

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Tomislav Levanić

Zagreb, 2009.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor

Doc. dr. sc. Vesna Alar

Tomislav Levanić

Zagreb, 2009.

SAŽETAK

Diplomski rad sastoji se od teorijskog dijela u kojemu se obrađuju metode zaštite od korozije koje se danas koriste u zaštiti strojarskih konstrukcija i postrojenja, te eksperimentalnog dijela u kojemu se kroz niz laboratorijskih ispitivanja uspoređuje ponašanje premaza sa smanjenim sadržajem organskih otapala i vodorazrjedivog premaza.

Teorijski dio prikazuje metode zaštite od korozije, opširnije prikazuje metodu zaštite primjenom premaza sa osvrtom na prednosti i nedostatke te metode, trendove razvoja i primjenu. Posebno poglavlje obrađuje razvoj suvremenih vodorazrjedivih premaza, prednosti i nedostatke, te budućnost zaštite čeličnih konstrukcija tom vrstom premaza.

U eksperimentalnom dijelu ispituju se svojstva i ponašanje premaza na čeličnim i aluminijskim uzorcima kroz niz ubrzanih ispitivanja (slana komora, vlažna komora, UV komora, uranjanje, terenska ispitivanja u morskoj atmosferi, mjerenje tvrdoće i adhezije).

Nanošenje premaza odvijalo se u poduzeću Ziegler d.o.o., dok su sva laboratorijska ispitivanja obavljena na Katedri za zaštitu materijala.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. KLASIFIKACIJA KOROZIJSKIH PROCESA	2
2.1. Mehanizmi korozivnih procesa	2
2.1.1. Kemijska korozija	2
2.1.2. Elektrokemijska korozija	3
2.2. Geometrijska klasifikacija korozije	3
2.2.1. Opća korozija	3
2.2.2. Lokalna korozija	3
2.2.2.1. Rupičasta korozija	4
2.2.2.2. Potpovršinska korozija	4
2.2.2.3. Kontaktna korozija	4
2.2.2.4. Napetostna korozija	5
2.2.2.5. Interkristalna korozija	5
2.2.3. Selektivna korozija	5
3. ZAŠTITA STROJARSKIH KONSTRUKCIJA OD KOROZIJE	6
3.1. Elektrokemijske metode zaštite	6
3.1.1. Katodna zaštita	6
3.1.2. Anodna zaštita	9
3.2. Zaštita od korozije obradom korozivne sredine	10
3.3. Zaštita oblikovanjem i konstrukcijskim mjerama	13
3.4. Zaštita odabirom korozivno postojanih materijala	16
3.5. Zaštita prevlakama	18
4. ZAŠTITA PREMAZIMA	24
4.1. Komponente premaza	25
4.1.1. Veziva	25
4.1.2. Pigmenti	31
4.1.3. Punila	33
4.1.4. Aditivi	34
4.1.5. Otapala	34
4.2. Tehnologija nanošenja premaza	36
4.2.1. Odmašćivanje	37
4.2.2. Odmašćivanje mlazom vodene pare	39
4.2.3. Ručno mehaničko čišćenje	39
4.2.4. Strojno mehaničko čišćenje	40

4.2.5. Hidrodinamičko čišćenje	41
4.2.6. Čišćenje mlazom abraziva	42
4.2.7. Nanošenje premaznih sredstava	48
4.2.8. Završna obrada (sušenje/otvrdnjavanje premaza)	52
4.2.9. Greške u premazima i njihovi uzroci	53
5. VODORAZRJEDIVI PREMAZI	56
5.1. Uvod	56
5.2. Povijesni pregled razvoja vodorazrjedivih premaza	57
5.3. Vrste vodorazrjedivih premaza	57
5.3.1 Vodene otopine	58
5.3.2 Vodene disperzije	58
5.3.3. Vodene emulzije	58
5.4. Prednosti i nedostaci vodorazrjedivih premaza	59
5.5 Vodorazrjedivi premazi s aspekta zdravlja i sigurnosti	59
5.6. Naputci o skladištenju, upotrebi i nanošenju vodorazrjedivih premaza	61
6. EKSPERIMENTALNI DIO	62
6.1. Priprema uzoraka za ispitivanje s premazom na bazi otapala	62
6.2. Priprema uzoraka za ispitivanje s vodorazrjedivim premazom	63
6.3. Priprema uzoraka za ispitivanje u laboratoriju	64
6.4. Mjerenje debljine premaza	66
6.5. Ispitivanje u vlažnoj komori	69
6.6. Ispitivanje u slanoj komori	73
6.7. Terenska korozijska ispitivanja u morskoj atmosferi	77
6.8. Ispitivanje uranjanjem	78
6.9. Ispitivanje u UV komori	82
6.10. Ispitivanje prionjivosti	84
6.11. Ispitivanje tvrdoće premaza	89
6.12. Elektrokemijska ispitivanja	90
6.13. Analiza rezultata eksperimentalnog dijela	96
7. ZAKLJUČAK	98
8. LITERATURA	99

POPIS SLIKA

Slika 1. Principi katodne zaštite [5]	6
Slika 2. Primjeri istrošenih anoda [6]	8
Slika 3. Primjeri katodne zaštite primjenom protektora [6]	9
Slika 4. Mehanizam djelovanja hlapivih inhibitora [6]	12
Slika 5. Katodna prevlaka nikla na čeliku [10]	19
Slika 6. Anodna prevlaka cinka na željezu [10]	19
Slika 7. Skica postupka galvanizacije (niklanja) [10]	21
Slika 8. Kade u cinčaonicama [6]	22
Slika 9. Podjela veziva prema načinu sušenja [1]	25
Slika 10. Priprema površine vodenim mlazom [6]	42
Slika 11. Skica opreme za pjeskarenje – "blasting" [21]	42
Slika 12. Radnik u skafanderu za pjeskarenje [22]	43
Slika 13. Stupnjevi stanja površine prije čišćenja [20]	45
Slika 14. Foto prikaz stupnjeva pripreme površine po HRN ISO 8501-1 [20]	47
Slika 15. Uređaji za prskanje komprimiranim zrakom [22]	49
Slika 16. Uređaji za bezračno prskanje [22]	50
Slika 17. Detalji pripreme površine prije nanošenja premaza [29]	62
Slika 18. Nanošenje premaza na bazi otapala [29]	62
Slika 19. Nanošenje vodorazrjedivog temelja [29]	63
Slika 20. Nanošenje završnog vodorazrjedivog sloja [29]	64
Slika 21. Razvrstani uzorci i pripremljeni za ispitivanja [29]	65
Slika 22. Mjerenje debljine prevlake [29]	66
Slika 23. Debljine premaza na bazi otapala na aluminijskim uzorcima	66
Slika 24. Debljine premaza na bazi otapala na pocinčanim čeličnim uzorcima	67
Slika 25. Debljine vodorazrjedivih premaza na aluminijskim uzorcima	67
Slika 26. Debljine vodorazrjedivih premaza na pocinčanim čeličnim uzorcima	67
Slika 27. Vlažna komora [29]	69
Slika 28. Stanje uzoraka prije i tijekom ispitivanja u vlažnoj komori [29]	70
Slika 29. Slana komora [29]	73
Slika 30. Stanje uzoraka prije i tijekom ispitivanja u slanoj komori [29]	74
Slika 31. Stanje uzoraka na kraju ispitivanja u slanoj komori	76

Slika 32. Okvir za uzorke korišten kod terenskog ispitivanja [29]	77
Slika 33. Položaj ispitnih uzoraka kod ispitivanja [29]	77
Slika 34. Položaji uzoraka tijekom ispitivanja uranjanjem [29]	79
Slika 35. Izgled uzoraka prije ispitivanja uranjanjem [29]	79
Slika 36. Stanje uzoraka tijekom ispitivanja uranjanjem [29]	80
Slika 37. Komora za UV ispitivanje [29]	83
Slika 38. Stanje uzoraka prije i tijekom ispitivanja u UV komori [29]	83
Slika 39. Postupak ispitivanja prianjanja [29]	85
Slika 40. Stanje uzoraka nakon ispitivanja prionjivosti [29]	86
Slika 41. Postupak mjerenja tvrdoće [29]	89
Slika 42. Izgled uzoraka nakon ispitivanja tvrdoće [29]	90
Slika 43. Oprema za elektrokemijsko ispitivanje [29]	91
Slika 44. Ispitna ćelija [29]	91
Slika 45. Dijagram $E_{kor} - t$ za aluminijske uzorke	92
Slika 46. Dijagram $E_{kor} - t$ za pocinčane čelične uzorke	93
Slika 47. Dijagram $E_{kor} - t$ za aluminijske uzorke koji su bili 7 dana u 3,5% NaCl	94
Slika 48. Dijagram $E_{kor} - t$ za pocinčane čelične uzorke koji su bili 7 dana u 3,5% NaCl	94

POPIS TABLICA

Tablica 1: Ocjene otpornosti na koroziju nekih nezaštićenih materijala [9]	17
Tablica 2: Korozijsko ponašanje nekih metala i legura [9]	18
Tablica 3: Priprema površine i čišćenje čelika i ostalih tvrdih materijala mlazom vode pod visokim i vrlo visokim pritiskom prije bojanja [20]	41
Tablica 4: Stupnjevi pripreme površine mlazom abraziva [20]	46
Tablica 5: Sadržaj otapala kod različitih tipova premaza [25]	56
Tablica 6: Trend u industriji premaza u Evropskoj uniji [25]	57
Tablica 7: Maksimalni sadržaj hlapivih organskih otapala (VOC) za boje i lakove [28]	60
Tablica 8: Maksimalni sadržaj VOC-a za proizvode za auto reparaturu [28]	61
Tablica 9: Plan ispitivanja	65
Tablica 10: Debljine premaza na bazi otapala po uzorcima	68
Tablica 11. Debljine vodorazrjeđivih premaza po uzorcima	68
Tablica 12: Razvrstavanje rezultata testa prionjivosti [19]	85
Tablica 13. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja	92

POPIS PRILOGA

Prilog 1 – "Glasurit" premazni sustav sa smanjenim sadržajem otapala

Prilog 2 – "BASF" vodorazrjeđivi premazni sustav

Prilog 3 – Statistički podaci vezani za debljinu prevlake

Prilog 4 – Vremenski uvjeti tijekom perioda ispitivanja

POPIS OZNAKA I KRATICA

HOS – hlapivi organski spoj

VOC – (engl. Volatile Organic Coumpounds) – hlapivi organski spojevi

VRP – vodorazrjedivi premaz

VP – vodotopivi i vodorazrjedivi premazi

OP – boja na bazi otapala

ASTM – (engl. American Society for Testing and Materials)

VCI – (engl. Volatile corrosion inhibitor) – hlapivi inhibitor korozije

WJ – (engl. Water jetting) – vodeno pjeskarenje

HPWI – (engl. High pressure water jetting) – vodeno pjeskarenje pod visokim pritiskom

UPWI – (engl. Ultra pressure water jetting) – vodeno pjeskarenje pod ultra visokim pritiskom

SC – (engl. Surface Clining) – čišćenje površine

PUR – poliuretan

2-K – dvokomponentni

2-K PUR – dvokomponentni poliuretan

PVC – poli-vinil-klorid

E_{kor} – korozijski potencijal

ΔE_{kor} – promjena korozijskog potencijala

IZJAVA

Izjavljujem da sam diplomski rad na temu "**Zaštita konstrukcija od korozije primjenom premaza**" izradio samostalno uz potrebne konzultacije, savjete, uporabu navedene literature i uređaja za ispitivanje.

Tomislav Levanić

ZAHVALA

Zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima na podršci i razumijevanju iskazanom tijekom mog dugogodišnjeg studiranja.

Zahvaljujem se svojoj mentorici doc. dr. sc. Vesni Alar, prof. dr. sc. Ivanu Juragi, dipl. ing. Ivanu Stojanoviću i svim djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala na savjetima i velikoj pomoći tijekom izrade ovog diplomskog rada.

1.UVOD

Korozijski procesi, s kojima se svakodnevno susrećemo i koji predstavljaju pretvaranje velikog broja korisnih metala u nekorisne spojeve, pa i štetne korozijske produkte, u suštini su spontani procesi između metala i komponenata okoline pri čemu metali prelaze u termodinamički stabilnije stanje.

Čelik je materijal koji se najviše upotrebljava kod izrade raznih konstrukcija, pa je njegovo korozijsko ponašanje i antikorozivnu zaštitu potrebno dobro poznavati. Korozija smanjuje uporabnu vrijednost čelika, skraćuje vijek trajanja konstrukcija, poskupljuje njihovo održavanje, uzrokuje gubitke u proizvodnji, zastoje u radu, havarije, nesreće i dr. Ekonomsko značenje korozije čelika je veliko i ono raste s industrijalizacijom privrede. Stvarnu štetu nastalu zbog korozije na čeličnim konstrukcijama je teško izračunati jer osim direktnih šteta uključuje i indirektne koje su goleme.

Da bi došlo do pojave korozije ili procesa oštećivanja čelične konstrukcije, mora u promatranom sustavu postojati kemijska, mehanička, biološka ili neka druga pokretačka sila. Ona je uzrok štetne pojave ili procesa, a njezinu djelovanju se opiru fizikalni i kemijski otpori. Korištenjem raznih tehnologija antikorozivne zaštite, upravo se ti otpori povećavaju i usporavaju tijek korozijskih procesa.

Iz navedenog proizlazi veliki značaj pravovremene i kvalitetne zaštite od korozije, a istraživanja pokazuju da se četvrtina šteta od korozije može spriječiti primjenom suvremenih tehnologija zaštite.

Najzastupljenija metoda zaštite čeličnih konstrukcija od korozije je primjenom premaza. Tehnologija zaštite primjenom premaza vrlo je zahtjevna i značajan je čimbenik u osiguranju kvalitete konstrukcija u cijelosti. Današnji trend su vodotopivi i vodorazrjeđivi premazi, premazi s visokom suhom tvari, praškasti premazi, te premazi koji otvrdnjavaju zračenjem [1]. Njihov razvoj i sve veća primjena posebno su intenzivirani zbog zakonskih odredbi koje ograničavaju emisiju hlapivih organskih otapala.

