

Zaštita sivog lijeva modificiranom epoksidnom prevlakom

Pavić, Kristina

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:648684>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-11**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Kristina Pavić

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Vesna Alar
Dr. sc. Marin Kurtela

Student:

Kristina Pavić

Zagreb, 2022.

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

Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Vesni Alar na utrošenom vremenu i pomoći tijekom pisanja rada.

Zahvaljujem se Marini Samardžiji, mag. ing. cheming. na uloženom trudu i velikoj pomoći tijekom izrade eksperimentalnog dijela rada.

Zahvaljujem se također i svim djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala na FSB-u na korisnim savjetima i ugodnoj atmosferi koju su mi pružili prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada.

Posebna zahvala ide mojoj obitelji na podršci i strpljenju tijekom cijelog mog studiranja.

Kristina Pavić



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: **KRISTINA PAVIĆ** Mat. br.: 0035205839

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Zaštita sivog lijeva modificiranom epoksidnom prevlakom**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Protection of gray cast iron with a modified epoxy coating**

Opis zadatka:

Sivi lijev je materijal koji se koristi za izradu odvodnih cijevi koje su ukopane u tlo. Korozivnim i biološkim oštećenjem površine cijevi sivog lijeva može doći do onečišćenja okoliša, ugrožavanja biljnog i životinjskog svijeta, te dodatnih financijskih troškova. Najčešća zaštita sivog lijeva je epoksidnim premazom. Međutim, da bi se osim antikorozivnih svojstava postigla i antimikrobiološka svojstva epoksidnu prevlaku potrebno je modificirati nanočesticama metala koji imaju biocidni učinak, kao što su npr. Ag, Ni i dr. U radu je potrebno opisati epoksidne prevlake te metale koji imaju biocidna svojstva u zaštiti čeličnih podloga.

U eksperimentalnom dijelu zadatka provesti ispitivanja otpornosti modificirane epoksidne prevlake s nanočesticama aluminijska prema koroziji i mikroorganizmima. Antikorozivna svojstva ispitati elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS) uranjanjem u 3,5 % otopinu NaCl-a, dok otpornost prema sulfato reducirajućim bakterijama dokazati mikrobiološkim podlogama.

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

Zadatak zadan:
29. rujna 2022.

Rok predaje rada:
1. prosinca 2022.

Predviđeni datum obrane:
12. prosinca do 16. prosinca 2022.

Zadatak zadao: *V. Alar*
prof. dr. sc. Vesna Alar

Komentor: *M. Kurtela*
dr. sc. Martin Kurtela

Predsjednica Povjerenstva:
Biserka Runje
prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

SADRŽAJ	1
POPIS SLIKA	3
POPIS TABLICA	5
POPIS OZNAKA	6
POPIS KRATICA	7
SAŽETAK	8
SUMMARY	9
1. UVOD	10
2. SIVI LIJEV	11
2.1. Mikrostruktura i sastav sivog lijeva	11
2.2. Svojstva sivog lijeva	13
2.3. Pojavni oblici korozije sivog lijeva	14
2.3.1. Opća korozija	15
2.3.2. Selektivna korozija	16
2.4. Modifikacije sivog lijeva	17
3. KOROZIJSKA ZAŠTITA PREMAZIMA	18
3.1. Komponente premaza	18
3.1.1. Vezivo	19
3.1.2. Otapalo	19
3.1.3. Pigmenti	19
3.1.4. Punilo	20
3.1.5. Aditivi	20
3.2. Sušenje i sustav premaza	20
4. EPOKSIDNE PREVLAKE	22
4.1. Epoksidne smole	22
4.2. Vrste epoksidnih smola	23
4.2.1. Bisfenol-A epoksidne smole	24

4.2.2. Bisfenol-F epoksidne smole	24
4.2.3. Novalac epoksidne smole	25
4.3. Otvrđivači	26
4.3.1. Poliamini	26
4.3.2. Poliamidi	27
5. ZAŠTITA METALIMA KOJI IMAJU BIOCIDNI UČINAK.....	28
5.1. Biocidi	28
5.2. Nanočestice Al.....	29
5.3. Nanočestice Ag.....	30
5.4. Nanočestice Ni.....	31
6. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJSKA ISPITIVANJA	32
6.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija [EIS]	32
7. EKSPERIMENTALNI DIO	34
7.1. Priprema površine uzoraka.....	34
7.2. Čisti epoksidni premaz (ČEP)	36
7.2.1. Miješanje čistog epoksidnog premaza	36
7.2.2. Nanošenje čistog epoksidnog premaza	37
7.3. Epoksidni premazi uz dodatak nanočestica aluminija	37
7.3.1. Miješanje epoksidnog premaza uz dodatak nanočestica aluminija	38
7.3.2. Nanošenje epoksidnog premaza uz dodatak nanočestica aluminija	39
7.4. Mjerenje debljine epoksidnih premaza	41
7.5. Ispitivanje tvrdoće epoksidnih premaza	43
7.6. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	44
7.7. Mikrobiološko ispitivanje epoksidnog premaza.....	48
7.7.1. Postupak mikrobiološkog ispitivanja	49
7.7.2. Pseudomonas aeruginosa - rezultati.....	52
7.7.3. Bacillus subtilis - rezultati	53
8. ZAKLJUČAK.....	54
9. LITERATURA	55

POPIS SLIKA

Slika 1. Shematski prikaz nakupine grafitnih listića [2].....	11
Slika 2. Klase listićavih oblika u sivom lijevu [2]	12
Slika 3. Opća korozija sivog lijeva [6]	15
Slika 4. Selektivna korozija sivog lijeva [3]	16
Slika 5. Komponente premaza [7].....	18
Slika 6. Sustav premaza [9].....	21
Slika 7. Struktura epoksidnog prstena [8].....	22
Slika 8. Molekularna struktura bisfenol-A epoksidne smole [14]	24
Slika 9. Molekularna struktura bisfenol-F epoksidne smole [15]	24
Slika 10. Molekularna struktura novalac epoksidne smole [16]	25
Slika 11. SEM prikaz nanočestica Al [19].....	29
Slika 12. SEM prikaz nanočestica Ag [21].....	30
Slika 13. SEM prikaz nanočestica nikla [24].....	31
Slika 14. Nyquistov dijagram [9]	33
Slika 15. Bodeov dijagram [9]	33
Slika 16. Uzroci sivog lijeva nakon čišćenja	34
Slika 17. Otvrđivač, komponenta B	35
Slika 18. Epoksidna smola, komponenta A	35
Slika 19. Nanočestice aluminija	36
Slika 20. Nanošenje čistog epoksidnog premaza na uzorak sivog lijeva	37
Slika 21. Aparatura za proces miješanja epoksidne smole	38
Slika 22. Ultrazvučno miješanje epoksidne smole	39
Slika 23. Nanošenje epoksidnog premaza s dodatkom nanočestica aluminija	39
Slika 24. Uređaj Elcometer 456	41
Slika 25. Postupak umjeravanja uređaja Elcometer 456	41
Slika 26. Postupak mjerenja debljine epoksidnog premaza	42
Slika 27. Postupak ispitivanja tvrdoće epoksidnog premaza	43
Slika 28. Evivalentni krug.....	44
Slika 29. Elektrokemijska ćelija.....	45
Slika 30. Nyquistov dijagram (a) i Bodeov dijagram (b) za čisti epoksidni premaz	45

Slika 31. Nyquistov (a) i Bodeov dijagram (b) za epoksidne premaze s dodacima NP Al	46
Slika 32. Nyquistov (a) i Bodeov (b) dijagram za epoksidni premaz s dodacima NP Al	46
Slika 33. Nyquistov (a) i Bodeov (b) dijagram za epoksidne premaze s dodacima NP Al	47
Slika 34. Potrebne komponente (epoksidna smola, otvrdnjivač, aplikator)	48
Slika 35. Uzorci za mikrobiološko ispitivanje prije procesa sušenja	48
Slika 36. Bakterija <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (lijevo) i bakterija <i>Bacillus subtilis</i> (desno).....	49
Slika 37. Uzimanje mikroorganizma mikrobiološkom ušicom	50
Slika 38. Sterilna demineralizirana voda u koju je stavljen mikroorganizam	50
Slika 39. Nanošenje bakterijske suspenzije na hranjivu podlogu	51
Slika 40. Uzorci epoksidne smole u bakterijskoj suspenziji bakterije <i>Pseudomonas aeruginosa</i> nakon 24 sata izlaganja.....	52
Slika 41. Uzorci epoksidne smole u bakterijskoj suspenziji bakterije <i>Bacillus subtilis</i> nakon 24 sata izlaganja.....	53

POPIS TABLICA

Tablica 1. Uzorci sivog lijeva nakon nanošenja epoksidnog premaza s dodatkom nanočestica aluminija	40
Tablica 2. Rezultati mjerenja debljine premaza	42
Tablica 3. Rezultati ispitivanja tvrdoće premaza	43
Tablica 4. Zadani parametri za EIS	44
Tablica 5. Ukupni rezultati otpora EIS-a.....	47

POPIS OZNAKA

Oznaka	Mjerna jedinica	Opis oznake
R_{sum}	$\Omega, k\Omega$	ukupni otpor

POPIS KRATICA

Kratice	Opis
HOS	<i>Hlapivi organski spojevi</i>
EPA	<i>Environment Protection Agency – Agencija za zaštitu životne sredine</i>
EIS	<i>Elektrokemijska impedancijska spektroskopija</i>
ČEP	<i>Čisti epoksidni premaz</i>
SCE	<i>Saturated calomel electrode – zasićena kalomel elektroda</i>
NP	<i>Nanoparticles – nanočestice</i>

SAŽETAK

Diplomski rad sastoji se od teorijskog te eksperimentalnog dijela.

U teorijskom dijelu rada najprije je obrađen sivi lijev, od mikrostrukture, svojstava koje posjeduje, raznih prisutnih modifikacija do njegovog korozijskog ponašanja. Nadalje opisan je način korozijske zaštite premazima te uz to detaljnije obrađeni epoksidni premazi. Također su razrađeni metali s biocidnim učinkom koji se najčešće koriste kao modifikatori premaza u svrhu poboljšanja njihovih svojstava.

Eksperimentalni dio rada sadrži proces pripremanja, nanošenja i ispitivanja čistog epoksidnog premaza te premaza s dodacima nanočestica aluminijske na uzorcima sivog lijeva. Provedena su ispitivanja debljine i tvrdoće, određivanja zaštitnog djelovanja četiri vrste nanosenog epoksidnog premaza uz pomoć elektrokemijske impedancijske spektroskopije te antibakterijsko ispitivanje. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti kako dodatak nanočestica aluminijske u epoksidni premaz poboljšava njegova zaštitna svojstva, dok biocidni učinak nije postignut.

Ključne riječi: sivi lijev, epoksid, nanočestice aluminijske, premaz, elektrokemijska impedancijska spektroskopija

SUMMARY

The thesis consists of a theoretical and an experimental part.

In the theoretical part, gray cast iron was first processed, from its microstructure, its properties, various present modifications to its corrosion behavior. Furthermore, the method of corrosion protection with coatings is described, also epoxy coatings are treated in more detail. Metals that have a biocidal effect have also been developed and are most often used as coating modifiers to improve its properties.

The experimental part contains the process of preparation, application and testing of a pure epoxy coating and coatings with the addition of aluminum nanoparticles on samples of gray cast iron. Test of thickness and hardness, determination of the protective effect of four types of applied epoxy coating with the help of electrochemical impedance spectroscopy and antibacterial testing were performed. From the obtained results, it can be concluded that the addition of aluminum nanoparticles in the epoxy coating improves its protective properties, but the biocidal effect is not achieved.

Key words: gray cast iron, epoxy, aluminum nanoparticles, coating, electrochemical impedance spectroscopy

1. UVOD

U ovom radu obrađena je tema zaštite sivog lijeva s modificiranom epoksidnom prevlakom, kao i pojavnici oblici korozije te zaštita materijala prevlakom odnosno premazima.

Korozija je proces s kojim se svi ljudi susreću u svom svakodnevnom životu i ponekad je vrlo teško ili čak nemoguće izbjeći je. Pod pojmom korozija (latinski *corrodere*, u prijevodu nagristi) podrazumijeva se proces nenamjernog, tj. spontanog trošenja konstrukcijskih materijala uslijed kemijskog, mehaničkog te biološkog djelovanja okolnih medija odnosno para, plinova, kapljevina i sličnih pojava [1].

Neki od najbitnijih problema koje uzrokuje pojava korozije su svakako smanjenje uporabne vrijednosti materijala, pojava velikog broja gubitaka u proizvodnji, zastoji te havarije u radu. Također, pojavom korozije skraćuje se vijek trajanja proizvoda odnosno konstrukcije, ali i poskupljuje njihovo održavanje.

