavajuću kemijsku otpornost.



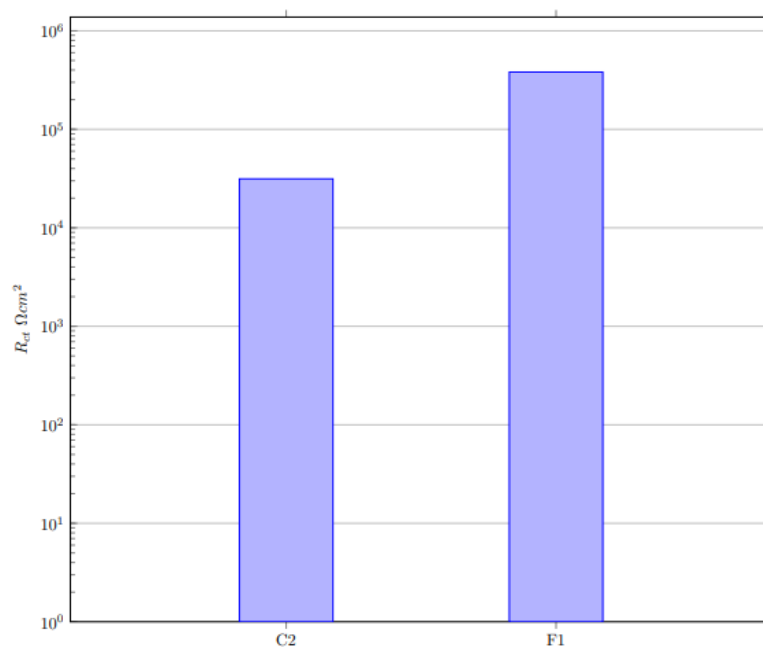
Slika 59. Otpor premaza uzoraka

Dijagram na slici 60. prikazuje grafički prikaz sume otpora, kako bi se procijenio zaštitni sustav premaza. Prema dijagramu je vidljivo da je zaštitni sustav premaza podjednak zaštitnom djelovanju premaza (prikazanom na slici 59.). Zaključuje se da premaz B2 ponovno ima najbolji, a uzorak A1 ima najlošiji zaštitni sustav premaza.



Slika 60. Suma otpora ispitivanih uzoraka

Na slici 61. je prikazan otpor prijenosu naboja za uzorke C2 i F1. Prema dijagramu, zaključuje se da je otpor uzorka F1 prema prijenosu naboja veći, a uzorka C2 manji. Zaključuje se da uzorak F1 ima bolja zaštitna svojstva u odnosu na uzorak C2.



Slika 61. Otpor prijenosu naboja

## 8. ZAKLJUČAK

Sivi lijev jedan je od najčešće korištenih legura željeza. Atraktivan je u industrijskoj uporabi zbog svoje niske cijene i lakoće obrade. Bez obzira što se ne smatra najkvalitetnijim materijalom, u širokoj je uporabi zbog optimalnog kompromisa u odnosu na cijenu i svojstva. Kako bi se zaštitio od štetnog utjecaja korozije, ili se legira ili mu se nanose prevlake. Jedan od načina zaštite konstrukcija od sivog lijeva je zaštita epoksidnim premazima.

Epoksidni premazi su dvokomponentni premazi koji tvore čvrsti film odlične otpornosti na koroziju i kemikalije te su iz tog razloga dobar sustav zaštite za sivi lijev.

Na temelju provedenih laboratorijskih ispitivanja zaključuje se da:

1. Aritmetička sredina debljine prevlake prije ispitivanja s unutarnje strane cijevi varira između 253,4  $\mu\text{m}$  i 325,6  $\mu\text{m}$ .
2. Nakon ispitivanja u agresivnim medijima aritmetička sredina debljine prevlake varira između 280,6  $\mu\text{m}$  i 359,7  $\mu\text{m}$ . Zaključuje se da se prevlaka nije stanjila prilikom ispitivanja u agresivnim medijima, te da je premaz kemijski postojan, unatoč tome što je kod nekih uzoraka premaz promijenio boju i izgubio sjaj.
3. Nakon ispitivanja uzoraka u agresivnim medijima, na ispitnim uzorcima nisu utvrđene pojave degradacije prevlake u obliku mjehuranja, pucanja ili ljuštenja, sukladno normi ISO 4628. Na uzorcima D1, D2, E1, E2, F1 i F2 došlo je do promjene boje i gubitka sjaja na premazu.
4. Cross-cut testom prionjivosti utvrđeno je da je prionjivost prevlake na svim uzorcima odlična i prije i nakon ispitivanja, te da agresivni mediji nisu utjecali na prionjivost.
5. Prema rezultatima ispitivanja uzoraka primjernom elektrokemijske impedancijske spektroskopije zaključuje se da uzorak B2 ima najveći otpor premaza, pa prema tome i najbolju učinkovitost zaštite, a uzorak A1 ima najmanji otpor premaza pa se zaključuje da ima najlošiju učinkovitost zaštite.
6. Prilikom ispitivanja uzoraka C2 i F1 EIS metodom, rezultati su prikazali proces difuzije korozivnih produkata na granicama između sivog lijeva, elektrolita i epoksidnog premaza. Stoga, zaključuje se da je došlo do oštećenja prevlake na uzorcima C2 i F1. Unatoč oštećenju prevlake, prema dobivenim podacima, uzorak F1 ima veći otpor prijenosu naboja u odnosu na uzorak C2, tj. ima bolja zaštitna svojstva.