2. KLASIFIKACIJA KOROZIJSKIH PROCESA

Korozijski procesi se mogu podijeliti prema mehanizmu procesa korozije i s obzirom na pojavni oblik korozije. Korozija se javlja i kod metalnih i kod nemetalnih konstrukcijskih materijala, pa se koristi i podjela na koroziju metala i koroziju nemetala. Kako su u današnjoj industriji strojarskih konstrukcija metali osnovni materijali, potrebno je naročitu pažnju posvetiti korozijskom ponašanju upravo njih. Prema mehanizmu procesa korozije metala, razlikujemo kemijsku i elektrokemijsku koroziju. S obzirom na pojavni oblik korozija može biti opća, lokalna, selektivna i interkristalna.

Korozija nemetala u svim medijima redovito je srodna koroziji metala u neelektrolitima jer nemetali, uglavnom, nisu električni vodiči pa ne mogu izravnom elektrokemijskom reakcijom prijeći u ione.

2.1. Mehanizmi korozijskih procesa

2.1.1. Kemijska korozija

Kemijska korozija metala zbiva se u neelektrolitima, tj. u medijima koji ne provode električnu struju, pri čemu nastaju spojevi metala s nemetalnim elementima (najčešće oksidi i sulfidi). Najvažniji neelektroliti koji u praksi izazivaju kemijsku koroziju metala svakako su vrući plinovi i organske tekućine.

Kemijska korozija metala sastoji se u reakciji atoma metala iz kristalne rešetke s molekulama nekog elementa ili spoja iz okoline, pri čemu izravno nastaju molekule spoja koji je korozijski produkt.

Kemijska korozija u vrućim plinovima (plinska korozija) teče samo uz uvjet da su ti plinovi suhi, tj. da zbog visoke temperature na metalu ne mogu nastati ni tekuća voda ni vodena otopina, bilo kondenzacijom bilo adsorpcijom, jer čim dođe do jedne od tih pojava, odvija se elektrokemijska korozija. Plinska korozija najčešće teče u vrućem zraku i u sagorijevanim plinovima. Do nje može doći kod vruće obrade metala, u pirometalurškim i termoenergetskim postrojenjima, u industrijskim pećima, u motorima s unutarnjim izgaranjem i sl.

Organske tekućine mogu izazvati kemijsku koroziju samo ako su bezvodne jer inače dolazi do elektrokemijske korozije. Najvažnije su bezvodne tekućine nafta i njezini derivati, otapala za odmašćivanje i razrjeđivanje lakova i boja, te otopine neioniziranih tvari u takvim tekućinama. Ova vrsta korozije u tehnici najčešće nastaje djelovanjem maziva na dijelove strojeva [1].

2.1.2 Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija metala zbiva se u elektrolitima, tj. u medijima s ionskom vodljivošću. To je redoks proces pri kojemu dolazi do oksidacije atoma metala kao reducensa (donora elektrona) u slobodni kation uz istodobnu redukciju nekog oksidansa, tzv. depolarizatora (akceptora elektrona). Elektrokemijska korozija se odvija u prirodnoj i tehničkoj vodi, u vodenim otopinama kiselina, lužina, soli i drugih tvari, u vlažnom tlu, u sokovima biološkog porijekla, u talinama soli, oksida i hidrokoksida te u atmosferi. Atmosferska se korozija zbiva uz oborine, odnosno u vodenom adsorbatu ili kondenzatu koji zbog vlažnosti zraka nastaju na površini metala i imaju karakter elektrolita.

Elektrokemijska je korozija vrlo raširena jer je velik broj metalnih konstrukcija i postrojenja izložen vodi ili otopinama, vlažnom tlu ili vlažnoj atmosferi. Posebno dobri uvjeti za razvoj ovih procesa postoje u energetskim i metalurškim postrojenjima te u kemijskoj, prehrambenoj, tekstilnoj i metaloprerađivačkoj industriji [1].

2.2. Geometrijska klasifikacija korozije

Prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja, korozija se dijeli na opću, lokalnu, selektivnu i interkristalnu [1].

2.2.1. Opća korozija

Opća korozija zahvaća čitavu površinu materijala, a može biti ravnomjerna ili neravnomjerna. Ravnomjerna opća korozija tehnički je najmanje opasna jer se proces može lako pratiti i predvidjeti kada treba određeni dio popraviti ili ga zamijeniti s novim. Neravnomjerna opća korozija je puno opasnija. Do opće korozije dolazi kada je čitava površina materijala izložena agresivnoj sredini pod približno jednakim uvjetima s obzirom na unutrašnje i vanjske faktore korozije.

Pri odabiru materijala otpornih na opću koroziju, treba uzeti u obzir okolinu u kojoj će se pojedini metal nalaziti te njegovu podložnost općoj koroziji u predviđenim uvjetima. Ovaj oblik korozije kontrolira se korištenjem organskih ili metalnih prevlaka [1].

2.2.2. Lokalna korozija

Lokalna korozija napada samo neke dijelove izložene površine, te je ujedno i najrašireniji pojavni oblik korozije. Lokalna korozija se može podijeliti na pjegastu, rupičastu, potpovršinsku i kontaktnu. Pjegasta korozija ograničena je na pojedine veće dijelove površine [1, 3].

2.2.2.1 Rupičasta korozija

Rupičasta korozija je usko lokalizirani oblik korozije koji se događa kada medij koji uzrokuje koroziju napada materijal i uzrokuje nastajanje malih rupa. To se obično događa na mjestima gdje je zaštitna prevlaka probijena uslijed mehaničkog oštećenja ili kemijske degradacije. Rupičasta korozija je jedan od najopasnijih oblika korozije jer ju je vrlo teško predvidjeti i spriječiti, te relativno teško otkriti, događa se vrlo brzo te prodire u metal bez da uzrokuje vidljivi gubitak mase. Često može doći do iznenadnih havarija mada je gubitak materijala neznatan. To se obično događa na konstrukcijama koje su mehanički opterećene.

Rupičastu koroziju je teško mjeriti i predvidjeti jer se pojavljuje u obliku mnogih rupica sa različitim dubinama i promjerima, koje se ne pojavljuju pod određenim specifičnim uvjetima.

Nehrđajući čelici su najpodložniji rupičastoj koroziji među metalima i legurama. Rupice se na nehrđajućem čeliku pojavljuju u morskoj vodi, te u okolišu koji sadrži visoke koncentracije otopina klora i broma. Poliranjem površine nehrđajućeg čelika može se povećati otpornost rupičastoj koroziji. Također dobar učinak na otpornost rupičastoj koroziji postiže se legiranjem sa Cr, Mo i Ni. Ispravan odabir materijala je iznimno važan u prevenciji pojave rupičaste korozije. Jedan od načina provjere odabranog materijala je i testiranje, odnosno izlaganje materijala okolini. Također je moguće postići smanjenje sklonosti rupičastoj koroziji, smanjenjem agresivnosti korozijskog okoliša [1, 3].

2.2.2.2 Potpovršinska korozija

Potpovršinska korozija se pojavljuje kada se žarišta rupičaste korozije šire u dubini materijala te ga raslojavaju. Najraširenija je u valjanim metalima u dodiru s morskom vodom i s kiselinama. Na površini materijala pri tome često nastaju mjehuri jer se u njegovoj unutrašnjosti gomilaju čvrsti korozijski produkti kojima je volumen veći od volumena uništenoga materijala.

2.2.2.3. Kontaktna korozija

Kontaktnu koroziju možemo podijeliti na galvansku kontaktnu koroziju koja se javlja pri dodiru dvaju različitih metala te na pukotinsku kontaktnu koroziju pri dodiru dvaju dijelova od istoga metala ili metala i nemetala.

Galvanska korozija se javlja kada su dva metala sa različitim električnim potencijalima električno povezani, bilo fizičkim kontaktom ili kroz medij koji provodi elektricitet. Sustav koji zadovoljava navedene uvjete formirat će elektrokemijsku ćeliju koja će provoditi elektricitet. Inducirana električna energija tada odvlači elektrone od jednog metala, koji se ponaša kao anoda, suprotan metal, katoda, prima elektrone. Galvanska korozija je najveća u blizini površine gdje su dva metala u kontaktu. Smanjenje sklonosti galvanskoj koroziji postiže se odabirom materijala

koji imaju relativno bliske korozijske potencijale, izolacijom kontakta različitih metala, izolacijom anodnog metala od korozivnog okoliša [2].

Korozija u procijepu slična je rupičastoj koroziji. Smanjenje sklonosti koroziji u procijepu postiže se izbjegavanjem uskih procijepa pri konstruiranju, izbjegavanje naslaga, katodnom zaštitom, izbjegavanjem stagnacije medija, omogućavanjem drenaže.

2.2.2.4. Napetosna korozija

Napetosna korozija nastupa kada je dio istovremeno izložen djelovanju agresivnog medija i vlačnog naprezanja. Ovaj tip korozije nastupit će najčešće na hladno deformiranim lokalitetima, jer tamo zaostaju napetosti. To su npr. hladno deformirana koljena cjevovoda. Također nastaje u okolini zavarenih mjesta gdje su povišena zaostala naprezanja. Napukline napreduju okomito na smjer vlačnog opterećenja, a šire se interkristalno ili transkristalno, a ne po granicama zrna.

Smanjenje sklonosti napetosnoj koroziji postiže se sniženjem vlačnog naprezanja toplinskom obradom, konstrukcijskim izmjenama, obradom mlazom sačme i sl. Također korištenjem inhibitora, katodne zaštite, zamjenom metala ili deaktivacijom medija [2, 3].

2.2.2.5. Interkristalna korozija

Interkristalna korozija razara materijal na granicama zrna šireći se na taj način u dubinu. Ta vrsta korozije uglavnom se pojavljuje na legurama. Interkristalna korozija je najopasniji oblik korozije jer može dugo ostati neprimjećena a naglo smanjuje čvrstoću i žilavost materijala. Konačna je posljedica interkristalne korozije lom ili čak raspad materijala u zrna. Najčešće zahvaća nehrđajuće čelike, legure na bazi nikla i aluminijska [1, 2].

2.2.3. Selektivna korozija

Selektivna korozija je rijedak oblik korozije pri kojoj je napadnut jedan element metalne legure, te nastaje promijenjena struktura. Najčešći oblik selektivne korozije je decinkacija, kada je cink izvučen iz mjedenih legura ili bilo koje druge legure koja sadrži značajan sadržaj cinka. Kod tako novonastalih struktura nije došlo do značajne promjene dimenzija ali je legura oslabljena, porozna i krhka. Selektivna korozija je opasan oblik korozije jer pretvara čvrst i duktilan metal u slab i krhak te podložan lomu. Kako nema velikih promjena u dimenzijama, selektivna korozija može proći neopaženo te izazvati iznenadnu havariju [2, 3].

3. ZAŠTITA STROJARSKIH KONSTRUKCIJA OD KOROZIJE

Strojarske konstrukcije mogu se zaštititi od procesa korozije različitim metodama. Najčešći načini zaštite su:

- elektrokemijske metode zaštite,
- zaštita od korozije obradom korozivne sredine,
- oblikovanjem i konstrukcijskim mjerama,
- zaštita odabirom korozijski postojanih materijala,
- zaštita prevlakama.

3.1. Elektrokemijske metode zaštite

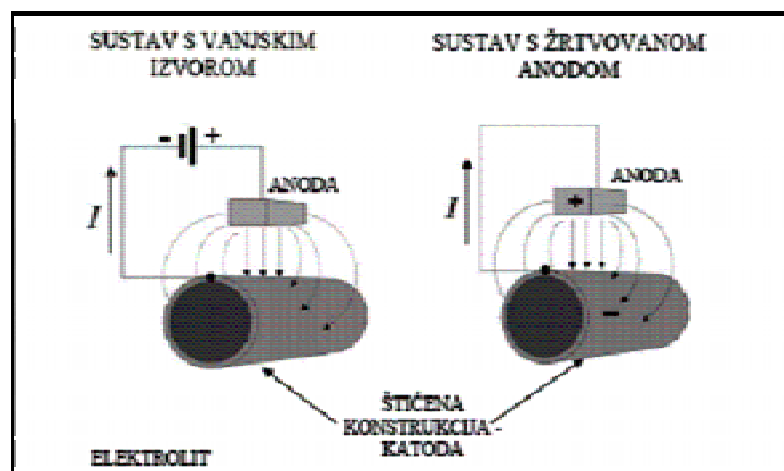
Metode se temelje na tome da se metal održava ili u pasivnom stanju (u području potencijala pasivacije) ili u imunom stanju (pri potencijalima nižim od stacionarnih) kada ne korodira. Elektrokemijske metode zaštite se upotrebljavaju kao antikorozivna zaštita čeličnih konstrukcija prvenstveno u konstrukcijama koje su ukopane i uronjene (cjevovodi, brodovi, lučka postrojenja, rezervoari, kondenzatori, izmjenjivači topline i dr.).

Ovisno o načinu polarizacije elektrokemijska zaštita može biti katodna i anodna.

3.1.1. Katodna zaštita

Katodna zaštita je jedna od najznačajnijih metoda zaštite od korozije u elektrolitima. Temelji se na usporavanju korozije katodnom polarizacijom metala tj. pomakom elektrokemijskog potencijala metala u negativnom smjeru. U praksi se upotrebljavaju dva načina katodne zaštite [4]:

- Katodna zaštita u kojoj je zaštićeni predmet katodno polariziran djelovanjem vanjskog izvora istosmjerne struje.
- Katodna zaštita u kojoj se katodna polarizacija ostvaruje kontaktom zaštićenog metala s neplemenitijim metalom – žrtvovanom anodom (protektorom).