Zbog gore navedenih problema pravovremena i kvalitetna zaštita od korozije vrlo je bitna kako bi se barem dio korozije spriječio, tj. produžio vijek trajanja proizvoda odnosno konstrukcija. Vrlo je bitno proučiti razloge nastajanja i razvoja korozije te veličinu utjecaja pojedinih faktora, provođenjem laboratorijskih istraživanja, kako bi se odabrala najbolja metoda zaštite od korozije. Prisutan je sve veći broj metoda odnosno tehnologija antikorozivne zaštite koji se primjenjuju, a najzastupljenija među njima je zaštita od korozije primjenom zaštitnih prevlaka i inhibitora. Jedan od osnovnih razloga zašto je to tako je relativno niska cijena premaza u odnosu na ostale metode zaštite od korozije [1].

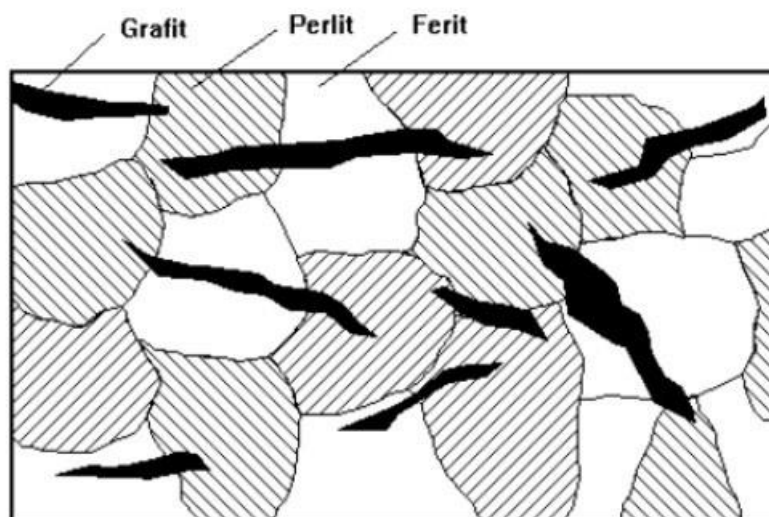
U ovom radu zaštita sivog lijeva provedena je s modificiranom epoksidnom prevlakom.

2. SIVI LIJEV

Sivi lijev pripada grupi željeznih lijevova, odnosno sivi lijev je željezna legura kod koje je ugljik izlučen u obliku međusobno povezanih grafitnih čestica listićavog oblika. Udio ugljika u sivom lijevu kreće se u intervalu od 2,03% do 4,5% ugljika. Zbog njegove listićave strukture, sivi lijev odlikuje niska vlačna čvrstoća, tvrdoća, žilavost te modul elastičnosti, a visoka osjetljivost na debljinu stijenke. Sivi lijev se dobiva na način da se sivo sirovo željezo pretaljuje sa strugotinama čelika u indukcijskim pećima. Prisutna je široka primjena sivog lijeva, a glavni razlog tomu je jeftina i jednostavna proizvodnja, izražena vrlo dobra livljivost te povoljna kombinacija svojstava za različita područja primjene [1].

2.1. Mikrostruktura i sastav sivog lijeva

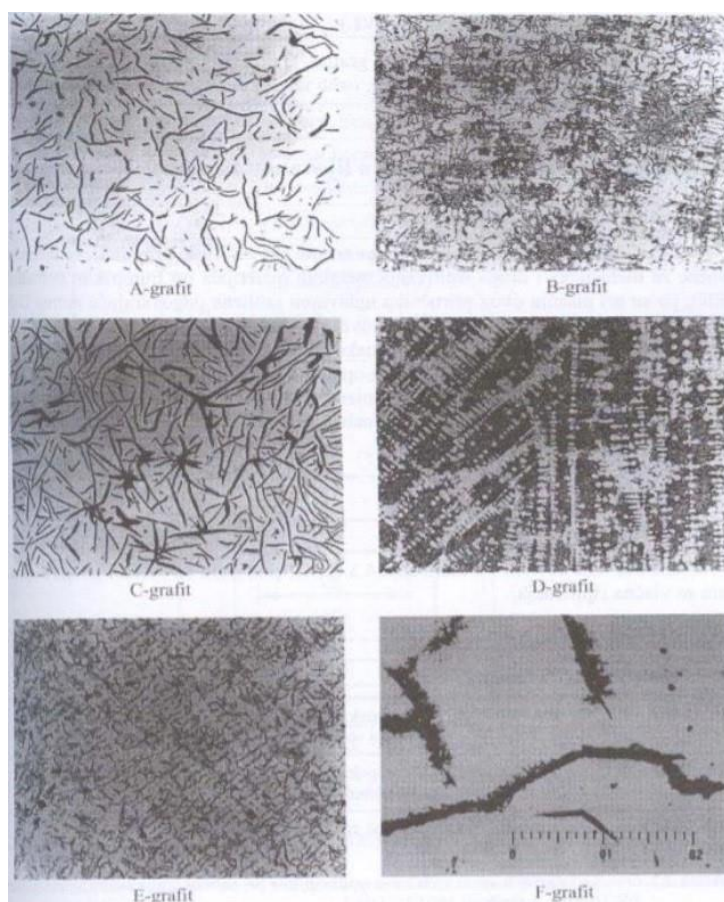
Sivi lijev kristalizira i stabilno i metastabilno što znači da je mikrostrukturno divarijantan. Mikrostruktura sivog lijeva je dvojna te se sastoji se od perlitno-feritne metalne osnove i nakupine grafitnih listića, slika 1.



Slika 1. Shematski prikaz nakupine grafitnih listića [2]

Postoji nekoliko vrsta sivog lijeva koji se razlikuju po svojoj strukturi odnosno brzini hlađenja lijeva i kemijskom sastavu. Za mehanička i fizikalna svojstva sivog lijeva izrazito je bitna raspodjela, količina i oblik grafita iz razloga što grafiti prekidaju kontinuitet metalne osnove, odnosno djeluju u njoj kao zarez. Sa većim udjelom ugljika i višom temperaturom taljevine, grafit će biti grublji.

Listićavi oblici grafita dijele se u 6 klasa koje se mogu pojaviti u sivom lijevu, slika 2. Najčešći i najpoželjniji grafit je A-grafit kojemu se grafitni listići ravnomjerno raspoređeni te daje dobra mehanička svojstva. Ukoliko je nukleacija eutektika nedovoljna tada nastaje B-grafit koji ima oblik rozete. Pjenasti ili C-grafit ima sposobnost prigušivanja vibracija, ali smanjenju tvrdoću i čvrstoću u odnosu na prethodno navedene. D i E-grafiti nastaju kada ima previše silicija, a odlikuje ih kvalitetna strojna obradivost kao i smanjena vlačna čvrstoća. F-grafit nastaje kao posljedica prevelikog udjela olova u sivom lijevu [1] [2].



Slika 2. Klase listićavih oblika u sivom lijevu [2]

Kemijski sastav sivog lijeva, osim već spomenutih željeza i ugljika, silicij (1,0 – 4,0%), mangan (0,3 – 1,0%), fosfor (0,1 – 1,5%) te sumpor (< 0,1%) su sastavni dio. Prilikom proizvodnje sivog lijeva može doći do drugačijeg udjela pojedinih elemenata ukoliko je riječ o vrlo malim ili jako velikim dimenzijama odljevaka. Bitno je spomenuti kako sivi lijev ovog sastava nije legiran, naime navedeni elementi smatraju se primjesama koje se dodaju prilikom proizvodnje sivog lijeva [2].

Najvažniji element sivog lijeva, uz željezo, je ugljik koji može doći u obliku grafita, a u rijetkim slučajevima i u obliku cementita. Utjecaj ugljika u obliku grafita ima svojih prednosti poput efikasnog prigušenja titraja, što igra veliku ulogu prilikom proizvodnje kućišta raznih strojeva. Također smatra se da grafit ima sposobnost “razmazivanja” te na taj način smanjuje trenje odnosno sprječava trošenje. Silicij je grafitizator koji omogućuje stvaranje grafita iako ohlađivanje nije beskonačno sporo. Nadalje mangan je koristan jer stvara neškodljivi manganov (II) sulfid (MnS) umjesto škodljivog željezov (II) sulfida (FeS). Fosfor poboljšava livljivost te bolje popunjavanje kalupa kod odljevaka koji imaju tanke stijenke. Sumpor čini štetnu tvar no dolazi nužno iz rude [1].

2.2. Svojstva sivog lijeva

Na mehanička i fizikalna svojstva sivog lijeva bitno utječu mikrostruktura te kemijski sastav nastao tijekom skrućivanja i naknadnog hlađenja u krutom stanju. Grafitni listići velikih dužina omogućuju povećanu sposobnost prigušenja vibracija, dimenzijsku stabilnost, otpornost na toplinske šokove i jednostavnu strojnu obradivost. Dok s druge strane grafitni listići manjih dužina mogu doprinijeti većoj vrijednosti vlačne čvrstoće i modula elastičnosti. Na svojstva sivog lijeva također utječu i udio legirajućih elemenata, toplinska obrada te oblik odljevka.

Temeljna svojstva bilo kojeg materijala su njegova mehanička svojstva. Sivi lijev ima relativno nisku vlačnu čvrstoću, dok mu je tlačna čvrstoća 3 do 4 puta veća zbog grafita koji je u obliku listića. Najnepovoljnijim svojstvom sivog lijeva smatra se njegova vrlo niska duktilnost, koja je povezana s njegovom mikrostrukturom. Niska duktilnost očituje se u niskoj udarnoj žilavosti i istezanju (< 1%) sivog lijeva.

Modul elastičnosti sivog lijeva nije stalan već varira iz razloga što nije prisutno elastično područje u kojem su naprezanje i istežanje u proporcionalnom odnosu. Još jedno od bitnih mehaničkih svojstava sivog lijeva je mogućnost prigušenja vibracija zbog toga što su grafitni listići povezani u metalnoj osnovi [3].

Među tehnološkim svojstvima koji odlikuju sivi lijev su vrlo dobra izražena livljivost, što rezultira linearnim skupljanjem koje iznosi oko 1%. Proizvodnja sivog lijeva u odnosu na druge ljevove je jednostavnija i jeftinija, a talište je nisko s obzirom na uzak interval skrućivanja. Također, slaba je zavarljivost sivog lijeva zbog niske istežljivosti i povišenog postotka udjela ugljika. Što je grafit u sivom lijevu grublji i duži to je njegova toplinska vodljivost veća [3].

Zbog navedenih razloga sivi lijev modificiran aluminijem ne primjenjuje se ukoliko je pri radu podvrgnut većim mehaničkim opterećenjima. Aluminij je vrlo reaktivan element, lako reagira s kisikom i vlagom stoga je potrebno paziti da oksidni sloj nastao tijekom lijevanja ne uđe u kalup jer snižava površinsku napetost taline. Taj se slučaj javlja ukoliko je udio aluminija previsok [2] [3].

2.3. Pojavni oblici korozije sivog lijeva

Koroziju je moguće klasificirati prema oblicima u kojima se pojavljuje. Svaki pojavni oblik odnosno izgled korodiranog metala najčešće je moguće razlikovati golim okom dok je u iznimnim slučajevima potrebna uporaba mikroskopa. Pažljivim promatranjem korodiranog dijela metala može se često doći do korisnih informacija koje su neophodne za rješavanje problema nastanka korozije. Pojavni oblici korozije često su međusobno povezani, a među njima razlikujemo [4]:

- Opća korozija
- Selektivna korozija
- Rupičasta (pitting) korozija
- Kontaktna korozija – galvanska, korozija u procijepu
- Interkristalna korozija

Sivi lijev najčešće svoju primjenu nalazi kao konstrukcijski materijal koji se koristi u izradi raznih kućišta motora i generatora, zatim u izradi kliznih ležajeva, željeznica, peći i slično. Navedene konstrukcije vrlo su često izložene nekom agresivnom mediju te su radi toga podložne oštećenju procesom korozije. Sivi lijev ima ograničen vijek trajanja, ako se to ne uzme u obzir može doći do pucanja materijala zbog korozivnih oštećenja.

Sivi lijev bez modifikacija vrlo lako korodira u medijima vlažne atmosfere, vodenih otopina soli i kiselina. Naime željezo, osnovni element sivog lijeva, je termodinamički nepostojano u kontaktu s kisikom. Opća i selektivna korozije su pojavnici oblici korozije koji se najčešće pojavljuju kod sivog lijeva.

2.3.1. Opća korozija

Opća korozija oblik je korozije koji se najčešće pojavljuje te je time i najrašireniji oblik korozije. Oblik opće korozije na sivom lijevu prikazan je na slici 3. Ono što ju karakterizira je elektrokemijska odnosno kemijska reakcija koja jednoliko zahvaća cijelu površinu odnosno onaj dio površine koji je izložen. Djelovanjem opće korozije dolazi do gubitka mase metala tj. metal postaje sve tanji. Također je bitno i spomenuti da je ovaj oblik korozije s tehničkog gledišta najbezopasniji jer je lako uočljiv te je lako moguće procijeniti vijek trajanja. Djelovanje opće korozije moguće je usporiti uz pomoć premaza, inhibitora te katodnom zaštitom [5].