*Ovaj rad dio je projekta "Razvoj sustava antikorozivne zaštite za višenamjensku uporabu cijevi" (referentni broj: KK.01.11.07.0045) koji sufinancira Europska unija iz Europskog fonda za regionalni razvoj.*



## LITERATURA

- [1] I. Juraga; V. Alar; I. Stojanović: Korozija i zaštita premazima, Sveučilište u Zagrebu, FSB, Zagreb, 2014.
- [2] T. Filetin; F. Kovačiček; J. Indof: Svojstva i primjena materijala, Sveučilište u Zagrebu, FSB, Zagreb, 2002.
- [3] Savez ljevača Hrvatske: Ljevački priručnik, Grafički zavod Hrvatske, Zagreb, 1985.
- [4] I. Katavić: Ljevarstvo, Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet Rijeka, Rijeka, 1992.
- [5] M. Novosel; D. Krumes: Željezni materijal I. dio: Ljevovi, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 1993.
- [6] J. W. Martin: Metals and alloys, Materials for Engineering, Woodhead Publishing, Cambridge, 2006.
- [7] K.H.J. Buschow Ph.D.; R.Cahn; M.C. Flemings; B. Ilshner; E.J. Kramer; S. Mahajan; P. Veyssiere.: Cast Irons, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier, Amsterdam, 2001., p. 1003-1010.
- [8] R. Singh: Cast iron and cast steel, Applied Welding Engineering. Butterworth-Heinemann, Oxford, 2020., p. 71-132.
- [9] I. Stojanović: Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, FSB, Zagreb, 2011.
- [10] E. Nardal: Corrosion and Protection, Springer, London, 2004.
- [11] S.D. Cramer; B.S. Covino Jr.: ASM Handbook, Vol. 13A, Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection, ASM International, Novelty, USA, 2003.
- [12] Building and Construction Authority: Sustainable Construction, A Guide on Corrosion, Protection for Steel Structures, BCA, Sustainable Construction Publications, Singapore, 2008.
- [13] <https://www.researchgate.net/profile/Michael-Blanton-2/publication/272661241/figure/fig1/AS:671526676361240@1537115844694/Schematic-showing-cathodic-protection-methods-using-sacrificial-anode-and-impressed.ppm>, pristupljeno: 16.4.2022.
- [14] J.R. Davis: ASM Specialty Handbook: Cast Irons, ASM International, Novelty, 1996.
- [15] <https://www.dinggin-castironpipes.com/cast-iron-fittings/en877-cast-iron-fittings/cast-iron-fittings-with-epoxy-coating.html>, pristupljeno: 23.6.2022.

- [16] <https://kta.com/kta-university/coatings-cast-iron-ductile-iron/>, pristupljeno: 23.6.2022.
- [17] <https://www.maxmargrupa.com/usluge/sport/akrilni-premazi/>, pristupljeno: 24.6.2022.
- [18] T. Bos: Prediction of coating durability, Early detection using electrochemical methods, Gildeprint Drukkerijen B.V., Enschede, 2008.
- [19] O. Knudsen; A. Forsgren: Corrosion Control Through Organic Coatings, Second Edition, CRC Press, York, 2017.
- [20] <https://www.researchgate.net/profile/Yousef-Mahdavi/publication/261325383/figure/fig1/AS:203071842983943@1425427508807/The-molecular-structure-of-BPA-9.png>, pristupljeno: 14.4.2022.
- [21] <https://www.corrosionpedia.com/>, pristupljeno: 23.6.2022.
- [22] <https://www.dinggin-castironpipes.com/cast-iron-fittings/en877-cast-iron-fittings/cast-iron-fittings-with-epoxy-coating.html>, pristupljeno: 23.6.2022.
- [23] <https://www.chinapowdercoatpowder.com/hr/prah-za-premazivanje-prahom/epoksidni-premaz-u-prahu/>, pristupljeno: 21.6.2022.
- [24] <https://www.xundapipecoating.com/heat-shrinkable-pipe-coating/pipeline-epoxy-primer/two-component-epoxy-primer-for-the-anti.html>, pristupljeno: 21.6.2022.
- [25] <http://liquidapplied.co.uk/portfolio-items/epoxy-floor-coating-philton-polythene-converters/>, pristupljeno: 22.6.2022.
- [26] <http://ba.cyg-shrinksleeve.com/epoxy-glass-fibre-coating-for-hdd/epoxy-frp-for-hdd.html>, pristupljeno: 28.6.2022.
- [27] <https://inkwoodresearch.com/epoxy-resins-market-trends/>, pristupljeno: 28.6.2022.
- [28] B. Židov: Razvoj novih samoobnovljivih kompozitnih premaza s inhibitorima korozije, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, FSB, Zagreb, 2020.
- [29] L.G.S Gray; A. Edmonton; B.R.Appleman: Electrochemical Impedance Spectroscopy, Pittsburgh, 2003.