Slika 1. Principi katodne zaštite [5]

Između dva navedena postupka katodne zaštite nema bitne teorijske razlike jer se oba temelje na istim elektrokemijskim temeljima. Uspostavljanjem *sustava katodne zaštite sa vanjskim izvorom*, metal se spaja na negativni pol izvora istosmjerne struje, tako da se na granici faza konstrukcije i elektrolita, uspostavlja razlika potencijala (elektrodni potencijal), pri kojoj se na cijeloj površini konstrukcije odvija katodna reakcija, dok se anodna reakcija odvija na protuelektrodi – anodi. Anode za ovaj sustav zaštite mogu biti topljive i netopljive. Topljive su najčešće od konstrukcijskog ugljičnog čelika, a netopljive se izrađuju od ferosilicija, grafitu, ugljena magnetita, nikla, olova, platiniranog titana itd. Potpuno su netopljive samo platinirane, dok se ostale, ipak, polako troše. Prednost čeličnih anoda je jeftinoća, a nedostatak topljivost, dok su grafitne i ugljene anode trajnije, ali lako lomljive. Grafitne se radi svoje lomljivost impregniraju lanenim uljem. Za zaštitu podzemnih konstrukcija s vanjskim izvorom struje, anode se redovito ukopavaju u ležišta punjena krupicom od koksa, ugljena ili grafitu koja je dovoljno vodljiva da i sama sudjeluje u prijenosu struje na tlo, čime bitno smanjuje potrošak anoda. Anode mogu biti ukopane i više od 500 m daleko od zaštićene konstrukcije. Kod ukopavanja anoda u gradovima i u tvorničkim krugovima sa mnogo podzemnih instalacija postoji opasnost da dio zaštitne struje iz vanjskog izvora kao lutajuća struja izazove koroziju obližnje nezaštićene metalne konstrukcije (tzv. interferencija). Zato se često izvodi zajednička katodna zaštita dviju ili triju bliskih instalacija (npr. plinovoda i vodovoda). Vijek trajanja anoda trebao bi biti najmanje 10 do 20 godina.

Kriteriji katodne zaštite su zaštitni potencijal i zaštitna gustoća struje. Njihove se vrijednosti za različite uvjete eksploatacije znatno razlikuju. Stacionarni potencijal čelika u prirodnoj sredini je u prosjeku oko $-0,55$ V, a 1928 g. utvrđena je vrijednost potencijala od $-0,85$ V kao kriterij za potpunu katodnu zaštitu [4]. Zaštitni potencijal čelika je negativniji ($-0,95$ V) samo u anaerobnim sredinama, u kojima bakterije reduciraju sulfate u sulfite. Ove se vrijednosti dostižu određenim gustoćama struja koje se kreću od $20-40$ mA·m⁻² za ugljični čelik. Potrebne gustoće struja vrlo jako padaju prevlačenjem čeličnih konstrukcija izolacijskim prevlakama (za ugljični čelik ispod $0,3$ mA·m⁻²), pa se zato katodna zaštita vrlo često kombinira s nanošenjem takvih prevlaka, što smanjuje veliki potrošak energije koji bi postojao kod katodne zaštite bez prevlake. Kao izvori narinute struje služe ispravljači od 10-20 V koji omogućuju finu regulaciju zaštite. To se lako provodi i automatski pomoću potenciostata [4].

Budući da je zaštitni potencijal kriterij katodne zaštite, treba povremeno mjeriti potencijal između konstrukcije i referentne Cu/CuSO₄ elektrode na tlu. Iz pada potencijala konstrukcija/tlo procjenjuje se stupanj zaštite, a samo mjerenje tijekom primjene katodne zaštite je dosta složeno.

Kod *sustava katodne zaštite žrtvovanom anodom (protektorom)*, konstrukcija se spaja sa elektrodom od materijala koji je elektronegativniji nego što je materijal konstrukcije. Žrtvovana se anoda nakon spajanja počinje otapati, a na konstrukciji se uspostavlja elektrodni potencijal pri kojem se odvija katodna reakcija – površina konstrukcije postaje katoda. Prilikom rada ovakvog sustava, anode se troše te ih je potrebno povremeno mijenjati (slika 2.).



Slika 2. Primjeri istrošenih anoda [6]

Za zaštitu čeličnih konstrukcija rabe se protektori od cinka, magnezija, aluminija i njihovih legura. Tehnički se cink lako pasivira korozivskim produktima, što bitno smanjuje zaštitnu struju. Zato se kao protektor rabi rafinirani cink ili njegove legure s malo aluminija ili magnezija. Magnezij se previše troši vlastitom korozijom, pa je povoljnije koristiti se protektorima od magnezijevih legura (npr. sa 6 % aluminija i 3 % cinka). Aluminij je presklon pasivaciji tako da su protektori obično njegove legure aktivirane dodatkom Zn, Cd, Sn, IN, Hg itd. One su (slično cinku) primjenjive za zaštitu čelika samo u vrlo vodljivim sredinama. Protektori se postavljaju pojedinačno ili u grupama i to zbog smanjenja otpora što bliže objektu koji štite. U vodenom mediju postavljaju se direktno na konstrukciju koju štite (zavarivanjem, lemljenjem ili pomoću zavrtnja), a u tlu na udaljenosti od 3-4 m od objekta i na dubini 2-4 m. Protektori se smještaju u ležišta punjena vrlo vodljivim smjesama fine gline, vode i sadre, eventualno uz dodatak Na_2SO_4 , MgSO_4 , i NaCl [4].

Prednosti ove metode su [4]:

- neovisnost o izvoru struje,
- jednostavnost ugradnje,
- ne prečesto kontroliranje,
- neznatni utjecaj na susjedne konstrukcije.

Nedostaci metode su [4]:

- nepovratni gubitak materijala anode i potreba za povremenim mijenjanjem
- zagađivanje okoliša od strane produkata korozije anoda,
- neprimjenjivost u sredinama sa većim otporom,
- relativno male zaštitne struje.

Protektorima se uspješno štite cjevovodi (vanjske strane), ukopani rezervoari, i cisterne za gorivo, rashladni uređaji, tankovi za naftu s morskom vodom kao balastom, bušotinske cijevi na naftnim poljima, podvodni dijelovi broda, podvodni stupovi, lučki uređaji itd.



Slika 3. Primjeri katodne zaštite primjenom protektora [6]

U praksi nema oštre granice područja primjene zaštite vanjskim izvorom struje i zaštite protektorima. Najčešće se izbor postupka zaštite razmatra pojedinačno za svaki slučaj zaštite, uzimajući u obzir ekonomske čimbenike, tehničke mogućnosti, te temeljne prednosti i nedostatke oba postupka. Općenito, postupak zaštite vanjskim izvorom struje ima veće mogućnosti pa time i širu primjenu.

3.1.2. Anodna zaštita

Anodna zaštita temelji se na usporavanju korozije anodnom polarizacijom metala tj. pomakom elektrokemijskog potencijala metala u pozitivnom smjeru. U praksi se upotrebljavaju dva načina anodne zaštite [4]:

- izvorom istosmjerne struje (spajanjem sa pozitivnim polom istosmjerne struje),
- protektorom (spajanjem sa elektropozitivnijim metalom)

Kod anodne zaštite *izvorom istosmjerne struje* korozija čelika se smanjuje održavanjem u području pasiviranja. Anodna zaštita djeluje upravo u tom ograničenom području potencijala, pa je pri izvedbi najznačajnije određivanje područja potencijala u kojem se metal nalazi u pasivnom stanju. Kod ugljičnog čelika mora se u prvom stadiju anodne zaštite pasivirati sa većom gustoćom struje (reda veličine A/m^2), što se obavlja najčešće tijekom 15-60 min pomoću posebnog ispravljača, generatora ili akumulatorske baterije, a zatim se prelazi na normalni režim anodne zaštite, pri kojem je gustoća struje daleko manja nego pri katodnoj zaštiti [4].

Zaštita metala protektorom postiže se spajanjem s metalom čiji je potencijal pozitivniji od potencijala metala koji se zaštićuje. Elektropozitivniji metal naziva se katodnim protektorom. Zaštita metala primjenom katodnog protektora može se ostvariti ukoliko je korozijski potencijal protektora pozitivniji od potencijala pasiviranja metala. Za čelik se mogu kao katodni protektori koristiti plemeniti metali (platina, paladij, srebro, bakar) ili grafit. Za anodnu zaštitu nije dovoljno spajanjem s katodnim protektorom učiniti korozijski potencijal pozitivnijim, nego je neophodno pomaknuti korozijski potencijal metala u područje pasivnog stanja.

Prije izvođenja anodne zaštite potrebno je laboratorijski odrediti gustoću struje pasiviranja i područje pasiviranja u ovisnosti o uvjetima korozijske sredine (pH, temperatura, sastav i koncentracija, brzina strujanja elektrolita itd.).

Dobre karakteristike anodne zaštite su potrebna mala gustoća struje ($15-100 \text{ mA/m}^2$) i smanjenje brzine korozije čak i do 100 000 puta, no zbog svojih ograničenja s obzirom na sklonost metala pasivaciji i skupe instalacije (potenciostat) ne upotrebljava se često [4].

3.2. Zaštita od korozije obradom korozivne sredine

Brzina korozije metalnih konstrukcija u otopinama koje se ne obnavljaju ili se samo povremeno obnavljaju, može se smanjiti obradom korozivne sredine. Ove metode primjenjuju se najviše za zaštitu izmjenjivača topline, parnih kotlova, kondenzatora, kada za dekapiranje, te raznih cisterni namijenjenih za transport raznih agresivnih otopina.

Smanjenje korozivnosti vanjske sredine koja djeluje na metale i legure može se provesti na dva načina [4]:

- uklanjanjem aktivatora korozije iz agresivne sredine i
- uvođenjem inhibitora korozije u agresivnu sredinu.

Aktivatori korozije i sastojci koji povećavaju agresivnost korozivne sredine mogu se ukloniti na više načina [4]:

- neutralizacijom kiselina,
- uklanjanjem kisika iz vode,
- uklanjanjem soli iz vode,
- sniženjem relativne vlažnosti zraka,
- uklanjanjem čvrstih čestica.

Neutralizacija kiselina u vodenim otopinama se obavlja pomoću vapna ili natrijeva hidroksida. S obzirom na ovisnost brzine korozije željeza o pH korozivne sredine, za zaštitu željeza dovoljna je neutralizacija kisele otopine do vrijednosti $\text{pH} = 5$, pri čemu se naglo smanjuje agresivnost korozivne sredine [4].

Uklanjanje kisika odnosno deaeracija vode ili vodenih otopina postiže se toplinskom deaeracijom (zagrijavanjem), desorpcijskim uklanjanjem kisika (propuhivanjem inertnim plinom), kemijskim postupkom (dodavanjem redukcijskih sredstava u vodu ili propuštanjem vode kroz filtre napunjene čeličnim strugotinama) i dr. [4].

Soli prisutne u vodi uklanjaju se ionskim izmjenjivačima.

Uklanjanje vlage iz zraka u malim zatvorenim prostorima provodi se silikagelom (npr. sušenje zraka u instrumentima).

Sniženje relativne vlažnosti okolnog zraka u skladišnim prostorima provodi se povišenjem temperature za 6 – 7 °C od vanjske temperature.

Uklanjanje čvrstih čestica iz vode, zraka ili dima provodi se filtriranjem [4].

Inhibitori su tvari anorganskog ili organskog porijekla koje u vrlo malim koncentracijama smanjuju brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih vrijednosti. Prema mehanizmu djelovanja dijele se na [4]:

- anodne,
- katodne i
- mješovite (anodno-katodne).

Anodni inhibitori sprečavaju ionizaciju metala odnosno na anodnim mjestima stvaraju filmove oksida ili slabo topljivih soli i tako čine barijeru koja izolira temeljni metal. Kod anodnih inhibitora je potrebno osobito voditi računa o njihovoj koncentraciji jer pri određenoj nižoj koncentraciji stimuliraju npr. rupičastu koroziju pa se stoga nazivaju i "opasni" inhibitori. Najvažniji su anodni inhibitori pasivatori, tj. topljive soli oksidativnih aniona, kakvi su kromati, nitriti, molibdati, volframati i vanadati. Zbog otrovnosti nastoje se kromati i nitriti zamijeniti molibdatima. Među anodne inhibitore se ubrajaju i tzv. taložni inhibitori. Među tim se inhibitorima ističe vodeno staklo (Na-silikat) koje na anodama tvori sloj silikagela i metalnog silikata. Premala koncentracija taložnih inhibitora ne može uzrokovati jamičastu koroziju, a primjenjuju se za zaštitu od korozije konstrukcija koje se nalaze u slabo kiselim, neutralnim i slabo lužnatim sredinama.

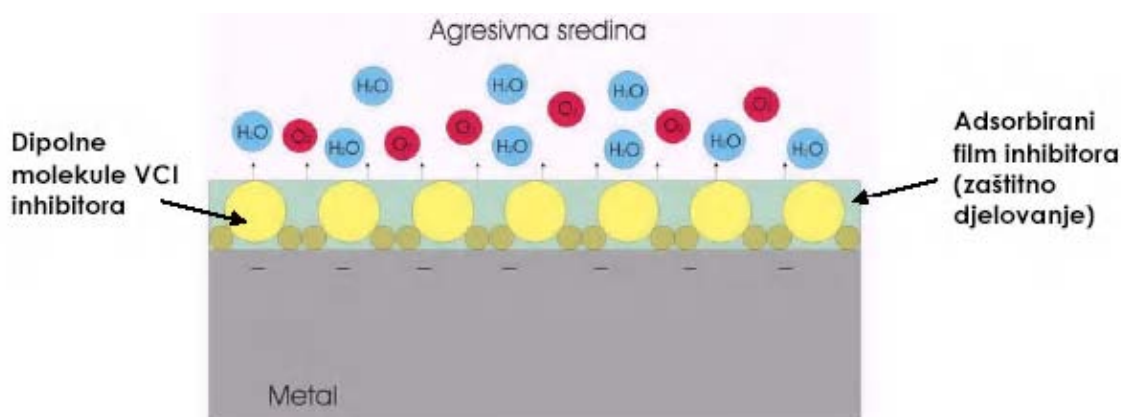
Katodni inhibitori izravno koče katodnu reakciju (redukciju vodika ili kisika) ili djeluju kao taložni inhibitori, tvoreći na lokalnim katodama netopljive produkte. Najvažniji katodni inhibitori su spojevi sa arsenom, bizmutom, antimonom, te kao taložni, silikati i polifosfati.