Slika 3. Opća korozija sivog lijeva [6]

2.3.2. *Selektivna korozija*

Selektivna korozija oblik je korozije koji napada samo jednu od komponenti ili faza višekomponentnog odnosno višefaznog materijala. Najčešće se pojavljuje mjestimično na površini te se širi dalje prema unutrašnjosti, ali u nekim slučajevima nastaje unutar samog metala te se iz tog razloga ovaj oblik korozije smatra jednih od opasnijih.

Najčešći oblik korozije sivog lijeva je selektivna korozija. To je rijedak slučaj korozije tijekom koje dolazi do promjene strukture. Nastaje na način da se željezo odvoji od čestica listićavog grafita, kada je brzina korozije dovoljno mala da se teško razvije ravnomjerna opća korozija, što za posljedicu ima vrlo lošu raspodjelu listićavog grafita u mikrostrukтури sivog lijeva. Kako to izgleda kada selektivna korozija zahvati sivi lijev odnosno kako izgleda grafitizacija sivog lijeva prikazano je slikom 4. Selektivna korozija doprinosi da od čvrstog i duktilnog metala nastane krhak i slab te podložan lomu [3].



Slika 4. Selektivna korozija sivog lijeva [3]

Također, vrlo često se može dogoditi, zbog malih promjena u dimenzijama, da se nastanak selektivne korozije i ne primijeti. Tada može doći do iznenadne havarije te se smatra da je ovaj oblik korozije jedan od najopasnijih [3].

Koroziju je moguće usporiti odnosno produžiti vijek trajanja sivog lijeva tako da se dodaju drugi elementi prilikom njegove proizvodnje, tj. da se tvore modifikacije sivog lijeva. Tada sivi lijev poprima svojstva dodanih elemenata koja doprinose produženju vijeka trajanja.

2.4. Modifikacije sivog lijeva

Prisutne su razne modifikacije sivog lijeva koje se primjenjuju tamo gdje nije moguće primijeniti obične sive ljevove jer posjeduju karakteristična svojstva. Modifikacije se i razvijaju radi specifičnih područja primjene. Tu se prvenstveno ističe povećana otpornost na koroziju i otpornost na djelovanje visokih temperatura. Za stvaranje modifikacija sivog lijeva najčešće se koriste nikal, silicij, krom, vanadij, bakar, aluminij, kositar, titan te olovo [3].

Sive ljevove modificirane niklom odlikuje povećana otpornost na koroziju i visoke temperature kao i otpornost na trošenje. Također nikal doprinosi boljoj čvrstoći, livljivosti te mogućnosti strojne obrade. U većini slučajeva udio nikla u sivom lijevu kreće se između 12% i 36%. Ukoliko je prisutan u vrlo malim količinama (0,4%) djeluje kao grafitizator.

Modifikacije sivog lijeva s aluminijem rezultiraju povećanom otpornošću na koroziju, visoke temperature te otpornošću na habanje. Aluminij je snažan grafitizator koji potpomaže nastajanje grafita i ferita. S druge strane dodatak aluminija pogoršava mehanička svojstva sivog lijeva odnosno postaju krhki i pogoršava im se livljivost [1].

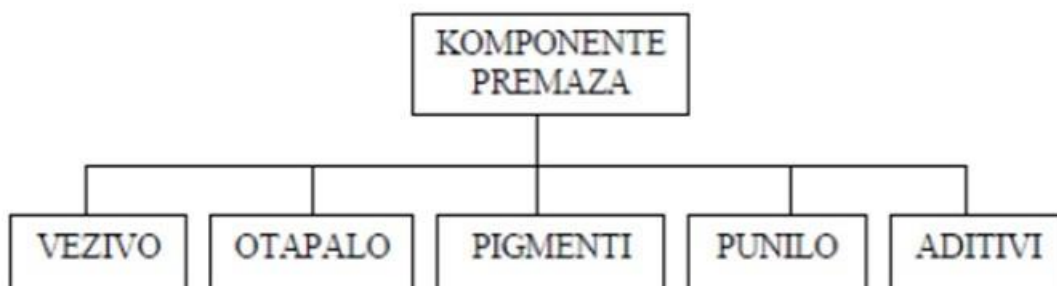
3. KOROZIJSKA ZAŠTITA PREMAZIMA

Svakodnevno raste svijest o koroziji kao izrazito štetnom djelovanju na materijal što rezultira sve većim davanjem na važnosti metodama zaštite od korozije. Među metodama zaštite od korozije ističe se metoda zaštite prevlakama zbog svoje učinkovitosti koja ovisi o brojnim čimbenicima kao što su korozivnost okoliša, vrsta površine koja se zaštićuje, trajnost sustava premaza, priprema površine te sama tehnologija nanošenja prevlake. Prevlake se dijele na anorganske, koje se zatim dijele na metalne i nemetalne, te organske prevlake. One prevlake koje kompaktnima čine organska tvar tvorbom opne nazivaju se organske prevlake. Tu spadaju nanošenje premaznih sredstava poput boja i lakova, oblaganje gumom te plastičnim masama ili postupak bitumeniziranja.

Pod pojmom premaz podrazumijevamo jedan ili više slojeva koji su međusobno povezani te stvaraju takozvani „suhi film“ na nekoj podlozi.

3.1. Komponente premaza

Sva organska premazna sredstva sastoje se od veziva, koje čini opnu prevlake, te otapala odnosno razrjeđivača koji obično ima zadaću reguliranja viskoznosti. Također, premazna sredstva mogu sadržavati netopljive praškove, kao što su pigmenti i punila, koji premazima daju nijansu te ih čine neprozirnim. Isto tako mogu sadržavati različite dodatke. Komponente premaza, vidljivi na slici 5., su vezivo, otapalo, pigmenti, punilo te aditivi. Svaka navedena komponenta ima svoju ulogu te određuju kvalitetu i primjenu premaza. U nastavku rada detaljnije su obrađene komponente premaza [3].



Slika 5. Komponente premaza [7]

3.1.1. Vezivo

Glavna komponenta premaza je zasigurno vezivo čija je glavna uloga povezivanje svih komponenti u jednu homogenu cjelinu. Veziva su organske tvari koje mogu biti u tekućem ili praškastom obliku, a nakon što se nanese na neku podlogu te osuše stvaraju tvrdi zaštitni sloj. Kako bi se postigla što bolja svojstva premaza često dolazi do kombinacije više različitih tipova veziva [3].

Osnovni tipovi veziva su sušiva ulja, alkidne smole, nezasićene poliesterske smole, celuloza, epoksidne smole, poliuretani, vinilne smole, akrilatna veziva, fenoplasti i aminoplasti, silikonske smole, etilsilikati, klorkaučuk te bitumeni i katranske smole.

3.1.2. Otapalo

Otapala su hlapivi organski spojevi koji su ključni za otapanje veziva, ali je bitno naglasiti da pritom ne dolazi do kemijskih promjena. Njihova uloga u premazima je davanje viskoziteta premazu te omogućavanje postizanja točne debljine suhog filma premaza. Otapala se dijele na tri osnovne skupine. Prvu skupinu predstavljaju ugljikovodici poput alifatskih i aromatskih ugljikovodika i terpena. Zatim su tu derivati ugljikovodika s kisikom kao što su alkoholi, esteri, ketoni, glikoli te posljednja skupina koju čine klorirani ugljikovodici. Također, u nekim slučajevima navedene organske kapljevine služe i kao razrjeđivači koji su zaslužni za sniženje viskoznosti premaza. Ono što ih razlikuje je to što se otapala dodaju u premaz pri proizvodnji, dok razrjeđivači neposredno prije nanošenja [3].

3.1.3. Pigmenti

Pigmenti su vrlo bitni faktori premaza jer bitno povećavaju kvalitetu samog premaza. Pigmenti mogu biti organski ili anorganski, obojeni ili neobojeni, u obliku paste, praha ili vlakana. Obojeni pigmenti selektivno apsorbiraju i reflektiraju svjetlost. Osnovna boja i svojstva otpornosti pigmenta određeni su njihovim kemijskim sastavom, dok su intenzitet, pokrivna moć, postojanost određeni drugim faktorima.

Uloga pigmenta je vrlo bitna jer čine premaz neprozirnim, povećavaju mehanička i zaštitna svojstva premaza te njihovu kemijsku i termičku postojanost. Međutim postoje i pigmenti čija je uloga samo dekorativna. Najznačajniji pigmenti sastoje se od olovnih i cinkovih soli [3] [8].

3.1.4. Punilo

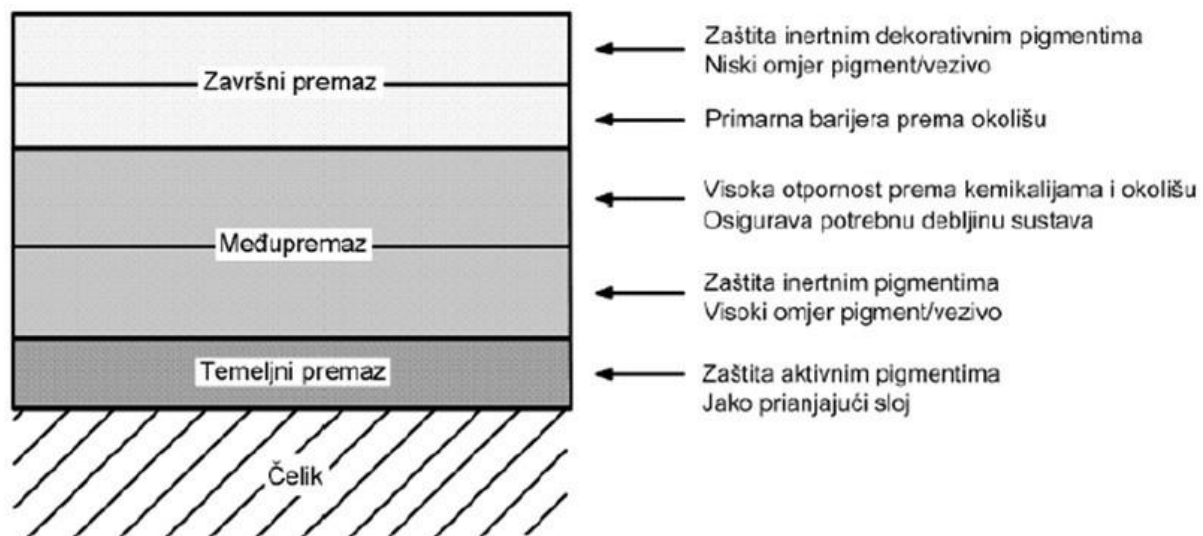
Punila su bijele ili nebojene anorganske tvari koje nisu topljive, a glavni razlog njihovog dodavanja u premaze je poboljšanje mehaničkih svojstava, mazivosti i svojstava tečenja, radi povećanja ili smanjenja sjaja, ovisno o količini i sastavu, te radi postizanja otpornosti filma prema difuziji vode i agresivnim plinovima. Dva su načina na koja ih je moguće dobiti, iz prirodnih minerala ili sintetskim taloženjem iz vodenih otopina. Po kemijskom sastavu dijelimo ih na sulfate, karbonate, okside te silikate. Vrlo je bitno za istaknuti da pigmenti i punila trebaju biti međusobno kompatibilni, ali i sa vezivima i podlogama na koje se nanose kako ne bi došlo do nepoželjnih kemijskih reakcija ni prije ni poslije prevlačenja [5].

3.1.5. Aditivi

Aditivi su tvari koje nemaju visok udio u završnom premazu, ali unatoč tome ipak utječu na svojstva premaza. Previsoka njihova koncentracija u premazu vodi ka neželjenim posljedicama. Njihova uloga je uglavnom sprječavanje nedostataka u premazima te davanje specifičnih svojstava premazu koja je inače vrlo teško postići. Neki od primjera koji se koriste kao aditivi su disperzanti i omekšivači, reološki aditivi, aditivi protiv pjenjenja te oni za poboljšanje izgleda površine, katalizatori i sušila, konzervansi i slično [9].

3.2. Sušenje i sustav premaza

Najznačajnija podjela premaza je ona prema načinu sušenja. Postoje dvije osnovne skupine, a to su fizikalno i kemijsko sušenje koje se naknadno dijeli na sušenje oksidacijom, dvokomponentno te ostalim mehanizmima stvaranja filma. Fizikalnim sušenjem „suhi film“ nastaje hlapljenjem otapala. Bitno je za naglasiti da pojmovi sušenja i otvrdnjavanja nisu jednaki. Naime premaz može biti suh na dodir međutim ne i u potpunosti otvrdnut. Premazi se u većini slučajeva nanose na podlogu u dva ili više slojeva te tako tvore sustav premaza. Jedan od primjera sustava premaza vidljiv je na slici 6.



Slika 6. Sustav premaza [10]

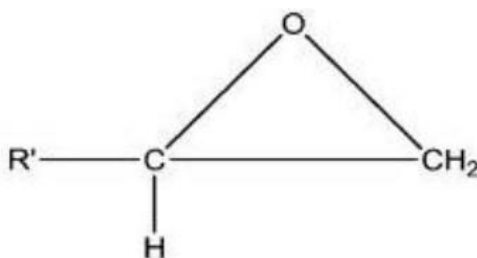
Zadaća temeljnog premaza je osiguravanje adhezije na podlogu i sprječavanje korozije dok međupremazi predstavljaju vezu između temeljnog i završnog premaza te povećavaju debljinu filma. Naposljetku završni premaz daje nijansu boje, sjaj te štiti prethodne premaze od utjecaja okoline [11].

4. EPOKSIDNE PREVLAKE

Epoksidni premazi su premazi koji sadrže epoksidne smole, a u većini slučajeva su dvokomponentni te otvrdnjavaju katalitički ili pečenjem. Mogući su i jednokomponentni premazi koji se suše pečenjem, a neki od njih mogu biti i vodorazrjeđivi. Te dvije navedene komponente, od kojih je jedna epoksidna smola uz pigmente, punila, otapala ili aditive (ovisno o željenim svojstvima), a druga polimeri koji otvrdnjavaju s epoksidnim smolama, se uglavnom spajaju tek neposredno pred uporabu. Sjedinjavanjem tih dviju komponenti u odgovarajućem omjeru dobiva se epoksidni premaz koji se ističe svojim mehaničkim svojstvima poput visoke tvrdoće i trajnosti, otpornosti na trošenje, udarce, ali i razne kemikalije. Njegovu primjenu nalazimo u automobilskoj industriji, u zaštiti cjevovoda te raznih drugih dijelova koji se nalaze u zahtjevnim industrijskim uvjetima [12].

4.1. Epoksidne smole

Epoksidne smole su polieteri viševalentnih alkohola i fenola. Epoksidne smole sklone su reakciji vezivanja zbog svoje strukture koju čini tročlani prsten prikazan na slici 7. On je u izrazito napetom stanju jer su oba atoma ugljika djelomično pozitivno nabijena pod utjecajem atoma kisika koji privlači elektrone. Etilenoksidni prsteni i slobodne OH^- skupine omogućavaju otvrdnjavanje premaza umrežavanjem makromolekula, a njih sadrže fenoli [13].



Slika 7. Struktura epoksidnog prstena [8]

Otvaranje epoksidnog prstena povezano je s otvrdnjavanjem epoksidne smole i formiranjem umrežene strukture koja omogućuje postojanost epoksidne smole pri povišenim temperaturama. Izbor epoksidne smole i dodatka za otvrdnjavanje ovisi o uvjetima okoline u kojoj dolazi do otvrdnjavanja te o željenim svojstvima koje bi epoksidna smola trebala posjedovati. Ovisno o izboru dodataka za otvrdnjavanje, epoksidne smole mogu otvrdnuti u roku nekoliko sati ili tek nekoliko minuta na sobnoj temperaturi ili pri povišenim temperaturama [14].

Zbog velike reaktivnosti oksidnog prstena epoksidne smole često predstavljaju međuprodukte za dobivanje brojnih industrijskih proizvoda kao što su plastične mase, premazna sredstva, ljepila, maziva, otapala i slično. Također, zbog visoke čvrstoće, kemijske otpornosti te dobrog prijanjanja na razne podloge epoksidi čine najvažniju klasu antikorozivnih boja.

4.2. Vrste epoksidnih smola

Prisutne su tri osnovne vrste epoksidnih smola koje se koriste:

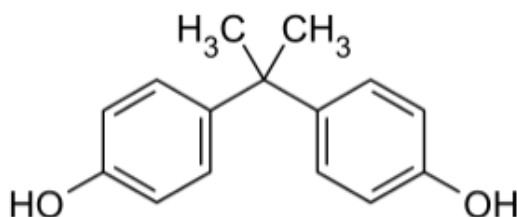
- Bisfenol-A, nastao od bisfenola acetona i epiklorohidrina
- Bisfenol-F, nastao od bisfenola formaldehida i epiklorohidrina
- Novalac, nastao modifikacijom bisfenol-F smole sa suviškom fenola

Ono po čemu se navedene epoksidne smole razlikuju je njihov kemijski proces nastanka. Ona koja se najčešće primjenjuje u industriji je bisfenol-A epoksidna smola. Međutim od tri navedene epoksidne smole bisfenol-A ima najveću molekularnu masu zbog čega u zadnje vrijeme svoju primjenu sve češće pronalaze i bisfenol-F te novalac epoksidne smole. Niža molekularna masa omogućuje im fleksibilnost pri formiranju premaza koji odgovaraju HOS propisima, odnosno ne dolazi do isparavanja previše štetnih tvari. Također, bisfenol-F te novalac epoksidne smole odlikuje velika kemijska postojanost, otpornost na vlagu te toplinska postojanost ukoliko su umrežene na ispravan način [12] [14].

Nisu postojani na temperaturama iznad 120 °C, dok u vodi, kiselinama, lužinama i tlu jesu. Radi toga se najčešće koriste u brodogradnji prilikom izrade brodova. Još jedan od nedostataka je cijena, koja je značajno viša u odnosu na ostale smole npr. poliesterske i vinilesterske.

4.2.1. Bisfenol-A epoksidne smole

Bisfenol-A, čija je molekularna struktura prikazana na slici 8., odnosno bisfenol acetona produkt je reakcije fenola i acetona. Nadalje, dobivena smola u reakciji sa epiklorohidrinom daje diglicidil-eter bisfenol-A epoksidne smole [14].

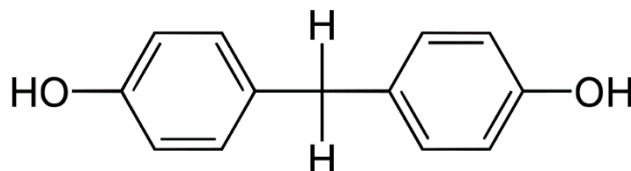


Slika 8. Molekularna struktura bisfenol-A epoksidne smole [15]

Bisfenol-A epoksidna smola u krutom je stanju što znači da se prije uporabe mora otopiti u otapalu te se zatim može koristiti kao boja ili premaz. Najčešće se koristi u premazima za zaštitu betona te čeličnih konstrukcija. Također s dodatkom amina kao sredstva za otvrdnjavanje pokazuju visoku otpornost na vodu te morskou atmosferu pa se u tom slučaju često upotrebljavaju u zaštiti brodova. S obzirom da posjeduju veću žilavost u odnosu na ostale epoksidne smole svoju primjenu pronalaze i u zaštiti dijelova koji su skloni elastičnoj deformaciji [14].

4.2.2. Bisfenol-F epoksidne smole

Za razliku od smole bisfenol-A, fenol umjesto s acetonom reagira s formaldehidom nakon čega dobiveni produkt reagira s epiklorohidrinom te nastaje epoksidna smola bisfenol-F. Molekularna struktura prikazana je na slici 9.

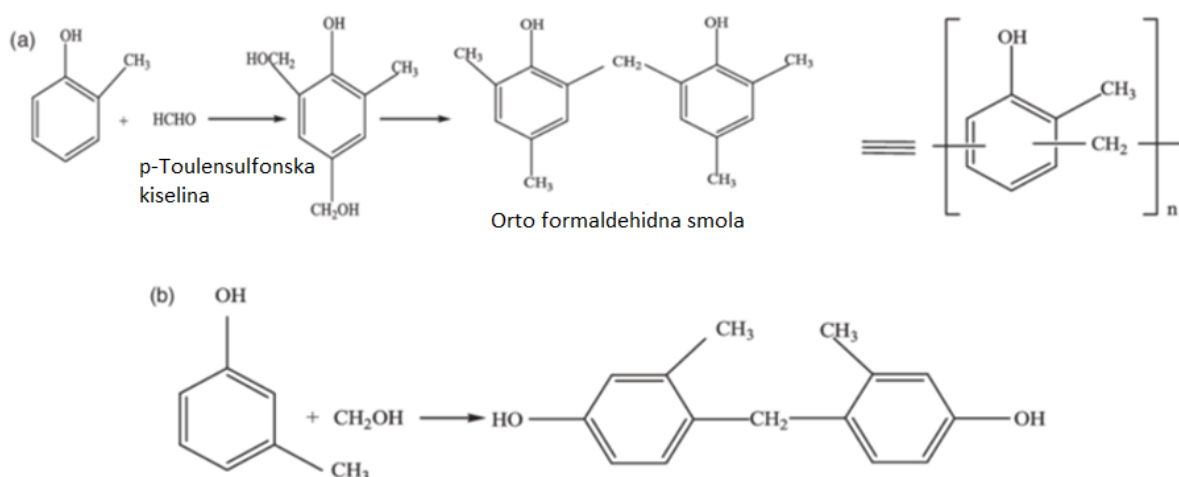


Slika 9. Molekularna struktura bisfenol-F epoksidne smole [16]

Njena molekularna masa izrazito je niža od molekularne mase bisfenol-A epoksidne smole, ali jednake funkcionalnosti. Također, imaju bolju kemijsku postojanost i otpornost na povišene temperature od bisfenol-A smole, ali imaju manju elastičnost i čvrstoću. Prije uporabe premaza s ovom epoksidnom smolom nije potrebno otapanje u otapalu budući da su već kao takve u tekućem stanju. Iz toga razloga sve češće nalaze svoju primjenu u industriji jer dolazi do manjeg ispuštanja štetnih tvari odnosno hlapljivih organskih spojeva. Ukoliko bisfenol-F reagira s aromatskim aminom kao sredstvom za otvrdnjavanje nastaje krut odnosno 100% čvrst epoksid [14].

4.2.3. Novalac epoksidne smole

Novalac epoksidna smola nastaje kao produkt modifikacije bisfenol-F smole s dodatkom viška fenola. Najjednostavnija vrsta novalac smole je bisfenol-F smola te ima najmanju viskoznost od svih ostalih novalac smola. Za razliku od bisfenol-F epoksidne smole ističu se bolja funkcionalna svojstva odnosno bolja temperaturna i kemijska postojanost te otpornost na vlagu zbog velike gustoće prilikom umrežavanja veza. Često se koriste kada je potrebna visoka otpornost na mineralne kiseline pri povišenim temperaturama poput zaštite cijevi koje služe za vađenje nafte iz bušotina. Epoksi fenol novalac te epoksi krezol novalac, čije su molekularne strukture prikazane slici 10., dvije su najvažnije vrste novalac epoksidnih smola [14].



Slika 10. Molekularna struktura novalac epoksidne smole [17]

Epoksi fenol novalac smole su viskozne tekućine srednje tvrdoće dok su epoksi krezol novalac smole krutine te se koriste u premazima u obliku praha. Također, zbog već spomenute visoke gustoće prilikom umrežavanja potrebno je obratiti pažnju prilikom odabira sredstva za otvrdnjavanje jer ukoliko se ne odabere ispravan premaz će postati vrlo lomljiv i krhak [12].

4.3. Otvrđivači

Dvokomponentni premazi uz epoksidnu smolu sadrže i polimere koji doprinose otvrdnjavanju epoksidnih premaza odnosno otvrdnjivače. Naime, prilikom povezivanja s epoksidnom smolom stvaraju kemijsku vezu što za posljedicu ima povećanje molekularne mase premaza. Navedene dvije komponente premaza miješaju se neposredno prije primjene dok trajanje procesa otvrdnjavanja ovisi o vrsti epoksidne smole i kopolimernog aditiva, temperaturi okoline u kojoj dolazi do nanošenja premaza, debljini sloja premaza i relativnoj vlazi zraka. Najčešći otvrdnjivači su poliamini i poliamidi [18].

4.3.1. Poliamini

Poliamini su, u usporedbi sa epoksidima, vrlo male molekule s malom molekularnom masom. U reakciji s epoksidima tvore jake veze te visoku kemijsku otpornost i postojanost na vlagu. Također u odnosu na ostale otvrdnjivače pokazuju izrazitu otpornost na alkale, organske i anorganske kiseline, vodu te morsku atmosferu.

Prilikom korištenja amina može se dogoditi da dio amina ostane nepovezan tijekom reakcije pa dolazi do njihovog istiskanja iz umreženog filma na površinu, odnosno stvaranja obojenog amino „blusha“. Amino „blush“ je maglovito bijelo obojenje na površini, a nastaje reakcijom amina i ugljikovog dioksida iz zraka tvoreći aminov karbonat. Ne predstavlja problem na završnom premazu iako je najbolje očistiti ga prije nanošenja idućeg sloja premaza. Kako bi se reducirala pojava amino „blusha“ potrebno je nakon miješanja komponenti ostaviti da tako odstoji do 30 minuta prije nanošenja premaza [18].