Mješovite tj. anodno-katodne inhibitore čine organski spojevi koji teže gomilanju na metalnoj površini. Najvažniji su mješoviti inhibitori amini, amidi, sumporni spojevi i fosforni spojevi. Najveći stupnjevi inhibicije postižu se sumpornim i fosfornim spojevima, ali su oni otrovniji od

ostalim, pa ih se treba koristiti sa povećanim oprezom. Potrebno je napomenuti da kao inhibitori služe i prirodne makromolekule koloidnog karaktera (škrob, dekstrin, želatina, tanin i sl.).

Kod inhibitora se vrlo često zajedno primjenjuju dva ili više inhibitora koji povećavaju stupanj inhibicije odnosno djeluju tzv. sinergetski.

Za zaštitu čeličnih konstrukcija prilikom transporta ili skladištenja moguće je koristiti hlapive inhibitore korozije VCI (engl. volatile corrosion inhibitor). Oni se koriste za zaštitu od atmosferske korozije. To su organske tvari u čvrstom stanju koje imaju dovoljno visok tlak para, da bi sublimacijom (izravno isparavanje čvrste faze) učinile nekorozivnim okolni zrak ili neki drugi plin. Koriste se u prahu ili se njihovom alkoholnom otopinom natapaju papiri, odnosno spužvaste tvari (najčešće spužvasti poliplasti). Mehanizam djelovanja im se temelji na tome da isparavaju i putuju prema svim dijelovima metalne površine, te je pokrivaju. Kada para dođe u dodir sa metalnom površinom kondenzira se i tvori tanki monomolekularni film koji putem ionskog djelovanja štiti metal (Slika 4.)



Slika 4. Mehanizam djelovanja hlapivih inhibitora [6]

Predstavnici skupine hlapivih inhibitora su [7]: cikloheksilamonijev karbonat, dicikloheksilamonijev nitrit, cikloheksilamonijev benzoat, heksametileimino benzoat, dietanolamim itd.

Kod strojarskih konstrukcija hlapivi inhibitori mogu se koristiti tijekom skladištenja i transporta različitih profila, a posebno dobivaju na važnosti kao aditivi u premazima za privremenu ili trajnu zaštitu. Također se upotrebljavaju u sredstvima za odmašćivanje i čišćenje, kao i u odstranjivačima korozije i premaza.

Prednosti u primjeni kojima se ističu kod korištenja su [8]:

- Dugotrajna zaštita od korozije i u ekstremnim uvjetima:
 - velika vlažnost,
 - visoke temperature (moguće i do $>500\text{ }^{\circ}\text{C}$),
 - slana atmosfera,

- agresivna atmosfera (SO_2 , H_2S , klor).
- U većini slučajeva nije potrebno uklanjanje sredstava s površine prije sklapanja, instalacije ili primjene.
- Nije potrebna posebna ili dugotrajna priprema površina prije primjene zaštitnog sredstva.
- Djeluju i na nepristupačnim mjestima koja su središta pojave jake korozije.
- Djelotvorni su u sprečavanju galvanske korozije.
- Djelotvorni su u sprečavanju piting korozije.

3.3. Zaštita oblikovanjem i konstrukcijskim mjerama

Pokretanje mnogih korozijskih procesa moguće je ukloniti ili barem usporiti pravilnim oblikovanjem čeličnih konstrukcija, raznim projektnim rješenjima i tehnologijom izrade. Ovim mjerama može se znatno utjecati prvenstveno na koroziju u procjepu, galvansku koroziju, erozijsku i napetosnu koroziju.

Kod konstruiranja je preporučljivo pridržavati se sljedećih smjernica [8]:

- Zavareni spojevi, ako u dobro izvedeni, imaju prvenstvo pred vijčanim spojevima ili zakovičnim kod kojih je česta pojava korozije u procjepu.
- Konstrukciju treba oblikovati tako da se na njoj ne zadržava voda, odnosno treba osigurati otjecanje vode.
- Kod konstrukcije treba birati materijale koji su korozijski što otporniji u predviđenim uvjetima. Materijali za brtvila, pakiranje, toplinsku, električnu i zvučnu izolaciju ne smiju sadržavati agresivne sastojke i ne smiju apsorbirati vodu.
- Rezervoari, spremnici i dr. trebaju se tako konstruirati da se lako prazne i čiste.
- projektnim rješenjima osigurati jednostavno, učinkovito i jeftino održavanje.
- Osigurati da se komponente u sustavu kod kojih se očekuje brža korozija daju lako i jednostavno zamijeniti.
- Izbjegavati mehanička naprezanja zbog smanjenja opasnosti od napetosne korozije.
- Izbjegavati oštre zavoje u cjevovodnim sustavima radi smanjenja opasnosti od erozijske korozije.
- Izbjegavati dodir različitih metala udaljenih u galvanskom nizu radi sprečavanja galvanske korozije.
- Izbjegavati lokalna intenzivna zagrijavanja jer se korozija jako ubrzava porastom temperature
- Izbjegavati kontakt s agresivnim česticama kad god je to moguće.

- Izbjegavati svaku heterogenost (lokalna naprezanja, temperaturne razlike, mjesta gdje se skuplja vlaga i sl.)

Sve navedene konstrukcijske mjere treba koristiti što je moguće više u cilju usporavanja korozijskih procesa i produžavanja vijeka trajanja konstrukcija, te postizanje projektirane korozijske postojanosti.

Korozija u procjepu je pojavni korozijski oblik na koji jako možemo utjecati konstrukcijskim mjerama. Javlja se u blizini pukotina, procjepa, razmaka između površina, ispod naslaga nečistoća, na mjestima gdje se dugo zadržava agresivni medij itd. Može biti inicirana korozijskim medijem u pukotini iako je okolna površina suha. Ako se konstrukcija nalazi u otopini, onda se kao rezultat elektrokemijske reakcije u unutarnjem dijelu pukotine mijenjaju uvjeti (raste kiselost, pada pH, povećava se koncentracija agresivnih čimbenika). Uslijed toga unutarnji dio procjepa postaje anoda, a na vanjskom dijelu se odvija katodna reakcija. Prilikom zavarivanja konstrukcija vrlo se lako ostvaruju preduvjeti za razvoj ovog oblika korozije, pa je potrebno pripaziti na pravilnu pripremu i odabir spoja i da se samo zavarivanje izvede bez pogreške. Preduvjeti za razvoj korozije u procjepu mogu biti i neprovareni korijen zavora, naštrcane metalne kapljice, krivi odabir podloga za zavarivanje itd. Da bi smo smanjili mogućnost pojave korozije u procjepu potrebno je izvoditi kontinuirane i pravilno protaljene zavare (posebno korijenski dio) i dati prednost sučeljenim spojevima nad preklopnim [8].

Kod izrade strojarских konstrukcija upotrebljavaju se razni profili kao osnovni konstrukcijski elementi. Profile je potrebno postaviti tako da se omogući otjecanje vode i nakupljanje naslaga nečistoća ispod kojih se nakuplja vlaga stvarajući idealne uvjete za nastanak korozije. Naslage će manje nastajati ako se izbjegavaju oštri rubovi.

Često se na osnovne profile stavljaju razne ukrute radi povećanja čvrstoće i nosivosti. Ukrute treba izvoditi tako da se omogući otjecanje vode jer sa stajališta korozijske zaštite zadržavanjem vode stvaramo idealne uvjete za iniciranje početka korozije. Voda i vlaga se mogu zadržavati i ispod materijala koji apsorbiraju vodu, a upotrebljavaju se za pakiranje i brtvljenje, pa je potrebno i o tome voditi računa.

Kod stopa nosača treba izbjegavati upotrebu rebara i koristiti druge oblike ojačanja (npr. deblju ploču).

Kod spremnika za tekućine treba voditi računa o pravilnom postavljanju otvora za istjecanje. Treba izbjegavati oštre kuteve gdje se nakupljaju nečistoće i oblikovati spremnike da se bez teškoća mogu potpuno isprazniti [8].

Kada je prilikom izrade konstrukcije nemoguće izbjeći procjep, potrebno ga je "otvoriti", odnosno ostaviti dovoljan razmak između dijelova da agresivni mediji mogu slobodno otjecati.

Galvanska korozija se javlja kada kod izrade konstrukcija nije moguće koristiti sve dijelove izrađene iz istog materijala. Tada uslijed kontakta materijala koji imaju različiti korozijski potencijal dolazi do pojave galvanske korozije. Kada su u nekom elektrolitu u kontaktu dva metala različitih korozijskih potencijala, više će korodirati materijal s višim korozijskim potencijalom. Kod tog procesa više otporan materijal je katoda, a manje otporan materijal koji se brže troši je anoda. Zbog svega toga potrebno je spriječiti međusobni kontakt dva metala različitih potencijala. To se provodi korištenjem raznih izolacijskih materijala i prevlaka koje sprečavaju neposredni dodir. Kada je medij izuzetno agresivan ili su prisutne visoke temperature korištenje takve izolacije često nije moguće jer bi bila uništena. Kod takvih slučajeva treba koristiti plemenitiji metal za spajanje dijelova manje plemenitog metala. Pri tome je potrebno jako paziti na pravilan omjer anodne i katodne ploštine u galvanskom paru. Anodno područje treba biti puno veće od katodnog, pa je na taj način moguće spajati i "nespojive" materijale sa korozijskog stajališta, bez ugrožavanja korozijske postojanosti. Kod odvajanja materijala prevlakama potrebno se pridržavati pravila da se nikada ne smije upotrijebiti prevlaka samo na anodi, ili se prevlači anoda i katoda ili samo katoda.

Erozijska korozija uključuje istovremeno djelovanje erozije i korozije pri visokim brzinama strujanja fluida. Do erozijskog trošenja dolazi kod trenja čvrstog tijela i pokretnog fluida, osobito ako su u fluidu dispergirane tvrde čestice. Što je veća brzina strujanja fluida, to su i veća korozijska oštećenja. Ovaj pojavni oblik korozije možemo spriječiti na više načina. Kod cjevovoda treba izbjegavati nagla zakrivljenja i promjenu smjera strujanja fluida. Filtriranjem treba maksimalno ukloniti prisutnost tvrdih čestica. Treba izbjegavati intermitentni rad jer kod prekida dolazi do taloženja nečistoća i naslaga koje kod ponovnog puštanja u rad izazivaju lokalne poraste brzine gibanja medija. Kada se očekuje taloženje naslaga potrebno je projektirati kod cjevovoda otvore kroz koje se tijekom održavanja mogu te nečistoće ukloniti. Cijevni ogranci se ne smiju granati pod kutem od 90°, već pod kutom od 30 do 60°, te rubovi ne smiju stršiti u struji medija i ometati protok. Skretanje cijevi treba izvoditi s blagim zaobljenjem, a promjena presjeka ne smije biti nagla i skokovita., već ju je potrebno izvesti kontinuirano. Kod procesa gdje je visoka brzina strujanja medija potrebno je koristiti zaštitne ploče za ublažavanje udara medija jer bi intenzivni udar fluida na nezaštićenom području izazvao korozijska oštećenja [8].

Napetosna korozija uzrokuje razaranje metala koje nastaje kao posljedica statičkog vlačnog naprezanja dijelova konstrukcija u korozijski agresivnoj sredini pri povišenoj temperaturi.

Za javljanje ovog tipa korozije potrebni uvjeti koji trebaju biti ispunjeni su [8]:

- prisutnost vlačne napetosti uzrokovane zaostalim ili radnim naprezanjem,
- prisutnost klorida ili kisika u mediju i
- minimalna temperatura od 60°C ispod koje se ne javlja napetosna korozija (osim u jako kiseloj otopini).

Na ovaj tip korozije naročito su osjetljivi austenitni Cr-Ni čelici koji se naknadno hladno oblikuju i ona predstavlja velik problem u petrokemijskoj industriji.

Kod projektiranja tehnologije izrade potrebno je obratiti pažnju na eliminiranje u najvećoj mogućoj mjeri mjesta lokalnih naprezanja zbog krutosti i oblika konstrukcije. Zaostala naprezanja se javljaju i prilikom zavarivanja, pa je i na to potrebno obratiti posebnu pažnju. Kad je konstrukcija izložena agresivnom mediju koji sadrži kloride, pukotine napetosne korozije pojavljuju se najčešće u ZUT-u. Ispupčani oblik zavara općenito ima manju sklonost pojavi pukotina od udubljenog, pa zavare prvenstveno kod sučeonih spojeva treba izvoditi s užim i ispupčanim slojevima, a ne sa širokim i udubljenim.

Što se tiče uvjeta nastanka napetosne korozije u pogledu prisutnosti klorida i temperature iznad 60 °C, oni se u praksi često i ne moraju potpuno ispuniti nego se drugi vezani uzroci pojavljuju kao inicijacija nastanka oštećenja napetosnom korozijom. Primjer za to su i havarije krovnih konstrukcija bazena sa slatkom vodom gdje na prvi pogled i nemamo visoko kloridni medij, ali se zbog utjecaja isparavanja povećavala koncentracija klorida i nastajala su oštećenja koja su bila katastrofalna.

3.4. Zaštita odabirom korozijski postojećih materijala

Pri projektiranju nekog objekta, bez obzira da li proizvodnog (tvornica), transportnoga (brod ili avion), građevine (zgrada ili most) ili drugog tipa ili namjene, potrebno je uzeti u obzir sve čimbenike od kojih će ovisiti njegova trajnost i upotrebna vrijednost. Objekt treba tokom predviđenog vremena upotrebe zadržati svoja fizička i kemijska svojstva. Jednostavnije rečeno, objekt tokom predviđenog trajanja ne smije mijenjati svoja upotrebna svojstva više nego što je predviđeno projektom. Do smanjenja uvijek dolazi, ali pri projektiranju treba koristiti materijale i konstrukcijska rješenja kojima će se osigurati njegova tehnološka upotrebljivost i ekonomska opravdanost. Primjenom korozijski postojećih materijala nastoji se smanjiti afinitet za nastajanje korozije. Izbor odgovarajućeg materijala ovisi o nizu faktora, kao što su: mehanička svojstva, očekivani vijek trajanja, estetski izgled, korozijska postojanost i cijena.