4.3.2. Poliamidi

Sljedeći najčešće korišteni otvrdnjivači su poliamidi. Poliamidi koji se koriste kao otvrdnjivači su produkti masne kiseline s poliaminom. Masna kiselina doprinosi boljoj fleksibilnosti premaza i otpornosti na vodu te poboljšava adheziju. Također, u odnosu na poliamine, otporniji su na kredanje, abraziju te bolja opcija kao otvrdnjivači završnih premaza. S druge strane, kemijska otpornost i otpornost na otapala i alkale im je izrazito smanjena u usporedbi s poliaminima [18].

5. ZAŠTITA METALIMA KOJI IMAJU BIOCIDNI UČINAK

Zaštita materijala od korozije premazima uporabom biocidnih metala spada među suvremene tehnologije zaštite. U premaz se najčešće dodaju nanočestice metala koji svojim svojstvima još više doprinose otpornosti na koroziju te na taj način povećavaju kvalitetu samog premaza. Nanotehnologija je vrsta tehnologije koja u posljednje vrijeme sve više privlači pažnju i nalazi svoju primjenu budući da je dokazano da se smanjivanjem materijala može povećati njihova efikasnost. Neka od područja primjene nanočestica su automobilska industrija, građevinarstvo, proizvodnja elektronike i kozmetike te u medicini i farmaciji. Nanočestice se razlikuju po svom obliku, veličini te strukturi. Prisutne su u sfernom obliku, cilindričnom, stožastom, spiralnom, ravnom ili nepravilnom.

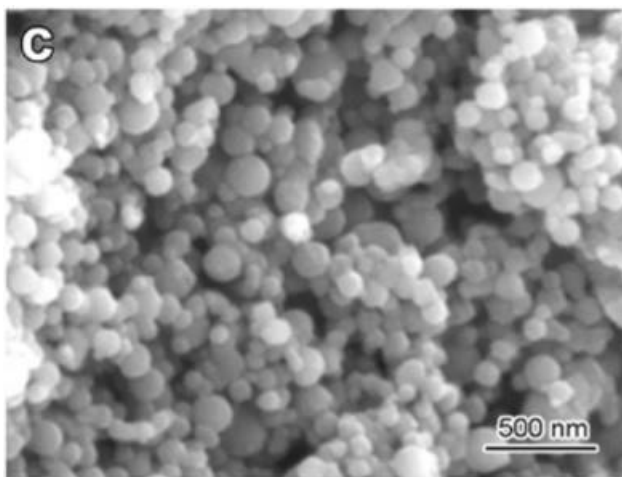
Korištenjem nanočestica u premazima povećava se otpornost na abrazijsko trošenje i UV zračenje, a premazi su postojani na visokim temperaturama te vlažnoj atmosferi. S druge strane, primjenom nanočestica u premazima može doći do problema disperzije te stabilnosti premaza. Korištenjem raznih vrsta biocida, tj. metala koja posjeduju biocidna svojstva u premazima moguće je poboljšati antibakterijska svojstva odnosno otpornost premaza na djelovanje bakterija.

5.1. Biocidi

Pod biocidima smatramo kemijske supstance odnosno mikroorganizme čiji je cilj uništiti te time učiniti bezopasnim i spriječiti djelovanje svakog štetnog organizma bilo na kemijski ili biološki način. Agencija za zaštitu životne sredine EPA iz SAD-a također pod biocide ubraja razne vrste otrova koji se koriste za kontrolu štetnih organizama. Najčešće svoju primjenu pronalaze u medicini, šumarstvu, poljoprivredi te industriji. Neke od najčešće korištenih nanočestica metala, s biocidnim svojstvima, u premazima su nanočestice aluminija, nikla te srebra [19].

5.2. Nanočestice Al

Posebno su nanočestice aluminija privukle pozornost i primjenu u zaštiti od korozije te čine primjer novog modifikatora premaza za poboljšanje otpornosti na koroziju. Specifična površina čestica iznosi oko $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Zbog velike specifične površine i male veličine čestica, mogu utjecati na barijeru i mehanička svojstva premaza [20]. Na slici 11. dan je SEM prikaz nanočestica aluminija.



Slika 11. SEM prikaz nanočestica Al [20]

Nanočestice aluminija ističu se svojom osjetljivošću na toplinu, vlagu te sunčevu svjetlost, a djeluju i kao aktivni aditivi za sinteriranje za poboljšanje ukupnih performansi. Iz navedenih razloga koriste se kao katalizatori. Što se fizikalnih svojstava tiče ističu se optička aktivnost, mehanička čvrstoća, te magnetska i električna svojstva, dok su reaktivnost, stabilnost, antikorozivnost i antibakterijska svojstva odlika kemijskih svojstava.

Njihova primjena nije toliko široko rasprostranjena kao antikorozivni pigment u usporedbi s nanočesticama cinka zbog ograničenja u tehnologiji i visoke cijene.

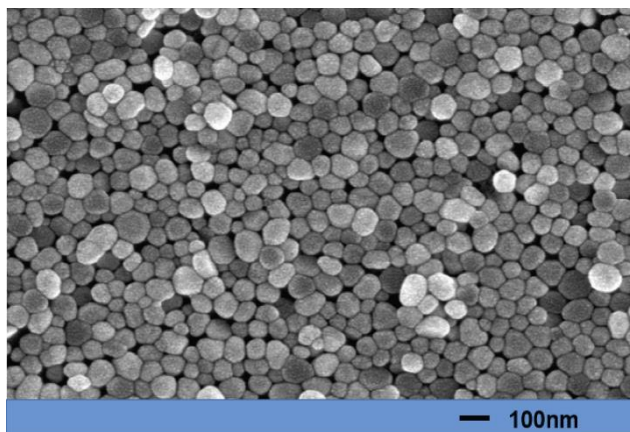
Nalaze svoju primjenu i na polju energetskih materijala jer dodavanjem odgovarajuće količine nanočestica aluminija u sustav krutog goriva mogu značajno poboljšati performanse krutog goriva. Također, mogu poboljšati učinkovitost izgaranja goriva i stabilnost sagorijevanja. Aluminijske nanočestice su vrlo reaktivne s kisikom te se trebaju čuvati na hladnom, zatvorenom i suhom mjestu uz izbjegavanje nasilnih vibracija i trenja [21].

5.3. Nanočestice Ag

Kemijski element srebro spada u red plemenitih metala. Srebro je mehanički slab materijal, no dobrih korozivskih svojstava. Primjerice koristi se za platiranje čelika, gdje čelik daje dobra mehanička svojstva, a srebro otpornost na koroziju. Postoji više različitih sinteza nanočestica srebra odnosno načina njihove pripreme, a najjednostavnija i time najčešće korištena metoda je kemijska sinteza.

Nanočestice srebra, čiji je SEM prikaz dan slikom 12., posjeduju specifična svojstva u odnosu na makro srebro, a najvažnija među njima su:

- Visoka elastična i toplinska vodljivost
- Kemijska stabilnost
- Specifična optička svojstva
- Antimikrobiološka aktivnost

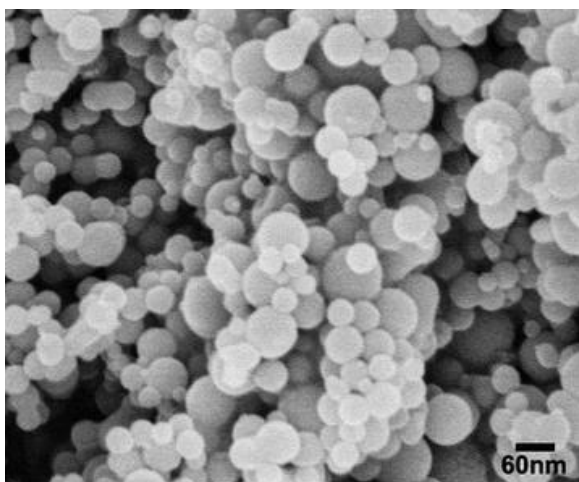


Slika 12. SEM prikaz nanočestica Ag [22]

U usporedbi s ostalim nanomaterijalima, nanočestice srebra dosegle su najviši stupanj komercijalizacije. Najčešće svoju primjenu pronalaze u raznim područjima dezinfekcije poput dezinfekcije zraka i pitke vode, u bojama s dezinfekcijskim učinkom, pohrani prehrambenih proizvoda te u medicinskoj dezinfekciji. Razlog tome su i antibakterijska svojstva koja posjeduju, odnosno otporne su na razne vrste bakterija [23].

5.4. Nanočestice Ni

Nikal je plemenit metal koji posjeduje izrazito dobra mehanička svojstva, a ujedno je i otporan posebno na opću koroziju te posjeduje antibakterijska svojstva. Češće se nalazi u rudama, ali ponekad i kao slobodan u prirodi. Do nanočestica nikla moguće je doći toplinskom razgradnjom nikal (II) acetilacetonata u alkilaminima. Njihova veličina kreće će između 60 i 80 nm. Također odlikuje ga postojanost u morskoj atmosferi, neoksidirajućim hladnim kiselinama, lužnatim otopinama te na temperaturama do 1000 °C. S druge strane, ukoliko postoji prisutnost sumpora nikal ima povećanu podložnost interkristalnoj koroziji [24]. Na slici 13. dan je SEM prikaz nanočestica nikla.



Slika 13. SEM prikaz nanočestica nikla [25]

Nanočestice nikla odlikuje ultravisoka čistoća te se često koriste prilikom zaštite dijelova koji se koriste u ekstremnim uvjetima poput mlaznih i raketnih motora, rotorskih lopatica i slično. Razlog tome je sposobnost održavanja čvrstoće i otpornosti na zamor materijala pri visokim temperaturama [25].

6. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJSKA ISPITIVANJA

Elektrokemijske metode ispitivanja korozijskog procesa omogućuju široki raspon proučavanja korozijskog procesa. Razlog tomu je činjenica da su reaktanti korozije nabijene čestice. S obzirom na vrstu struje razlikujemo metode ispitivanja s istosmjernom strujom i one sa izmjeničnom strujom. Razlike između te dvije metode je ta što metode ispitivanja s izmjeničnom strujom ne narušavaju prirodu sustava odnosno ne utječu na promjenu stanja površine elektrode i njene okoline.

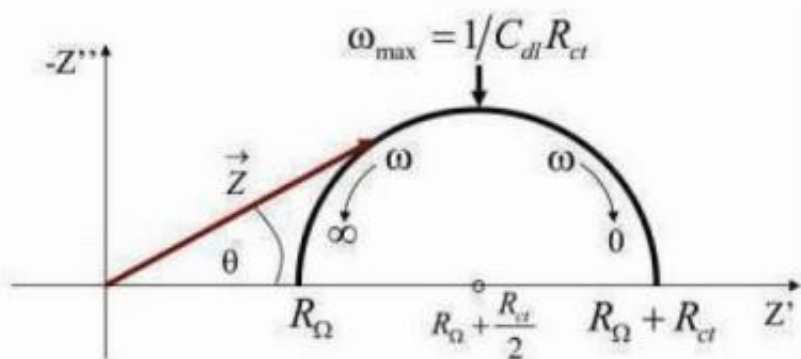
Elektrokemijska ispitivanja procesa korozije metodom s istosmjernom strujom, provode se primjenom uređaja potencioštata i elektrokemijske ćelije. Potenciostat omogućuje da se na mjerneji elektrodi uspostavi određeni potencijal, a zatim se mjeri struja odziva sustava. U ovom radu provedena su elektrokemijska ispitivanja potenciodinamičkom polarizacijom na modificiranom epoksidnom premazu u 3,5% otopini NaCl.

6.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija [EIS]

Elektrokemijskim ispitivanjima s izmjeničnom strujom daje se prednost pri ispitivanju iz razloga što se tijekom ispitivanja mijenja stanje površine elektrode i njene okoline. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija najčešće se koristi za ispitivanje elektrokemijskih reakcija na granici faza, a metoda se temelji na odzivu elektrode na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije. Cijeli sustav opisuje se kao električni krug koji se sastoji od kombinacije otpornika i kondenzatora. Kako bi se odredila ukupna impedancija u strujnom krugu kombiniraju se impedancijske vrijednosti pojedinih elemenata. Glavni nedostatak elektrokemijske impedancijske spektroskopije je taj što se impedancijski spektar za određeni elektrokemijski sustav može opisati s više ekvivalentnih krugova [10].

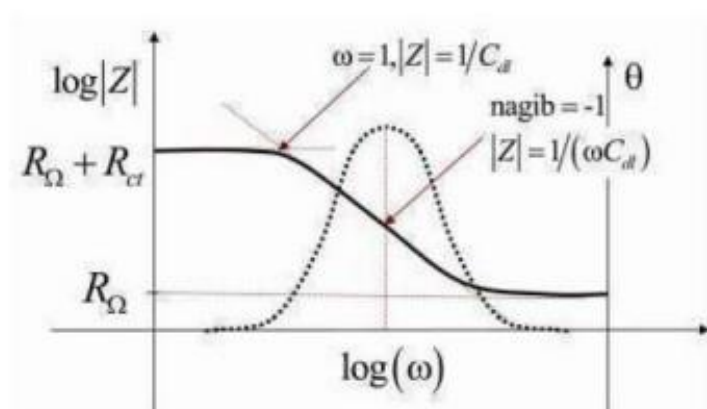
Nakon što se odredi model sustava potrebno je povezati njegova svojstva s elementima električnog kruga kako bi se dobile numeričke vrijednosti. Te numeričke vrijednosti koriste za izračunavanje vrijednosti brzine korozijske reakcije, kapacitet, vodljivost, dielektrična svojstva i slično. Rezultati dobiveni mjerenjem nazivaju se impedancijski spektri, a moguće ih je prikazati uz pomoć Nyquistovog te Bodeovog dijagrama [10] [26].

Nyquistov dijagram, slika 14., prikazuje ovisnost imaginarne u odnosu na realnu komponentu impedancije za svaku pobudnu frekvenciju. Ovakav način prikaza rezultata vrlo je jednostavan međutim vrijednost frekvencije nije vidljiva što predstavlja nedostatak. Ono što se može iščitati je da je na najvišim frekvencijama impedancija uvjetovana omskim otporom.



Slika 14. Nyquistov dijagram [10]

Bodeov dijagram, slika 15., daje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije i faznog kuta o logaritmu frekvencije. Moguće je obuhvatiti širok spektar impedancija i frekvencija što omogućuje logaritamsko mjerilo. Bitno je naglasiti da maksimalne frekvencije u Nyquistovom i Bodeovom dijagramu nisu jednake.



Slika 15. Bodeov dijagram [10]

7. EKSPERIMENTALNI DIO

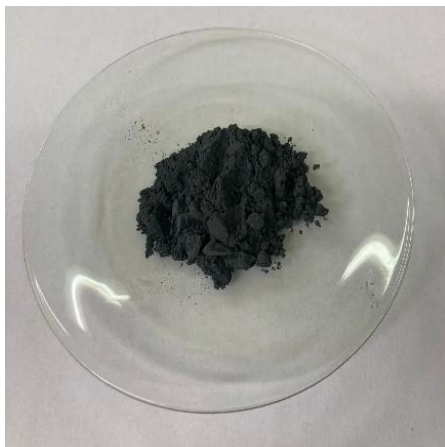
U eksperimentalnom dijelu ovog diplomskog rada provedeno je ispitivanje odnosno usporedba učinkovitosti zaštite sivog lijeva čistom epoksidnom prevlakom, epoksidnom prevlakom uz dodatak 0,5%, 0,75% te 1% nanočestica aluminija. Najprije je proveden postupak pripreme površine uzoraka sivog lijeva, zatim vaganje potrebnih količina epoksidne smole, otvrdnjivača te nanočestica aluminija. Miješanje navedenih komponenti obavljeno je pomoću ultrazvučne sonde, a uz pomoć aplikatora premaz je nanesen na površine uzoraka. Nakon sušenja uzoraka, koje je potrajalo nekoliko dana, izmjerena je tvrdoća te debljina premaza te je provedeno elektrokemijsko ispitivanje impedancijskom spektroskopijom. Kao posljednji dio eksperimentalnog dijela rada provedeno je antimikrobiološko ispitivanje premaza, odnosno otpornost premaza na dvije bakterije: *Bacillus subtilis* te *Pseudomonas aeruginosa*, na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije.

7.1. Priprema površine uzoraka

Uzorci sivog lijeva na kojima je provedeno ispitivanje obrađeni su pjeskarenjem, a dimenzije uzoraka su 15x9,5x0,9 cm te su prikazani na slici 16. Kemijski sastav uzoraka sivog lijeva je 1,54% Si, 24,52% C te 73,94% Fe određen XRF metodom. Prije samog procesa nanošenja premaza površine uzoraka očišćene su 70%-tnom otopinom C_2H_5OH .



Slika 16. Uzroci sivog lijeva nakon čišćenja



Slika 19. Nanočestice aluminija

7.2. Čisti epoksidni premaz (ČEP)

Prvi pripremljeni uzorak bio je rezerviran za nanošenje odnosno ispitivanje čistog epoksidnog premaza. Prije samog postupka miješanja potrebno je pripremiti odgovarajuću količinu potrebnih komponenti, epoksidne smole te otvrdnjivača.

7.2.1. Miješanje čistog epoksidnog premaza

Čisti epoksidni temeljni sloj i otvrdnjivač pomiješani su u omjeru 4:1 na strani čistog epoksidnog temeljnog sloja, prema uputama proizvođača. Korišteni otvrdnjivač po kemijskog sastavu je poliamin, dok je korištena epoksidna smola bisfenol-A. Na 35 g epoksidne smole dodano je 8,75 g otvrdnjivača. Miješanje je izvršeno ultrazvučnom sondom proizvođača BANDELIN u trajanju od 15 minuta.

7.2.2. Nanošenje čistog epoksidnog premaza

Nakon dobivenog čistog epoksidnog premaza proveden je postupak nanošenja prevlake na pripremljeni uzorak. Prvi sloj od 150 μm nanesen je aplikatorom na uzorak sivog lijeva duž cijele njegove dužine, slika 20., nakon čega je uzorak s premazom ostavljen na atmosferskom sušenju 24 sata.



Slika 20. Nanošenje čistog epoksidnog premaza na uzorak sivog lijeva

Nakon nanošenja prvog sloja i sušenja slijedilo je nanošenje drugog sloja također aplikatorom od 150 μm , ali zakrenut za 90° u odnosu na nanošenje prvog sloja premaza. Nakon toga također je bilo provedeno atmosfersko sušenje u trajanju od 7 dana. Nakon potpunog završetka procesa sušenja ispitana su fizikalna i kemijska svojstva premaza.

7.3. Epoksidni premazi uz dodatak nanočestica aluminija

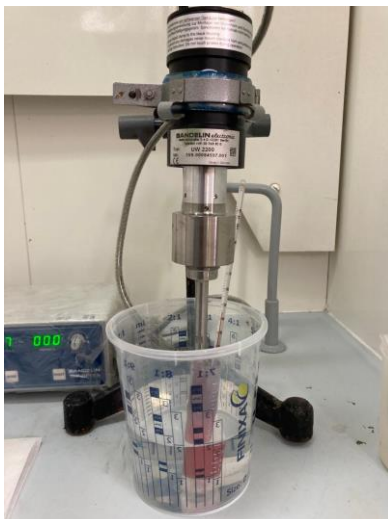
Preostala tri pripremljena uzorka bila su rezervirana za nanošenje odnosno ispitivanje epoksidnog premaza uz dodatke 0,5%, 0,75% te 1% nanočestica aluminija. Prije samog postupka miješanja potrebno je pripremiti odgovarajuću količinu potrebnih komponenti, epoksidne smole, otvrdnjivača te nanočestica aluminija.

7.3.1. Miješanje epoksidnog premaza uz dodatak nanočestica aluminija

Kao i kod čistog epoksidnog premaza, epoksidna smola i otvrdnjivač pomiješani su u omjeru 4:1 na strani epoksidne smole prema uputama proizvođača. Na 35 g epoksidne smole dodano je 8,75 g otvrdnjivača, a uz pomoć izračuna za maseni udio dobiveno je da mase nanočestica aluminija, koje je potrebno dodati, iznose 0,2199 g (0,5% Al), 0,3306 g (0,75% Al) te 0,4419 g (1% Al). Prilikom vaganja nanočestica aluminija poduzete su zaštitne mjere u vidu rukavica i zaštitne maske. Miješanje je izvršeno ultrazvučnom sondom proizvođača BANDELIN u trajanju od 15 minuta, ali uz prekidanje zbog zagrijavanja. Posuda u kojoj su pomiješane komponente cijelo vrijeme trajanja miješanja bila je u većoj posudi s hladnom vodom koja je korištena kao sredstvo za hlađenje kada bi došlo do pretjeranog zagrijavanja. Temperatura premaza pratila se pomoću termometra. Aparatura i korištena ultrazvučna sonda prikazane su na slikama 21. i 22.



Slika 21. Aparatura za proces miješanja epoksidne smole



Slika 22. Ultrazvučno miješanje epoksidne smole

7.3.2. Nanošenje epoksidnog premaza uz dodatak nanočestica aluminija

Nakon procesa miješanja komponenti proveden je postupak nanošenja premaza na pripremljene uzorke. Prvi sloj nanesen je aplikatorom od 150 μm kao što je prikazano na slici 23. Zatim su uzorci ostavljeni na atmosferskom sušenju 24 sata.



Slika 23. Nanošenje epoksidnog premaza s dodatkom nanočestica aluminija

Nakon toga proveden je postupak nanošenja drugog sloja premaza također aplikatorom od 150 μm , ali zakrenut za 90° u odnosu na smjer nanošenja prvog sloja premaza. Atmosfersko sušenje uzoraka trajalo je 7 dana, nakon čega je uslijedilo ispitivanje svojstava premaza.

U tablici 1. prikazani su uzorci epoksidnog premaza na sivom lijevu s dodacima nanočestica aluminija. Lako je uočiti promjenu u boji premaza ovisno o količini dodanih nanočestica aluminija. Naime, premaz s najvećim udjelom nanočestica aluminija najtamniji je.

Tablica 1. Uzorci sivog lijeva nakon nanošenja epoksidnog premaza s dodatkom nanočestica aluminija

0,5% Al	0,75% Al	1% Al
		

7.4. Mjerenje debljine epoksidnih premaza

Nakon nanošenja premaza i njegovog sušenja ispitana je debljina sloja premaza. Mjerenje je provedeno pomoću uređaja Elcometer 456, slika 24., prije čega je uređaj umjeren pomoću uzoraka za umjeravanje čiji je postupak prikazan na slici 25.



Slika 24. Uređaj Elcometer 456



Slika 25. Postupak umjeravanja uređaja Elcometer 456

Zatim je na ispitnim uzorcima, ukupno na njih 4, izvršeno 10 mjerenja na različitim mjestima uzoraka, slika 26. Podaci o debljini svakog pripremljenog premaza vidljivi su u tablici 2.



Slika 26. Postupak mjerenja debljine epoksidnog premaza

Tablica 2. Rezultati mjerenja debljine premaza

Uzorak	Broj mjerenja, n	Srednja vrijednost, [μm]	Minimalna vrijednost, [μm]	Maksimalna vrijednost, [μm]	Standardna devijacija, [μm]
Čisti epoksidni premaz (ČEP)	10	241,2	209	278	21,4
ČEP + 0,5% Al	10	240,5	205	300	28,5
ČEP + 0,75% Al	10	291,8	256	318	19,6
ČEP + 1% Al	10	362,8	280	437	51,6

7.5. Ispitivanje tvrdoće epoksidnih premaza

Ispitivanje tvrdoće premaza provedeno je uređajem PosiTector SHD, čiji je postupak prikazan slikom 27.



Slika 27. Postupak ispitivanja tvrdoće epoksidnog premaza

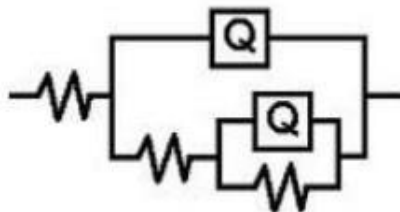
Napravljeno je 10 mjerenja na svakom pripremljenom uzorku, ukupno njih 4, a dobiveni rezultati prikazani su tablicom 3.

Tablica 3. Rezultati ispitivanja tvrdoće premaza

Uzorak	Broj mjerenja, n	Srednja vrijednost, [HS]
Čisti epoksidni premaz (ČEP)	5	83,4
ČEP + 0,5% Al	5	83,8
ČEP + 0,75% Al	5	82,8
ČEP + 1% Al	5	82

7.6. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijsko ispitivanje impedancijskom spektroskopijom provedeno je na uređaju VersaSTAT 3, proizvođača AMTEK USA, dok su podaci obrađivani u programu VersaStudio, korištenjem odgovarajućeg ekvivalentnog električnog kruga. Za potrebe ovog ispitivanja korišten je ekvivalentni krug prikazan na slici 28.



Slika 28. Ekvivalentni krug $R(Q(R(QR)))$

Uzroci su bili izloženi 3,5%-tnoj otopini NaCl, a mjerenja su provedena odmah, ponovljena nakon 72 sata te nakon 10 dana izlaganja. Ispitivanja su provedena pri sobnoj temperaturi prema zadanim parametrima u tablici 4.