Najčešće primjenjivani korozijski postojani materijali koji se koriste kod strojarskih konstrukcija su [9]:

- polimerni materijali i njihovi kompoziti,
- titan i njegove legure,
- aluminij i njegove legure – npr. tehnički čisti Al, Al-Mg, Al-Mn, Al-Cu-Mg, Al-Mg-Si, Al-Zn-Mg, Al-Zn- Mg-Cu,
- bakar i njegove legure,
- nikal i njegove legure – Ni-Cu (Monel), Ni-Mo (Hasteloy),
- plemeniti metali ili legure – Ag, Au, Pt, Zr, Ta
- visokolegirani plemeniti čelici i željezni ljevovi – feritni, austenitni martenzitni, duplex čelici i ljevovi, čelici maraging,
- porculan,
- staklo,
- beton,
- emajl,
- tehnička keramika,
- grafitni (ugljični materijali).

Relativna otpornost na koroziju nekih nezaštićenih materijala ovisno o atmosferi u kojoj se konstrukcija nalazi tokom eksploatacije prikazana je u tablici 1.

Tablica 1: Ocjene otpornosti na koroziju nekih nezaštićenih materijala [9]

Vrsta materijala	Industrijska atmosfera	Slatka voda	Morska voda	H ₂ SO ₄ (5...15%)	Lužina (8%)
Niskougljični čelik	1	1	1	1	5
Galvanizirani čelik	4	2	4	1	1
Sivi lijev	4	1	1	1	4
Čelik s 4...6 % Cr	3	3	3	1	4
18 %Cr i 8 %Ni nehrđajući čelik	5	5	4	2	5
18 %Cr i 35 %Ni nehrđajući čelik	5	5	4	4	4
"monel" (70 % Ni i 30 % Cu)	4	5	5	4	5
Nikal	4	5	5	4	5
Bakar	4	4	4	3	3
Mjed (85 %Cu i 15 %Zn)	4	3	4	3	1
Al-bronca	4	4	4	3	3
Novo srebro (65 %Cu, 18 %Ni i 17 %Zn)	4	4	4	4	4
Aluminij	4	2	1	3	1
Al-Cu legura	3	1	1	2	1

Ocjene: 1 = slaba – brzi napad; 2 = osrednja – privremena upotreba; 3 = dobra - umjereno korištenje; 4 = vrlo dobra – pouzdano korištenje; 5 = izvrsna – neograničeno korištenje

Vrijednosti prosječnih brzina prodiranja korozije (mm/g) prikazuje tablica 2.

Tablica 2: Korozijsko ponašanje nekih metala i legura [9]

Metal ili legura (gustoća u g/cm ³)	Maks. temp. upotrebe u vru. zraku (°C)	PROSJEČNA BRZINA PRODİRANJA KOROZIJE (mm/g) U					Posebni oblici razaranja
		GRADSKOJ ATMOSFERI	MORSKOJ VODI	H ₂ SO ₄ (w=5%)	HNO ₃ (w=5%)	NaOH	
Uglični čelik (≈7,85)	570	0,03-0,2	0,003-0,3	0,4-10	Vrlo velika	<0,005	Kaustična krhkost
Sivi lijev (6,95-7,5)	570	0,01-0,1	0,2-2	>1,3	>3	0,05-0,5	Grafitizacija, „rast“ (bujanje)
Cr-čelik s 13% Cr (≈7,75)	795	0,01	<0,1	Vrlo velika	0,08-0,9	<0,1	Točkasta, interkristalna napetosna korozija
Cr-čelik s 19% Cr i 10% Ni (≈7,93)	865	0,005	<0,05	0,1-3	0,05	<0,05	
Ferosilicij s 19% Si (≈6,93)	650	<0,005	<0,008	<0,13	0,5	0,3	
Aluminij (≈2,70)	600	0,013	<0,03-1,3	0,2-2,5	<0,4-2	Vrlo velika	
Titan (≈4,54)	750	0	0	0,25-2,5	<0,003-0,03	0,005	
Mg legure (1,75-1,84)	200	0,02-0,05	Vrlo velika	Vrlo velika	Vrlo velika	0,03-0,3	
Bakar (8,89-8,94)	700	0,05	0,05-0,5	0,08-1	Vrlo velika	0,05-0,5	
Mjed (mesing) s 30-40% Zn (≈8,5)	200	0,02-0,05	Vrlo velika	Vrlo velika	Vrlo velika	0,03-0,3	Decinkacija Sezonsko pucanje
Nikl (≈8,8)	800	<0,05	0,05-0,5	0,05-1	1-10	<0,005	
Krom (≈7,1)	1000	<0,01	<0,1	0,6-3	0,3	<0,1	
Tantal (≈16,6)	500	0	0	0,05-0,05	0	>0,05	
Cirkonij (≈6,5)	500	0	0	<0,01	<0,025	<0,05	
Cink (≈7,1)	400	<0,01	0,01-0,3	Vrlo velika	Vrlo velika	0,4-5	

3.5. Zaštita prevlakama

Nanošenje prevlaka na površinu čeličnih konstrukcija najraširenija je metoda zaštite od korozije. Pritom je potrebno osigurati takvu tehnologiju koja omogućuje dovoljnu postojanost same prevlake, njenu trajnost i pouzdanost.

Primarna zadaća nanošenja prevlaka na čelične konstrukcije je zaštita od korozije, a sekundarna može biti npr. popravljjanje estetskog dojma, postizanje određenih fizikalnih svojstava, popravak loših proizvoda i dr.

Osnovna podjela prevlaka je na anorganske i organske. Anorganske mogu biti metalne i nemetalne, a organske su nemetalne.

Metalne anorganske prevlake se prema zaštitnim svojstvima mogu podijeliti na katodne i anodne.

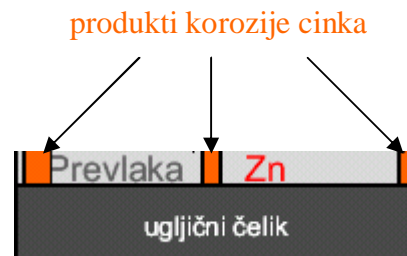
Katodne prevlake imaju pozitivniji elektrodni potencijal od potencijala metala koji zaštićuju. Katodne prevlake su od nikla, kroma, kositra, olova na ugljičnom i niskolegiranom čeliku. Katodne prevlake zaštićuju metal mehanički, a dobre su samo ako su kompaktne. Porozne katodne prevlake ne pružaju sigurnu zaštitu jer nastaju mikročlanci. Kombinacijom velike katodne površine i mikroskopski malih anodnih površina koncentrira se korozijski napad na temeljni metal u ovom slučaju čelik. Korozijski produkti mogu začepiti pore i tako smanjiti električnu vodljivost elektrolita u porama (slika 5.)



Slika 5. Katodna prevlaka nikla na čeliku [10]

Anodne prevlake imaju negativniji elektrodni potencijal od elektrodnog potencijala čelika. Primjer za ovu vrstu prevlaka na ugljičnom čeliku su prevlake cinka i kadmija.

Anodne prevlake zaštićuju od korozije temeljni metal ne samo mehanički, već i elektrokemijski. Mehanizam zaštite je jednak mehanizmu katodne zaštite anodnim protektorom. Korozija temeljnog materijala prestaje pri uspostavljanju potencijala koji je negativniji od ravnotežnog potencijala temeljnog metala. Primjer su prevlake cinka na čeliku gdje se u porama ne otapa temeljni metal nego anodna prevlaka (slika 6.).



Slika 6. Anodna prevlaka cinka na željezu [10]

Metalne prevlake se nanose fizikalnim, kemijskim i elektrokemijskim putem odnosno postupcima.

Fizikalni postupci nanošenja su [10]:

- vruće uranjanje
- metalizacija prskanjem
- platiranje
- nataljivanje
- navarivanje
- oblaganje
- lemljenje, lijepljenje

Kemijski postupci su [10]:

- ionska zamjena
- katalitička redukcija

Elektrokemijski postupak je [10]:

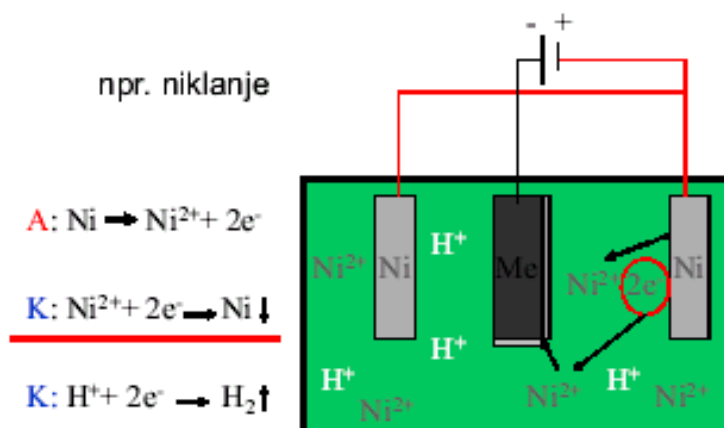
- galvanotehnika

Za zaštitu dijelova strojarskih konstrukcija ili kompletnih konstrukcija najviše se primjenjuju galvanizacija, dobivanje prevlaka vrućim uranjanjem i prskanjem metala, dok se ostale metode primjenjuju prvenstveno za sitnije predmete.

Galvanizacija ili elektroplatiranje je najrašireniji postupak nanošenja metalnih prevlaka, naziva se još i galvanostegija ili galvanotehnika. Prednosti elektroplatiranja su ekonomičnost, mogućnost spajanja metala različitih mehaničkih svojstava, jednostavnost reguliranja procesa, dobro spajanje prevlaka sa temeljnim materijalom, visoka čistoća prevlaka, niske temperature obrade i dr. Nedostaci su nejednolika debljina prevlake na profiliranim površinama, slaba mikroraspodjela, mehaničke napetosti, galvanski piting koji izaziva poroznost tanjih prevlaka.

Postupak se temelji na obradi metalnih predmeta u elektrolitu uz primjenu električne struje. Predmeti na koje se želi nanijeti prevlaka, spajaju se sa negativnim polom istosmjerne struje, tj. kao katode. S pozitivnim polom izvora istosmjerne struje spaja se druga elektroda (anoda), koja može biti topljiva ili netopljiva. Kao anoda najčešće se koristi metal koji tvori metalnu prevlaku. Elektrolit sadrži jedan od spojeva metala koji daje prevlaku (metalni spoj, najčešće u obliku kompleksne soli) [2].

Stvaranje metalne prevlake je rezultat elektrokemijske reakcije redukcije hidratiziranih iona metala iona na katodi i njihovog uklapanja u kristalnu rešetku prevlake. Proces je simbolično prikazan na slici 7.



Slika 7. Skica postupka galvanizacije (niklanja) [10]

Za provođenje procesa galvanizacije koriste se različite posude pravokutnog presjeka izrađene od materijala otpornog prema elektrolitu koji se u njima nalazi. Najčešće su od zavarenog čeličnog lima debljine 3-5 mm, obložene 2-4 mm debelim slojem olova ili PVC-a koji je otporan prema gotovo svim elektrolitima za galvanizaciju. Na posudama se nalazi armatura za dovod struje koja se sastoji od najmanje dvije šipke, jedne za anodu i druge za katodu. Anode su najčešće u obliku pravokutnih ploča od lijevanog ili elektrolitičkog materijala debljine 5-10 mm. Predmeti koji se galvaniziraju, vješaju se na bakrene nosače na način da nisu preblizu anodi, a niti dnu posude, te da se međusobno ne pokrivaju. Na kvalitetu i izgled prevlake utječu sastav elektrolita, gustoća struje, temperatura i pH vrijednost elektrolita. Suvremena postrojenja imaju uređaje za čišćenje elektrolita koji omogućuju dobivanje sjajnih prevlaka jer bi inače čestice mulja, prašine i metalnog hidroksida uzrokovale hrapave prevlake kojima se ne bi sjaj mogao dobiti niti poliranjem [2].

Dobivanje metalne prevlake *vrućim uranjanjem* je postupak koji se temelji na kratkotrajnom držanju predmeta u talini nekog metala. Postupak se primjenjuje za dobivanje prevlaka metalima relativnog niskog tališta: cinkom (420 °C), kositrom (232 °C), olovom (327 °C), te u zadnje vrijeme i aluminijem (720 °C). Prevlake dobivene ovim postupkom su deblje od prevlaka koje se dobiju galvanizacijom, pa se i koriste kada je potrebna deblja prevlaka, jer je galvanizacija u tom slučaju neekonomična [2].

Vruće pocinčavanje je primjer ovog postupka .

Prevlake cinka na čeličnim konstrukcijama dobivene uranjanjem u talinu cinka predstavljaju najrašireniji postupak zaštiti od atmosferske korozije i od korozije u neutralnom tlu. Prevlaka cinka može trajati u atmosferi koja nije jako agresivna i preko 50 godina, ali ako je u atmosferi prisutno SO_2 , SO_3 i HCl ove prevlake brzo podliježu koroziji. Cink djeluje zaštitno jer se pasivira stvaranjem vlastitih produkata korozije (cinkov hidroksi karbonat). Osim toga, prevlaka cinka djeluje kao zaštitna anoda (protektor) u korozijskom članku cink-elektrolit-čelik [2].

Postupak vrućeg pocinčavanja provodi se u kadi (sl.8.) koja u ulaznom dijelu iznad taline cinka ima sloj fluksa (NH_4Cl) za otklanjanje ostataka korozivskih produkata, npr. oksidnog sloja.



Slika 8. Kade u cinčaonicama [6]

Temperatura metalne taline približno je $480\text{ }^\circ\text{C}$. Predmet se u talini drži oko 2 minute. Kod postupka je bitna adekvatna temperatura taline, jer se kod preniske dobivaju nejednolike i predebele prevlake, a kod previsoke prevlaka slabo prijanja. Debljina cinkove prevlake obično iznosi oko $50\text{ }\mu\text{m}$, a teško se regulira kod profiliranih predmeta. Prednost vrućeg pocinčavanja je što se velikom brzinom mogu obraditi velike količine robe i dobiti prevlake dobre zaštitne moći i povoljnih mehaničkih svojstava. Nedostatak je veliki gubitak rastaljenog metala i mogućnost izobličenja predmeta zbog visoke temperature u postupku [2].

Dobivanje metalne prevlake *prskanjem rastaljenog metala* je postupak naštrcavanja taline metala pomoću komprimiranog zraka po površini koju treba zaštititi. Rastaljeni metal izlazi iz mlaznice u obliku vrlo sitnih čestica i tvori sloj prevlake u kojem su čestice povezane bez ikakvog reda. Zbog toga je u takvoj prevlaci veliki broj pora. Kad se podloga na koju udaraju čestice prethodno zagrijava povećava se prijanjanje, jer čestice duže zadržavaju svoju toplinu i plastičnost. Ovaj postupak se provodi radi zaštite od atmosferske korozije, povećanja dekorativnosti površine, reparature istrošenih dijelova, te dobivanja specijalnih svojstava površine.

Prednosti ovog postupka su [4]:

- mogućnost zaštite velikih konstrukcija i predmeta u sklopljenom, završnom stanju,
- relativno jednostavan način rada,
- mogućnost zaštite na terenu,
- mogućnost reguliranja debljine prevlake.

Nedostaci ove metode su [4]:

- velika poroznost prevlake kod tanjih slojeva,
- veliki gubitak materijala kod prskanja,
- niska čvrstoća spajanja prevlake za površinu predmeta.

Prije naštrcavanja rastaljenog metala potrebno je provesti posebnu predobradu. Nakon uobičajenog odmašćivanja potrebno je pjeskarenje zbog dobivanja hrapave površine na koju čestice metala bolje prijanjaju.

Anorganske nemetalne prevlake su mehaničkim ili kemijskim putem nastali filmovi ili slojevi odgovarajućeg kemijskog spoja na površini metala. Mehaničkim putem se dobivaju emajlirane prevlake koje slabije prijanjaju za osnovni metal. Te prevlake se koriste za zaštitu metala od korozije u vrlo agresivnim sredinama. Kemijskim putem dobivene prevlake mogu i obojiti metal. Zaštićeni metali dobivaju ovim postupkom drugu boju koja je rezultat kemijske reakcije između metala i komponenata same okoline. Na taj način nastaje umjetno izazvana korozija jer se stvaraju prevlake korozijskih produkata koje djeluju zaštitno.

Najčešće primjenjivane anorganske nemetalne prevlake su oksidne i fosfatne prevlake. Za dobivanje oksidnih prevlaka na čeliku primjenjuju se toplinski, kemijski i elektrokemijski postupci. Toplinski i elektrokemijski postupci vrlo se rijetko koriste, a kemijski postupci stvaranja oksidnih prevlaka na čeliku poznati su pod nazivom bruniranje. Bruniranje se prvenstveno koristi za obradu oružja i nema značajnije primjene kod čeličnih konstrukcija.

Fosfatiranje je proces obrade metala u otopinama fosfata i fosforne kiseline radi povećanja otpornost prema atmosferskoj koroziji ili predobrade za bojenje i lakiranje. Fosfatiranje može biti kemijsko i elektrokemijsko. Elektrokemijsko nema veću primjenu jer je skupo, a ne daje kvalitetne prevlake. Kemijski postupci fosfatiranja se provode ili potapanjem u otopini ili raspršivanjem. Mogu biti vrući i hladni [4].

Vruće fosfatiranje se provodi na temperaturi od približno 100 °C i traje 30-60 minuta. Uz dodatak oksidansa radna temperatura se smanjuje na 60 do 80 °C, a trajanje fosfatiranja na 10-15 minuta. Nedostatak vrućeg fosfatiranja je veliki potrošak energije i složeno održavanje kupelji zbog čestog nadoknađivanja isparene vode. Voda se ne može dolijevati tijekom fosfatiranja jer se pri tome uzburka mulj s dna kupelji i postoji opasnost njegovog ulaska u prevlaku [4].

Hladno fosfatiranje se provodi pri sobnoj temperaturi i ono omogućuje zaštitu predmeta pomoću mlaznice. Prednost hladnog fosfatiranja pred vrućim je što se može primjenjivati za fosfatiranje velikih površina.

Fosfatni slojevi su porozni i iz tog razloga ne pružaju potpunu zaštitu od korozije, ali su zato odlična podloga za nanošenje organskih prevlaka.

4. ZAŠTITA PREMAZIMA

Organskim se prevlakama smatraju sve one koje čini kompaktnima organska tvar tvorbom opne. Nanose se radi korozijske zaštite na osnovni metal ili kao dodatna zaštita na metalne ili nemetalne anorganske prevlake.

Postupci zaštite organskim prevlakama uključuju [11]:

- nanošenje boja i lakova (premaznog sredstva),
- oblaganje gumom, plastičnim masama i postupak bitumeniziranja,
- privremenu zaštitu (transportnu i skladišnu) primjenom antikorozivnih mineralnih ulja, zaštitnih masti, zaštitnih vodenih emulzija ulja i drugih zaštitnih fluida.

Najvažnija i najraširenija je primjena boja i lakova za zaštitu metala, najčešće čelika, od atmosferske korozije. Zaštitni sustav se sastoji od temeljnog i pokrivnog premaza. Karakteristike temeljnog premaza su: prijanjanje na osnovni metal, antikorozijsko djelovanje i dobro slaganje sa pokrivnim premazom. Pokrivni premaz mora biti korozijski stabilan, otporan na djelovanje ultravioletnog svjetla, elastičan, tvrd, nepropustan, a mora zadovoljiti i estetske zahtjeve.

Temeljni i pokrivni premaz u nekoliko nanesenih slojeva jesu kompatibilan sustav za zaštitu metala. Antikorozivno djelovanje sloja boje ili laka zasniva se na izolaciji metala od okoline. Što je zaštitni sloj manje porozan, nepropusniji i deblji, to je zaštitni efekt bolji.

Organska se premazna sredstva razvrstavaju na mnogo načina od kojih niti jedan u potpunosti ne definira dotično sredstvo.

Premazna sredstva se mogu razvrstavati prema [4]:

- sastavu (podjela prema vrsti veziva ili pigmenta ili razrjeđivača/otapala),
- osnovnoj svrsi (sredstva za zaštitu od korozije, od mehaničkog oštećivanja, od požara, od biološkog obraštanja, za dekoraciju itd),
- izgledu (bezbojne i obojene, prozirne i neprozirne, mutne i sjajne itd.),
- broju sastojaka koji se miješaju prije nanošenja (jedno-, dvo- i višekomponentna),
- ulozi u premaznom sredstvu (temeljna, međuslojna i pokrivna),
- načinu skrućivanja sloja (fizikalno isparavanje razrjeđivača/otapala, odnosno kemijsko otvrdnjavanje),
- podlogama na koje se nanose (crni i obojeni metali, građevinski materijali, drvo itd.).

4.1. Komponente premaza

Razlika između boje i premaza nije velika, no treba je definirati. Premaz je općenitiji opis materijala (obično tekućeg), koji je primijenjen na podlogu stvorio "suhi" film. Izraz boja tradicionalno se koristi u ovom području za opis pigmentnih materijala kao drugačijih od bezbojnih filmova koje nazivamo lakovi.

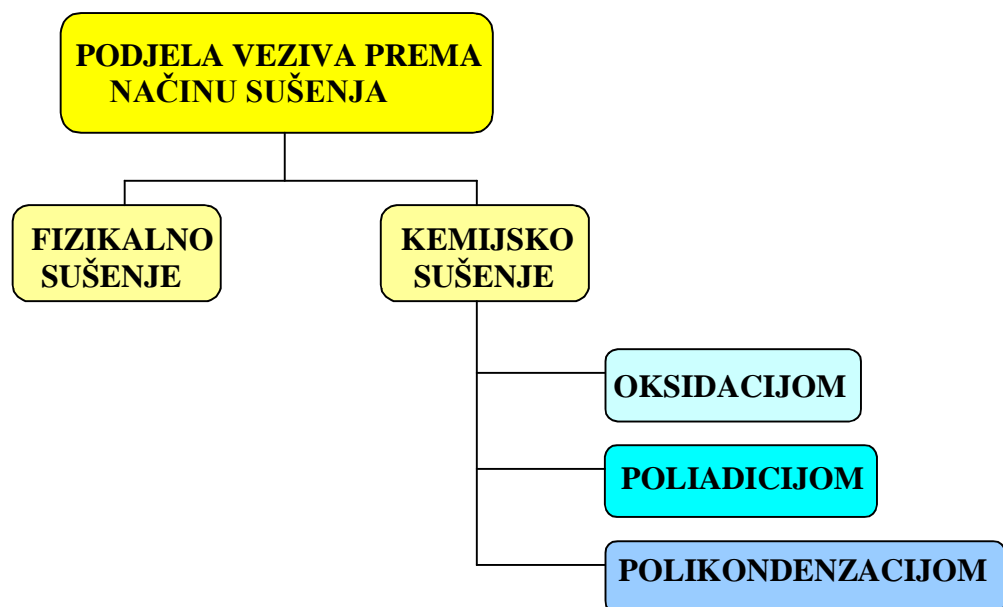
Svaka boja ili premazno sredstvo je kompleksna multikomponentna smjesa koja se sastoji od sljedećih komponenti [14]:

- veziva,
- pigmenata,
- punila,
- aditiva,
- otapala.

Svaka od navedenih komponenti premaza ima svoju ulogu u gotovom premazu i određuje konačnu kvalitetu i primjenu premaza.

4.1.1. Veziva

Veziva su nositelji premaza, koji povezuju sve komponente u homogenu cjelinu [1]. Kao veziva za boje i lakove služe mnoge neisparljive organske tvari u obliku viskoznih kapljevina ili smola. Različitom kombinacijom veziva u određenom premaznom sredstvu dobivaju se željena svojstva premaza. Bitno je istaknuti da se vezivo premaznog sredstva bitno razlikuje od tvari koja čini opnu prevlake ako ona nastaje kemijskim otvrdnjavanjem. Više je mogućnosti podjele veziva, no najčešća je podjela prema načinu sušenja, tj. stvaranju filma.



Slika 9. Podjela veziva prema načinu sušenja [1]

Fizikalno sušenje

Za ovaj slučaj postupak stvaranja filma vođen je isključivo isparavanjem otapala. Zato je za ovu vrstu sušenja posebno važan izbor otapala. Fizikalnim sušenjem suše se visokomolekularni termoplastični polimeri: nitroceluloza, celulozni acetobutirat, klorkaučuk, termoplastične akrilne smole, vinilne smole i bitumeni [1, 12].

Oksidacijsko sušenje

Ovoj vrsti sušenja podvrgnuta su ulja odnosno nezasićene masne kiseline kao njihov sastavni dio. Ulja dolaze kao samostalna veziva ili kao modifikacija u nekim složenijim vezivima. Sušenje, odnosno stvaranje filma bazira se na reakciji atmosferskog kisika sa ulje. Zbog toga što je kod ovog tipa sušenja velika sporost reakcije uvijek su prisutni katalizatori-sušila koji ubrzavaju stvaranje filma [1, 12].

Adicijska polimerizacija

Adicijski se polimeri proizvode jednostavnom adicijom monomera, a postoje tri tipa [1] :

- homopolimeri,
- kopolimeri i
- heteropolimeri

Homopolimeri su polimeri kod kojih su sve monomerne jedinice identične. Kopolimeri se sastoje od različitih monomernih jedinica, a svaka od njih ima sposobnost samostalnog stvaranja polimera. Hetero polimeri se također sastoje od različitih monomernih jedinica, ali jedna ili više njih nisu sposobne samostalno stvoriti polimer. Ova vrsta premaza pripada skupini dvokomponentnih premaza koje valja zamiješati kratko vrijeme prije upotrebe. Vrijeme u kojem je premaz ovog tipa upotrebljiv za upotrebu nakon miješanja nazivamo radno vrijeme (eng. pot life) [12].

Kondenzacijska polimerizacija

Na taj način stvaraju filmove kiselo otvrdnjavajući lakovi, poznati kao hladno sušivi sustavi u industriji namještaja, dok se u metalnoj industriji koristi sušenje pri povišenoj temperaturi tzv. pečenje. Komponente koje se povezuju kondenzacijskom polimerizacijom su funkcionalne alkidne smole, zasićeni poliesteri ili poliakrilati u kombinaciji s urea-formaldehidnim, melamin-formaldehidnim ili fenolnim smolama [12].

Treba napomenuti da se u praksi sušenje boja i lakova (osim kod fizikalnog sušenja) ne događa samo jednom metodom. I kod otapalnih i kod vodenih sustava, koji suše pri povišenoj temperaturi, fizikalno sušenje (isparavanje otapala) uvijek prethodi kemijskom sušenju.

Sustave veziva važno je poznavati zbog procjene sušenja i mogućnosti ubrzavanja sušenja toplinom, zračenjem ili dodatkom katalizatora.

Osim podjele prema načinu sušenja, veziva se dijele i prema kemijskim spojevima koji ih tvore. Postoje veziva na osnovi prirodnih smola, derivata celuloze, prirodnog ili sintetičkog kaučuka, sušivih masnih ulja, poliplasta i bituminoznih tvari. Navest ćemo osnove njihove strukture i karakteristike, kao i primjenu.

Prirodna sušiva ulja spadaju u najstarija veziva. Po kemijskom sastavu su esteri glicerola i masnih (karboksilnih) kiselina. Prirodna ulja koja se najviše koriste u premazima su: laneno, sojino, kokosovo, tungovo. Uljne se boje suše, odnosno otvrdnjavaju oksidativnom polimerizacijom djelovanjem kisika iz zraka. Te boje imaju nisku viskoznost i lako se primjenjuju konvencionalnim metodama mazanjem, valjanjem, štrcanjem i umakanjem. Premazi na bazi sušivih ulja su žilavi, ali nisu posebno tvrdi i ograničeno su otporni na vremenske uvjete. Relativno brzo izgube sjaj i žute brže od ostalih veziva i na svjetlu i u mraku, kao i pri povišenoj temperaturi. Zbog tih nedostataka i relativno dugog vremena sušenja (nekoliko dana za slojeve debele do 100 μ m) gotovo su u potpunosti izgubile primat pred oksidativno sušivim alkidnim smolama [12].