Tablica 4. Zadani parametri za EIS

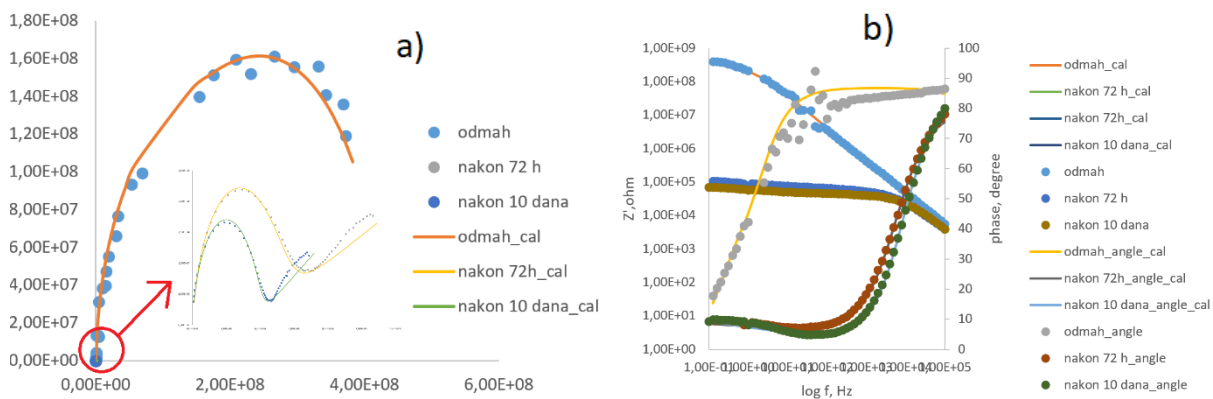
Otopina	3,5% NaCl
Frekvencija (Start, End)	100000;0,1
Referentna elektroda	Zasićena kalomel elektroda; 0,242 V SCE
Radna površina, [cm ²]	19,625
Gustoća materijala, [g/ml]	7,85
Ekvivalentna masa, [g]	27,92

Nakon pripreme radne i referentne elektrode te uređaja provedena su elektrokemijska ispitivanja. Na slici 29. dan je prikaz elektrokemijske ćelije.

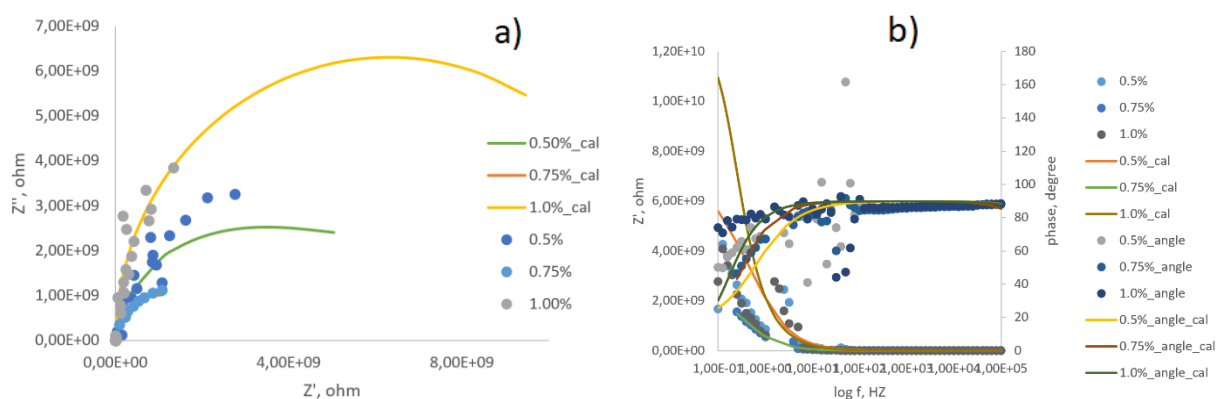


Slika 29. Elektrokemijska ćelija

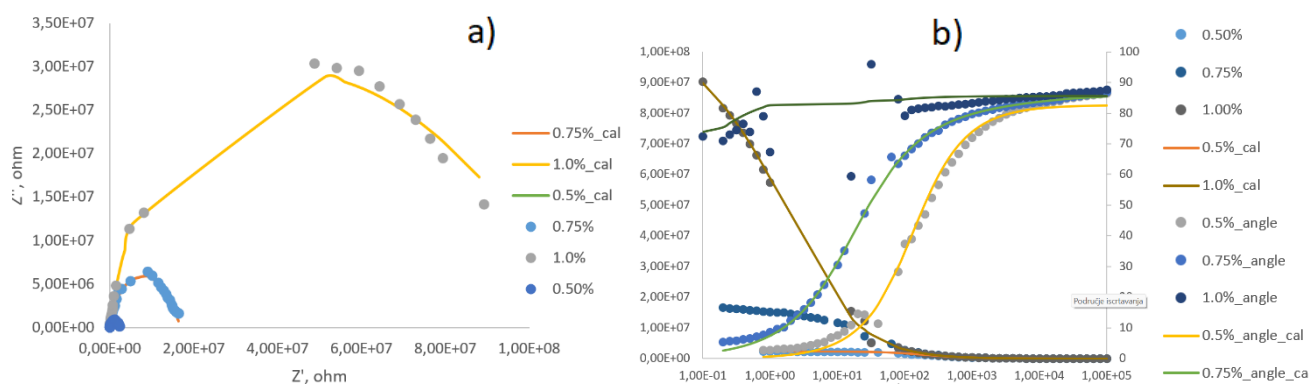
Dobiveni rezultati na svim ispitivanim uzorcima, čisti epoksidni premaz te epoksidni premaz uz dodatke nanočestica aluminija, prikazani su pomoću Nyquistovog te Bodeovog dijagrama gdje je vidljiva promjena otpora premaza kroz promatrano razdoblje, slika 30.,31.,32. i 33.



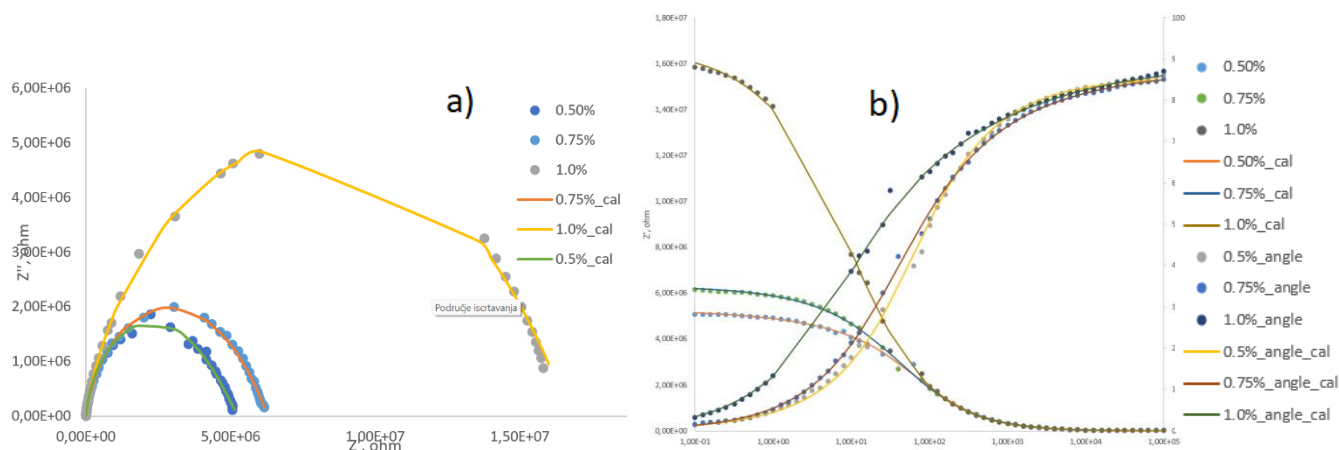
Slika 30. Nyquistov dijagram (a) i Bodeov dijagram (b) za čisti epoksidni premaz



Slika 31. Nyquistov (a) i Bodeov dijagram (b) za epoksidne premaze s dodacima NP Al nakon 24 h



Slika 32. Nyquistov (a) i Bodeov (b) dijagram za epoksidni premaz s dodacima NP Al nakon 72 h



Slika 33. Nyquistov (a) i Bodeov (b) dijagram za epoksidne premaze s dodacima NP Al nakon 10 dana (240 h)

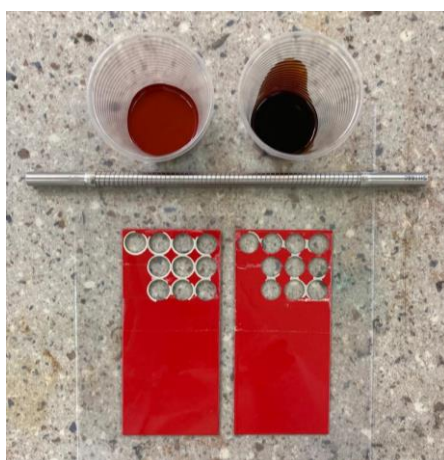
Učinkovitost epoksidnih premaza i nanočestica aluminija ispitanih pomoću elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazuje se preko ukupnog otpora R_{sum} . Iz gore prikazanih dijagrama vidljivo je kako najveći otpor odnosno najveću otpornost bilježimo kod premaza uz dodatak većeg udjela nanočestica aluminija. Također je vidljivo kako otpor vremenom opada, ali i dalje premaz uz dodatak 1% nanočestica aluminija pokazuje najbolju otpornost. Najlošijim se očekivano pokazao čisti epoksidni premaz, a najbolji epoksidni premaz uz 1% nanočestica aluminija. U tablici 5. prikazani su dobiveni rezultati otpora čistog epoksidnog premaza te epoksidnih premaza uz dodatak nanočestica aluminija od 0,5%, 0,75% te 1%.

Tablica 5. Ukupni rezultati otpora EIS-a

Uzorak	R_{sum}			
	ČEP	ČEP + 0,5% Al	ČEP + 0,75% Al	ČEP + 1% Al
24 h	$3,81 \cdot 10^8 \Omega$	$5,1 \cdot 10^9 \Omega$	$1,10 \cdot 10^9 \Omega$	$9,5 \cdot 10^9 \Omega$
72 h	110 000 k Ω	$2,3 \cdot 10^6 \Omega$	$1,68 \cdot 10^7 \Omega$	$8,9 \cdot 10^7 \Omega$
10 dana	72 000 k Ω	$5,3 \cdot 10^6 \Omega$	$6,3 \cdot 10^6 \Omega$	$1,7 \cdot 10^7 \Omega$

7.7. Mikrobiološko ispitivanje epoksidnog premaza

Kao zadnji dio eksperimentalnog dijela rada provedeno je mikrobiološko ispitivanje premaza koristeći dvije različite bakterije, *Pseudomonas aeruginosa* te *Bacillus subtilis*. Najprije su se pripremili uzorci premaza za ispitivanje biocidnog djelovanja. Ispitivanje je provedeno na uzorcima čistog epoksidnog premaza te premazima s dodacima nanočestica aluminijske okside od 0,5%, 0,75% te 1%. Postupak miješanja i nanošenja premaza identičan je postupku opisan u ranijim poglavljima. Na slikama 34. i 35. prikazane su sve potrebne komponente te uzorci premaza prije procesa sušenja.



Slika 34. Potrebne komponente (epoksidna smola, otvrdnjivač, aplikator)



Slika 35. Uzorci za mikrobiološko ispitivanje prije procesa sušenja

Proces atmosferskog sušenja trajao je nekoliko dana prije samog početka postupka ispitivanja njegove otpornosti prema bakterijama.

7.7.1. Postupak mikrobiološkog ispitivanja

Nakon pripreme uzoraka epoksidnog premaza bilo je potrebno pripremiti potrebne bakterije za provođenje ispitivanja, a prikazane su na slici 36. Bakterije *Pseudomonas aeruginosa*, na slici lijevo (zeleno), te bakterija *Bacillus subtilis*, na slici desno (žuto), uzete su iz zbirke mikroorganizama Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije.



Slika 36. Bakterija *Pseudomonas aeruginosa* (lijevo) i bakterija *Bacillus subtilis* (desno)

Zatim je mikroorganizam unesen uz pomoć mikrobiološke ušice (eža) u sterilnu demineraliziranu vodu. Slika 37. prikazuje postupak uzimanja mikroorganizma odnosno bakterije mikrobiološkom ušicom.



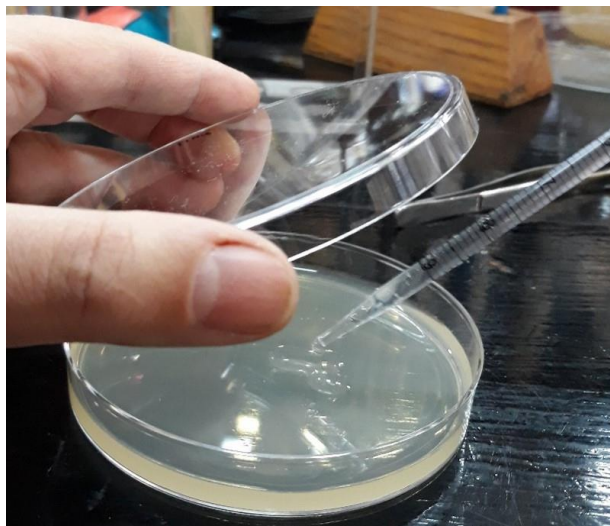
Slika 37. Uzimanje mikroorganizma mikrobiološkom ušicom

Na slici 38. prikazana je epruveta u kojoj se nalazi sterilna demineralizirana voda u koju je stavljen mikroorganizam odnosno bakterija.



Slika 38. Sterilna demineralizirana voda u koju je stavljen mikroorganizam

Nakon što je mikroorganizam stavljen u sterilnu demineraliziranu vodu otopina je homogenizirana. U Petrijevoj zdjelici unaprijed je pripravljeno 20 ml hranjive podloge Müller Hinton Agar. Na tu pripravljenu hranjivu podlogu naneseo je 0,1 ml bakterijske suspenzije te se uz pomoć Drigalskog štapića homogenizirala kao što je prikazano na slici 39.



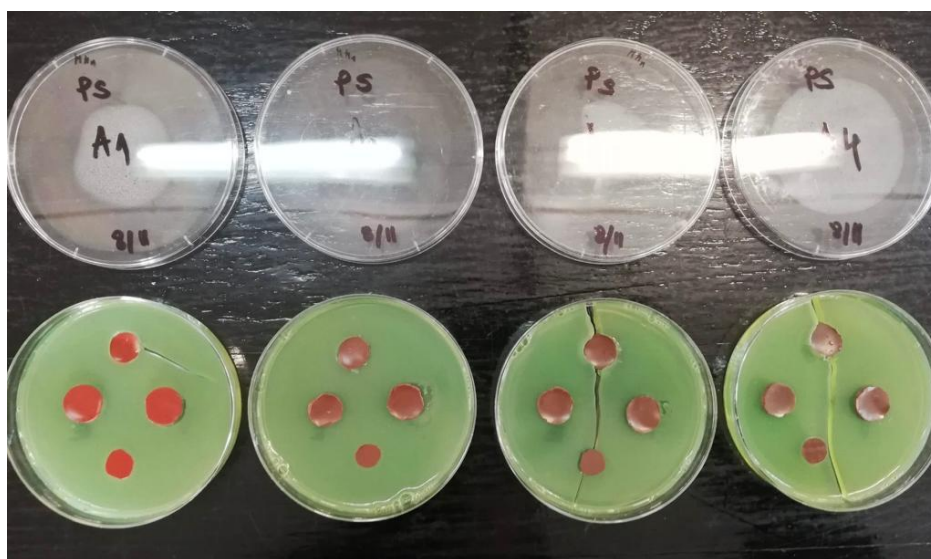
Slika 39. Nanošenje bakterijske suspenzije na hranjivu podlogu

Nakon pripravljene podloge postavljeni su uzorci čistog epoksidnog premaza te epoksidnog premaza uz dodatke nanočestica aluminijske (0,5%, 0,75%, 1%). Tako postavljeni uzorci na hranjivoj podlozi u Petrijevoj zdjelici stavljeni su u autoklav na 37°, 24 sata. Nakon 24 sata proveden je vizualni pregled na temelju se čega donose zaključci provedenog mikrobiološkog ispitivanja.

7.7.2. *Pseudomonas aeruginosa* - rezultati

Pseudomonas aeruginosa spada pod skupinu gram negativnih bakterija te je oportunistički patogen koji uzrokuje hospitalne infekcije [27].

Nakon 24 sata, odnosno trajanja ispitivanja, uzroci su izvađeni iz autoklava te se provedenim vizualnim pregledom zaključuje kako nije došlo do nastajanja inhibicijske zone oko uzoraka, što je vidljivo na slici 40.

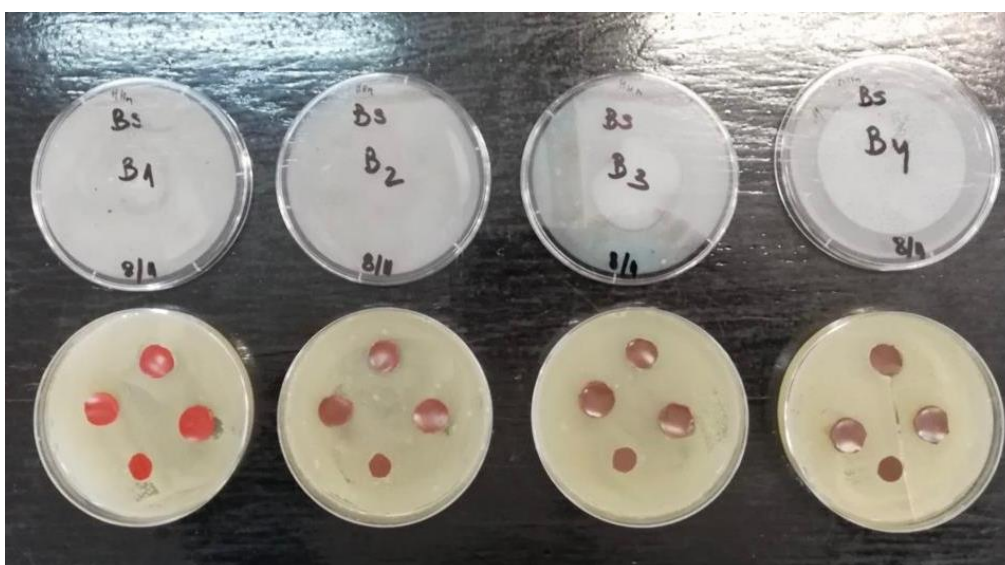


Slika 40. Uzorci epoksidne smole u bakterijskoj suspenziji bakterije *Pseudomonas aeruginosa* nakon 24 sata izlaganja

7.7.3. *Bacillus subtilis* - rezultati

Bacillus subtilis spada pod skupinu gram-pozitivnih bakterija. Poznata je također i kao bacil sijena ili trave, a pronađena je u tlu i gastrointestinalnom traktu preživača, ljudi i morskih spužvi [23].

Također kao i kod korištene bakterije *Pseudomonas aeruginosa*, uzorci na hranjivoj podlozi s bakterijom *Bacillus subtilis* izvađeni su iz autoklava nakon 24 sata te provedenim vizualnim pregledom zaključeno kako nije došlo do formiranja inhibicijske zone oko uzoraka premaza kao što je vidljivo na slici 41.



Slika 41. Uzorci epoksidne smole u bakterijskoj suspenziji bakterije *Bacillus subtilis* nakon 24 sata izlaganja

Iz provedenog mikrobiološkog ispitivanja zaključeno je kako se nanočestice aluminija u promatranom razdoblju, odnosno unutar 24 sata, nisu uspjele osloboditi te na taj način formirati zaštitnu zonu odnosno inhibicijsku zonu oko pripremljenih uzoraka premaza. Za uspješnije mikrobiološko ispitivanje, odnosno formiranje zaštitne prevlake, trebalo bi uzorke na hranjivoj podlozi s bakterijskom suspenzijom ostaviti u autoklavu na 37° u dužem vremenskom razdoblju od 30 do 60 dana.

8. ZAKLJUČAK

Korozija uzrokuje velike poteškoće u svim granama industrije svojim djelovanjem stoga je vrlo bitno posvetiti pažnju zaštiti materijala od korozije. U potpunosti spriječiti djelovanje korozije nije moguće, ali je itekako moguće usporiti njeno napredovanje što može biti od iznimne važnosti. Najzastupljenija tehnika zaštite strojarskih konstrukcija od korozija je zaštita primjenom različitih vrsta premaza. Kako nam tržište nudi veliki broj opcija premaza treba obratit pozornost na namjenu konstrukcije koju štitimo i uvjete eksploatacije kako bismo izabrali najoptimalniji. Tržište nudi i sve veći broj dodataka odnosno modifikatora premaza koji mijenjaju svojstva premaza odnosno povećavaju otpornost na koroziju.

U eksperimentalnom dijelu rada provedena su ispitivanja premaza odnosno mjerenje debljine i tvrdoće epoksidnog premaza, elektrokemijska ispitivanja sa i bez dodataka nanočestica aluminijske te mikrobiološko ispitivanje premaza. Elektrokemijska ispitivanja provedena su u više vremenskih intervala.

Nakon provedenih ispitivanja zaključujemo kako su epoksidni premazi dobri premazi za zaštitu sivog lijeva od djelovanja od korozije, a razne modifikacije premaza poput dodatka nanočestica aluminijske doprinose još boljoj otpornosti sivog lijeva. Veliki problem koji utječe na svojstva antikorozivnosti je problem nastanka mjehurića u premazu odnosno prolaska zraka na što treba obratiti veliku pažnju prilikom miješanja i nanošenja premaza jer se na taj način ne dobije ravnomjeran premaz te mu otpornost slijedno tome opada. Optimalna količina nanočestica aluminijske od 1% koja se dodala epoksidnom premazu pokazala je najbolja antikorozivna svojstva. Također, nakon provedenog mikrobiološkog ispitivanja zaključeno je da uzroci premaza s nanočesticama aluminijske nisu pokazale biocidno djelovanje. Za biocidno djelovanje potreban je duži vremenski period od 30 do 60 dana, kako bi se nanočestice aluminijske oslobodile i na taj način formirale zaštitnu prevlaku.

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.

9. LITERATURA

- [1] T. Filetin, F. Kovačićek i J. Indof, *Svojstva i primjena materijala*, Zagreb, 2002.
- [2] F. Unkić i Z. Glavaš, *Lijevanje željeznih legura*, Sisak, 2008.
- [3] I. Juraga, V. Alar i I. Stojanović, *Korozija i zaštita premazima*, Zagreb: FSB, 2014.
- [4] I. Esih i Z. Dugi, *Tehnologija zaštite od korozije*, Zagreb: Školska knjiga, 1990.
- [5] I. Esih, *Osnove površinske zaštite*, Zagreb: FSB, 2003.
- [6] https://hr.wikipedia.org/wiki/Korozija#/media/Datoteka:Rust_screw.jpg, (Pristup: 26.11.2022.).
- [7] I. Juraga, V. Alar i I. Stojanović, *Mehanizmi zaštite od korozije, autorizirana predavanja*, Zagreb: FSB, 2012.
- [8] E. Stupnišek Lisac, *Korozija i zaštita konstrukcije materijala*, Zagreb: FKIT, 2007.
- [9] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović i V. Šimunović, *Korozija i metode zaštite od korozije, predavanja*, Zagreb: FSB, 2011.
- [10] I. Stojanović, *Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitu svojstava vodorazrjedivih premaza, doktorski rad*, Zagreb: FSB, 2010.
- [11] Z. Ahmad, »Coatings,« u *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*, 2006, pp. 382-437.
- [12] S. Cramer i B. Covino, *Corrosion-Fundamentals, testing and protection*, Ohio, SAD: ASM International, 2003.
- [13] M. Bošković i R. Podhorsky, »Tehnička enciklopedija,« Zagreb, 1697., pp. 345-349.
- [14] J. Singh-Beanat i J. Iroh, »Progress in Organic Coatings,« u *Characterization od corrosion resistant clay/epoxy ester composite coatings and thin films*, 2012, pp. 173-180.
- [15] https://bs.wikipedia.org/wiki/Bisfenol_A, (pristup: 17.11.2022.).
- [16] https://en.m.wikipedia.org/wiki/File:Bisphenol_F.svg, (Pristup: 17.11.2022.).
- [17] https://www.researchgate.net/figure/Scheme-1-a-Ortho-cresol-formaldehyde-novalac-resin-and-b-ortho-cresol-formaldehyde_fig1_265347045, (Pristup: 17.11.2022.).

- [18] P. Schweitzer, *Paint and coatings: Applications and Corrosion Resistance*, 2006.
- [19] <https://sh.wikipedia.org/wiki/Biocid>, (Pristup: 17.11.2022.).
- [20] L. Yongchun, L. Fu-Chun, N. Ming, Z. Shuyan, L. Jiedong i H. En-Hou, *Effects of combined surface treatments of aluminium nanoparticle on its corrosion resistance before and after inclusion into an epoxy coating*, 2016.
- [21] M. Samardžija, V. Alar, I. Stojanović i V. Špada, *Corrosion Behaviour of an Epoxy Resin Reinforced with Aluminium Nanoparticles*, Zagreb, 2022.
- [22] B. Lin, H. Sisingaowa i H. Wuliji, *Analysis of a Mixture Solution Using Silver NP Based Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*, 2021.
- [23] R. Manjumeena, R. Venkatesan, D. Duraibabu, J. Sudha, N. Rajednran i P. Kalaichelvan, *Green Nanosilver as Reinforced Eco-Friendly Additive to Epoxy Coating for Augmented Anticorrosive and Antimicrobial Behavior*, Springer Science, Business Media Dordrecht, 2015.
- [24] <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3296>, (Pristup: 17.11.2022.).
- [25] K. Donaldson i C. A. Poland, »Respiratory system,« u *Adverse Effects of Engineered nanomaterials*, SAD, 2012, pp. 121-137.
- [26] A. Jukić, *Osnove elektrokemijske impedancijske spektroskopije, predavanje*, Zagreb: FKIT, 2001.
- [27] <http://www.msd-prirucnici.placebo.hr/msd-prirucnik/infektologija/gram-negativni-bacili/pseudomonasne-i-srodne-infekcije>, (Pristup: 18.11.2022.).