Alkidne smole su reakcijski proizvodi poliola, dibazičnih kiselina i masnih kiselina. Čisti alkidni naliči nisu sušivi na zraku, pa ih nakon isparavanja treba peći pri temperaturi 120-200 °C radi kemijskog otvrdnjavanja. Alkidi se često modificiraju drugim vezivima, što doprinosi kvaliteti premaza [1,12].

Razlikujemo [1]:

- *Stiren* modificirane alkidne smole koje u odnosu na nemodificirane pokazuju brže sušenje, bolju otpornost prema vodi i kemikalijama, te su manje sklone žućenju. Njihov nedostatak je manja otpornost na otapala, koja često izaziva dizanje filma kod postupka obnavljanja i slaba otpornost na grebanje.
- *Akril* modificirane alkidne smole se odlikuju dobrom apsorpcijom pigmentata, brzim sušenjem, zadržavanjem elastičnosti i vrlo dobrim prijanjanjem.

- *Uretanizirane* alkidne smole su nastale modifikacijom sušivih ulja i izocijanata, a prednosti su im brzo sušenje, visoka tvrdoća, dobra elastičnost filma i iznad prosječno su otporne na abraziju.
- *Fenol* modificirani alkidi odlikuju se povećanom tvrdoćom filma i otpornosti prema vodi, ali su skloni žučenju .
- *Silikon* modificirani alkidi imaju svojstvo izvanrednog zadržavanja sjaja i povećanu toplinsku otpornost.

Sušive alkidne smole imaju najveću primjenu u lakovima tipa «uradi sam» zbog svojstva zračnog sušenja i dobre sposobnosti mazanja, ali imaju i važno mjesto i u industrijskim konstrukcijama.

Zasićene poliesterske smole su kondenzacijski proizvodi difunkcionalnih ili polifunkcionalnih monomera s hidroksilnom i karboksilnom grupom. Odlika ovih smola je izvanredna ravnoteža između tvrdoće i elastičnosti, dobro prijanjaju uz metal, a zahvaljujući otpornosti na sterilizaciju i ne djelujući na okus hrane zadovoljavaju i propise u prehrambenoj industriji. Primjenjuju se također u auto industriji u metalik lakovima i kod dosta zahtjevnih lakova za kućanske aparate [12].

Nezasićene poliesterske smole nastaju sintezom nezasićenih dikarbonskih kiselina s dvovalentnim alkoholima. Na tržištu se nalazi velik broj tih smola koje suše uz dodatak parafinskog voska, bilo zračno, UV sušenjem ili s ubrzivačima. Glavna im je primjena za visokokvalitetne kitove u sustavu zaštite vozila [12].

Akrilne smole su polimeri i kopolimeri estera akrilne i metakrilne kiseline. Razlikujemo termoplastične i termostabilne akrilne smole. Termoplastične karakterizira fizikalno sušenje i imaju vrlo dobro svojstvo otpornosti na vanjske utjecaje, stabilnost na starenje i otpornost na promjenu boje , dobru tvrdoću i sjaj, ali je njihova primjena u opadanju jer zahtijevaju veliku količinu organskih otapala (štetnih za okoliš) da bi dobili viskoznost potrebnu za primjenu. Najviše se koriste u reparaturnim metalik autolakovima. Termostabilne ili umrežavajuće akrilne smole, sušenjem stvaraju razgranatu mrežu, pa su im filmovi netopivi i otporni na kemikalije. Ta svojstva ih favoriziraju kod premaza visoke kakvoće. Termostabilne smole otvrdnjavaju pri povišenoj temperaturi. Prednosti po kojima dolaze ispred termoplastičnih smola poboljšana otpornost na alkalije, viša suha tvar pri primjenskoj viskoznosti, topivost u jeftinijim otapalima, manja sklonost mekšanju pri povišenim temperaturama [1, 12].

Fenolne smole tj. kondenzacijski proizvod fenola i formaldehida spadaju među najstarija sintetska veziva. Posjeduju dobra mehanička svojstva i kemijsku otpornost, a kao glavni nedostatak im je žuta do smeđa boja, pa su neprimjenjivi za svijetle i bijele premaze.

Fenolne smole dijelimo na [1]:

- *Rezol* fenolne smole koje se primjenjuju u kombinaciji sa epoksi smolama, vinil i poliesterskim smolama za premaze rezervoara i unutarnje lakove za konzerve.
- *Novolak* fenolne smole koje su lako topive u polarnim otapalima (alkoholi, ketoni, esteri), ali netopivi u aromatskim i alifatskim otapalima.

Koriste se u temeljima za automobile, ambalažne lakove, antikorozivnim brodskim bojama, ali zbog visoke dielektrične konstante prvenstveno se primjenjuju u elektro izolacijskim bojama.

Derivati celuloze su nitroceluloza, acetilceluloza i celulozni acetobutirat. Naliči nastaju isparavanjem lako hlapivih otapala (razrjeđivača), pa se brzo suše na zraku. Nitroceluloza dobro prijanja za metal, daje visoku tvrdoću filma i ima dobru podnošljivost s brojnim vrstama veziva.. Kao loša svojstva ističu se niska elastičnost filma, neotpornost na UV zrake, kemikalije i otapala, kao i niska suha tvar u primjenjivoj viskoznosti. Da bi se postigla svojstva prihvatljiva za primjenu nitroceluloza se redovito koristi s omekšivačima i u kombinaciji s različitim smolama. Celulozni acetobutirat je uključen u mnoge premaze kao modificirajuće vezivo, ali se može koristiti kao osnovni stvaratelj filma. Najčešće se upotrebljava u premazima za metal za ubrzanje fizikalne faze sušenja, a poboljšava i otpornost premaza prema temperaturnom šoku. Osobito se primjenjuje u metalik lakovima [12].

Vinilne smole su termoplastični polimeri na osnovi monomera od supstituiranog etilena. među vinilne smole ubrajaju se vinilklorid, vinilacetat, vinildenklorid, vinilflourid, vinilidenflourid, polivinilizobutietr, polivinilbutiral itd.. Zbog poboljšavanja svojstava često se vinilne smole modificiraju dodavanjem poliestera, alkida, akrilata, fenoplasta, aminoplasta, epoksida i bitumena čime se po potrebi mijenjaju svojstva premaza. Sušenje im je fizikalno odnosno isparavanjem otapala, a kao prednosti im se ističu postojanost u atmosferi i vodi, te u kiselim, lužnatim i oksidativnim otopinama. Kao nedostatak im valja istaknuti neotpornost na visoke temperature koja se popravljiva povećanjem udjela Cl i F [1, 12].

Amino smole su fenoplasti (fenolformaldehidne smole) i aminoplasti (urea- ili karbamidformaldehidne, melaminformaldehidne i srodne smole). Te smole daju duromerna veziva premaznih sredstava koja su krhka, pa se redovito modificiraju sa kolofonijem, sušivim

uljima, vinilnim i akrilatnim smolama, a često radi popravljivanja svojstava i alkidima i epoksidnim smolama. Fenoplasti se češće primjenjuju jer daju tvrđe premaze, otporniji su na mehaničko trošenje i na grijanje (čak preko 300 °C). Također kao njihove prednosti se ističu: nezapaljivost, postojanost u atmosferi, vodi i u neoksidativnim kiselim i lužnatim otopinama. Kao nedostatke valja istaći sklonost tamnjenju, kredanju na zraku i žučkasti su. Što se tiče tih svojstava, povoljniji su aminoplasti [1, 12].

Silikonske smole baziraju se na vrlo stabilnoj anorganskoj vezi (Si-O-Si), poznatoj kao siloksan ili polisiloksan. Uz to sadrže i organski radikal R , koji je kemijski vezan na osnovni lanac preko Si-C veze. Takva organsko- anorganska struktura hibrida daje odlična primjenska svojstva. Najvrednija svojstva tih veziva su vodoodbojnost, trajnost, paropropusnost i izvrsna toplinska stabilnost. Toplinska stabilnost ih svrstava u nezamjenjiva veziva u termootpornim premazima koji podnose primjene i do 600 °C [1, 12].

Klorkaučuk se proizvodi iz prirodnog ili sintetskog kaučuka koji reagira sa klorom i daje konačni proizvod koji sadrži 65-68% Cl. Koristi se uglavnom za zrakosušive premaze, ali je prihvatljiv i u premazima podvrgnutim povišenim temperaturama, ali ne višim od 120 °C. Filmovi klorkaučuka imaju odličnu otpornost na jake i slabe kiseline i alkalije kao i na vodene otopine soli. Također su otporni i na mineralna ulja, ali mekšaju pod utjecajem biljnih i životinjskih ulja. Boje na bazi klor kaučuka koriste se za teške uvjete, zbog svojstva barijere, koja proizlaze iz niske vodopropusnosti. Najčešća je primjena tih boja u graditeljstvu, za horizontalnu signalizaciju i brodske boje, te ta boje u kemijskoj industriji [12].

Bitumeni i katranske smole potječu iz nafte (bitumeni), odnosno iz ugljenog katrana (katranske smole). Sve su te tvari crne ili smeđe boje pa nisu primjenjive za svijetle premaze. Suše se isparavanjem, čvrsto prijanjaju za metale, vremenski su i vodu otporni, a također su postojani i u slabo kiselim i u slabo lužnatim otopinama. Nedostatak ima je što su postojani u uskom temperaturnom rasponu između -10 i 40 °C i nepostojani su u organskim otapalima. Treba reći da su pri nižim temperaturama krhki, a pri višim meki i ljepljivi. Primjenjuju se zbog niske cijene za zaštitu podova, krovova, silosa itd. [12].

Epoksidne smole kao veziva upotrebljavaju se u jednokomponentnim premazima koji se peku i neki od njih su vodorazrjedivi, kao i u dvokomponentnim premazima koja otvrdnjavaju katalitički ili pečenjem. Podnose temperature do 120 °C i postojani su u atmosferi i vodi, u kiselim i lužnatim vodenim otopinama, u tlu kao i u organskim otapalima. Prednosti su im i dobro prijanjanje za podlogu, čvrsti su i glatki, a dodatkom katrana povećava im se žilavost.

Slaba strana im je što su na suncu skloni kredanju tj. površinskoj pojavi prašine zbog raspada veziva pod utjecajem ultraljubičastih zraka. Ova pojava kvari izgled prevlake, a smanjuje i otpornost na trošenje trenjem. Iako imaju neka svojstva dosta atraktivna zbog izrazitog žućenja glavna im je primjena u temeljnim i međuslojnim premazima i u ambalažnim lakovima zbog mogućnosti jednoslojnog lakiranja [1, 12].

Poliuretani su smole kod kojih se ponavljaju jedinice NH-CO-O-. Premazna sredstva na osnovi poliuretana su jedno- ili češće dvokomponentna. Kvalitetnije prevlake daju dvokomponentna sredstva koja otvrdnjavajući tvore opne s lijepim izgledom (tj. s nijansom i sjajem) postojanim na sunce, otporne na abraziju i na temperature do 170 °C. Važno im je obilježje da u ovisnosti o sastavu vrlo široko variraju u svojstvima, tako da mogu biti meke i rastezljive (gumaste, elastomerne), odnosno tvrde i povrativo taljive pri grijanju (termoplastične, plastomerne), odnosno tvrde i netaljive nakon katalitičkog ili toplinskog otvrdnjavanja (duroplastične ili duroplasti). Prednost im je i postojanost u kiselim i lužnatim vodenim otopinama i u organskim otapalima. Nova generacija vodenih poliuretanskih premaza sve više ulazi u primjenu zbog sve većeg pritiska agencija za zaštitu okoliša [12].

Kao neizostavna vrsta veziva poglavito u posljednje vrijeme valja spomenuti i **vodotopive smole** koje se sastoje od polimera relativno niske molekularne mase (<10000). To su alkidi, poliesteri, poliakrilati, epoksidi, epoksi esteri. Vodotopiva veziva sadrže i organska otapala ($\leq 10-15$ masenih %) koja potječu iz proizvodnje i uglavnom su alkoholi, glikol eteri, a topivi su u vodi ili se sa vodom miješaju. Njihova je prednost široko područje sušenja (fizikalno, oksidativno, pri povišenoj temperaturi) i širok niz mogućnosti primjene (uranjanje, polijevanje, štrcanje, elektrotaloženje) [1].

4.1.2. Pigmenti

Pigmenti su definirani kao netopive organske ili anorganske tvari koje selektivno apsorbiraju i reflektiraju svjetlost, a posljedica toga je određeno obojenje, koje daju premazima. Osnovna boja i svojstva otpornosti pigmenata određeni su njihovim kemijskim sastavom, dok su nijansa, intenzitet, pokrivenost, moć bojanja i postojanost modificirani drugim čimbenicima.

Uloga pigmenata je da premaz učine neprozirnim, da povećaju mehanička i zaštitna svojstva premaza, te njihovu kemijsku i termičku postojanost. i da poboljšaju refleksiju svjetlosti., a time smanje zagrijavanje i fotodestrukciju.

Zaštitno djelovanje pigmenata može biti pasivirajuće, inhibitorско, neutralizirajuće i djelovanje katodnom zaštitom [4].

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

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

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

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

Najznačajniji pigmenti sadrže olovne i cinkove soli [4]:

- **olovni minij** (crveni minij, Pb_3O_4), najznačajniji je pigment za temeljni premaz u zaštiti željeza jer pasivira željezo,
- **olovni sulfat** ($PbSO_4$) ima inhibitorsko i neutralizirajuće djelovanje, otporan je prema vodi pa se upotrebljava za podvodne boje,
- bazični **olovni karbonat** (olovno bjelilo, $PbCO_3$, $Pb(OH)_2$) bijele je boje a primjenjuje se za pokrivne premaze koji su izloženi vlažnoj atmosferi jer slabo bubri, ali je jako osjetljiv prema H_2S i SO_2 jer se stvara crni PbS ,
- **olovni kromat** ($PbCrO_4$) se dodaje temeljnom premazu jer djeluje pasivirajuće na željezo,
- **olovna glađ** (PbO) ima slaba zaštitna svojstva, pa se upotrebljava kao dekorativni pokrivni pigment,
- **olovni suboksid** (Pb_2O) se primjenjuje za temeljni i zaštitni premaz,
- **cinkovi kromati** postaju sve značajniji zaštitni pigmenti i postepeno zamjenjuju olovni minij, a djeluju pasivirajuće na željezo aluminij i magnezij,
- **cinkovo bjelilo** (ZnO) ima neutralizirajuće djelovanje i dobro apsorbira ultraljubičasto svjetlo čime štiti vezivo od razaranja,
- **cink** u prahu katodno štiti čeličnu površinu,
- **željezni oksid** (Fe_2O_3) se upotrebljava u temeljnom premazu za zaštitu predmeta u atmosferi, morskoj vodi i kemijskoj industriji,
- **titanov dioksid** (TiO_2) je bijeli pigment, inertan prema kemijskim i atmosferskim utjecajima,
- **silicijev karbid** (SiC) se upotrebljava za zaštitu predmeta u kiselinama i dimnim plinovima,
- **crni pigmenti** (ugljen, čađa, i grafit) upotrebljavaju se kao pigmenti za toplotalne boje.

4.1.3. Punila

Jeftini pigmenti nazivaju se punila. Praškaste su tvari anorganskog podrijetla koje smanjuju poroznost ali i cijenu finalnog proizvoda. U boje se dodaju uglavnom radi kontrole reoloških svojstava boje, kao ugušćivači, za poboljšanje mazivosti ili svojstava tečenja, za sniženje ili povišenje sjaja, za poboljšanje mehaničkih svojstava i za poboljšanje svojstva barijere filma tj. zbog otpornosti filma prema difuziji vode i agresivnih plinova. Dobivaju se ili iz prirodnih minerala ili sintetskim taloženjem iz vodenih otopina.

Prema kemijskom sastavu razvrstavaju se na sulfate, karbonate, okside i silikate [7].

Sulfati (kalcijev CaSO_4 i barijev BaSO_4) imaju različite prednosti zbog kojih se upotrebljavaju kao punila. Tako kalcijev, koji se dobiva kalcinacijom sirovog gipsa ima dobru toplinsku otpornost, ali i nedostatak što je topiv u vodi i osjetljiv na prisutnost vlage. Koristi se u sastavu pigmenata i kao punilo u temeljima. Barijev sulfat se može pripremiti sintetski ili se dobiva iz minerala barita. Prednost kojom se ističe je njegova kemijska inertnost, visoki indeks loma i dobra sposobnost kvašenja i dispergiranja. Koristi se u nekim završnim lakovima za povišenje sjaja, dok u temeljima ima ulogu punila [7].

Karbonati (kalcijev CaCO_3) se dobivaju kopanjem, drobljenjem i mljevenjem vapnenca ili miješane kalcij-magnezij rude dolomita. postoje i sintetski, ali su znatno skuplji. Upotrebljavaju se u značajnoj mjeri, ali imaju i negativnu stranu što su reaktivni s kiselinama. Zbog toga dolazi kod primjene u vanjskim bojama do degradacije filma koja može biti ubrzana kiselim kišama [7].

Oksidi (silicijev(IV)oksid(SiO_2)) je oksid koji najčešće rabimo kao punilo, a njegovi pojavni oblici koji najčešće nalazimo u upotrebi su kvarc i diatomejska zemlja. Zbog niske cijene koristi se u predlakovima i matiranim bojama, jer omogućuje lako mazanje i poboljšava prijanjanje pokrivnih lakova efektom zuba. Negativne su mu strane što ga je zbog teksture teško dispergirati, abrazivan je i ima sklonost taloženju [7].

Silikati (kaolin ili glina, magnezijev silikat ili talk, kalcijevi silikat) poboljšavaju i pojeftinjuju boje u ovisnosti o prednostima koje daje njihov sastav. Tako gline zbog bjeline koja je postignuta kalciniranjem koristimo u bojama na bazi vode i u bojama za horizontalnu signalizaciju. Talk može imati čestice poput vlakana, lamela ili zrna. Vlaknasti talkovi poboljšavaju reološka svojstva boja, smanjuju sjedanje pigmenata i curenje, te poboljšavaju mazivost boje. Lamelarni imaju odlično svojstvo brušenja, pa se koriste i u temeljima [7].

Bitno je naglasiti da punila i pigmenti moraju biti kompatibilni međusobno, s vezivima premaznih sredstava i s podlogama na koje se nanose, što znači da se moraju lako miješati s vezivima i da ne smiju izazivati štetne kemijske reakcije ni prije ni poslije prevlačenja.

4.1.4. Aditivi

Aditivima smatramo one tvari koje unatoč neznatnog udjela u formulaciji premaza imaju značajan utjecaj na svojstva. Dodaju se da bi se spriječili nedostaci u premazima ili da daju specifična svojstva koja se inače teško postižu.

Dijele se prema nedostatku na koji djeluju na slijedeće skupine [1]:

- Okvašivači i disperzanti,
- reološki aditivi,
- antipjeniči,
- aditivi za poboljšanje izgleda površine,
- sušila i katalizatori,
- konzervansi,
- svjetlosni stabilizatori i
- korozijski inhibitori.

4.1.5. Otapala

Otapala (razrjeđivači) su organski spojevi u kojima se vezivo otapa, ali pri tome ne dolazi do kemijskih promjena . Upotrebljavaju se za postizanje određene viskoznosti zaštitnih sredstava, tako da se ona mogu lako nanijeti na metalnu površinu.

Dijelimo ih na tri osnovne skupine [1]:

- ugljikovodici,
- derivati ugljikovodika sa kisikom,
- klorirani ugljikovodici.

Ugljikovodici se opet dijele na:

- alifatske ugljikovodike,
- aromatske ugljikovodike,
- terpene,

a derivati ugljikovodika s kisikom na:

- alkohole,
- estere,
- ketone,
- glikole.

Alifatski ugljikovodici su organski spojevi isključivo od ugljika i vodika. Dobro otapaju mineralna ulja, masna ulja (osim ricinusovog), voskove i parafin. Dominantnu ulogu u industriji boja imaju benzini kao otapala ili razrjeđivači za uljne boje, alkidne smole, klor kaučuk, katrane, bitumene i neke vinil klorid kopolimere [1].

Aromatski ugljikovodici imaju prstenastu strukturu poznatu kao benzenska jezgra. otapaju ricinusovo ulje, uljem modificirane alkidne smole, uljem modificirani stiren, zasićene poliesterske smole, polistiren, poliakrilat. Koriste se također kao razrjeđivači otopina, celuloznih etera i estera.

Alkoholi se razlikuju od ugljikovodika od kojih se izvode samo po jednoj hidroksilnoj skupini, no i to je dovoljno da imaju bitno različita svojstva. Najzastupljeniji u proizvodnji boja je butanol koji ima odličnu sposobnost otapanja većine prirodnih i sintetskih smola, masti i ulja, poboljšava razrjeđivanje otopine nitroceluloze s neotapalima, povoljno djeluje na razlijevanje, sprečava efekt maglenja. Propanol spada u lako hlapive alkohole i služi za vlaženje nitroceluloze (pri transportu i rukovanju), a također i kao otapalo u nitro lakovima [1].

Benzilni alkohol je teškohlapiv i otapa celulozne estere i etere, masti, ulja i alkidne smole. U malim količinama služi za povišenje sjaja i bolje razlijevanje, a djeluje kao omekšivač u zrakosušivim lakovima. Cikloheksanol je također teško hlapivi alkohol i koristi se u nitrolakovima i uljnim bojama. Usporava sušenje, sprječava magljenje, te poboljšava razlijevanje i povišuje sjaj [1].

Esteri su bistre, bezbojne tekućine često ugodnog, voćnog mirisa. Najvažniji esteri u proizvodnji boja i lakova su acetati. Etil-acetat ima značajnu primjenu kod brzосуšivih lakova, a Butil-acetat se smatra najvažnijim umjereno hlapivim otapalom u industriji boja. Njegova hlapivost je dovoljno visoka da ishlapi brzo iz boje, ali dovoljno niska da spriječi kratere, magljenje i nedostatke u razlijevanju [1].

Ketoni su bistre bezbojne vrlo pokretne tekućine, karakterističnog mirisa. Niži ketoni otapaju polarne smole, masti, ulja i manje polarne tvari. Viši ketoni naročito dobro otapaju nepolarne smole, polimere i kopolimere. Aceton je predstavnik s odličnim svojstvom otapanja velikog broja polarnih veziva, a vrlo visoka hlapivost mu daje važno mjesto u brzo sušivim nitrolakovima [1].

Metil izobutil keton otapa velik broj prirodnih i sintetskih smola i njegovim korištenjem se postižu važna svojstva kao što su dobro razlijevanje i viši sjaj, a kod nitro lakova poboljšava otpornost na magljenje.

Cikloheksanon vrlo dobro otapa nitrocelulozu, kolofonij, šelak alkidne smole, klor kaučuk, masti, ulja, voskove itd.. Izoforon je netopiv u vodi, a otapa velik broj prirodnih i sintetskih

veziva. Povećuje sjaj, poboljšava razlijevanje, prijanjanje i kvašenje. Koristi se kod zrakosušivih i pečenih lakova.

Glikoli su spojevi iz grupe dvovalentnih alkohola. Predstavnik glikola je Butil-glikol koji je neutralna, bezbojna tekućina vrlo blagog mirisa. Miješa se sa vodom i organskim otapalima, pa mu je primjena vrlo velika [1].

Za mnoge od navedenih otapala danas vrijedi potpuna ili djelomična restrikcija upotrebe od strane agencija za zaštitu okoliša. Restrikcije postoje i prema vrsti i prema maksimalnom sadržaju organskih otapala (VOC) u pojedinim proizvodima. Nametnuta ograničenja predstavljaju velike probleme proizvođačima boja kod formulacija i razvoja novih proizvoda, jer je za postizanje traženih tehničkih svojstava boja potrebno uložiti jako mnogo truda i vremena u istraživanja. Iz svega toga proizlazi da se prisilna supstitucija etabliranih i provjerenih otapala sa ekološki prihvatljivijima morala odraziti i te kako na svojstva premaza.

4.2. Tehnologija nanošenja premaza

Od suhog naliča premaza očekuju se slijedeća svojstva [15]:

- prionjivost na podlogu,
- otpornost na trošenje,
- otpornost na mehaničke utjecaje,
- otpornost na vremenske utjecaje,
- elastičnost,
- nepropustljivost za korozijske čimbenike (barijerni efekt),
- kemijska inertnost,
- kompaktnost,
- minimalna apsorpcija i
- dekorativnost.

Da bi boja zadovoljila sve ove zahtjeve ili barem dio koji očekujemo kod antikorozijske zaštite čeličnih konstrukcija, potrebno je poznavati tehnologiju njenog nanošenja. Treba uvijek imati na umu da je i najbolje odabran i najskuplji premazni sustav lako upropastiti nepažljivim postupcima prije, za vrijeme i poslije nanošenja.

Tehnologija nanošenja premaza obuhvaća [15]:

- pripremu podloge koja se sastoji u čišćenju i kondicioniranju stanja površine,
- samo nanošenje premaznih sredstava i
- završna obrada (sušenje/otvrdnjavanje premaza).

Ako se tehnološki postupak ne provede kako treba, ne može se postići željeni zaštitni učinak iako je odabran optimalni premazni sustav. Stoga je nužno odabrati i optimalni postupak, nabaviti opremu za njegovo provođenje i adekvatnom kontrolom osigurati tehnološku disciplinu. Slaba zaštitna moć premaza često je posljedica nekvalitetne predobrade, kojom se mora osigurati, prije svega, čvrsto prianjanje neposrednim kontaktom između metala i veziva temeljnog sloja, kako ne bi došlo do odvajanja djelovanjem neizbježnog mehaničkog naprezanja na međupovršini. Takvo je naprezanje posljedica vanjskih sila koje opterećuju premaz i podlogu u eksploataciji, bilo u statičkim ili još opasnijim dinamičkim okolnostima. U praksi se uvijek javljaju barem smična toplinska naprezanja između podloge i premaza pri temperaturnim promjenama zbog različitih koeficijenata termičke ekspanzije. Ako naprezanja nadvladaju adheziju i koheziju premaza, on puca i odvaja se od podloge koja ostaje (barem lokalno) izložena korozivnom mediju. Unutar višeslojnih premaza katkad se javlja i gubitak međusobne adhezije koji ugrožava zaštitnu sposobnost, ali to je obično posljedica inkompatibilnosti veziva u susjednim slojevima, što nije teško izbjeći. Radi punog zaštitnog učinka moraju se s metalne površine ukloniti masne tvari, voda i vodene otopine, produkti korozije, prašina, naslage kamenca i čađe itd. Istodobno predobradom valja postići optimalnu hrapavost jer je adhezija minimalna na sasvim glatkoj podlozi, dok prevelika hrapavost onemogućuje popunjavanje udubina i prekrivanje izbočina temeljnim slojem. Kvalitetna priprema metala za nanošenje premaza obavlja se mnogim mehaničkim, kemijskim, elektrokemijskim i termičkim metodama.

Postupci koji se upotrebljavaju za pripremu površine su [16]:

- odmašćivanje,
- odmašćivanje mlazom vodene pare,
- ručno mehaničko čišćenje,
- strojno čišćenje,
- hidrodinamičko čišćenje ("vodeno pjeskarenje") i
- čišćenje mlazom abraziva.

4.2.1. Odmašćivanje

Odmašćivanje služi za odstranjivanje bioloških i mineralnih masnih tvari koje se nakupljaju na površinama čeličnih obradaka. Do nakupljanja dolazi prilikom rukovanja obradcima uvijek masnim rukama, od masnih sredstava koja se koriste za hlađenje i podmazivanje prilikom mehaničke obrade ili plastične deformacije, kao i od masnih prevlaka za privremenu zaštitu (konzerviranje). Odmašćivanje čeličnih konstrukcija se provodi fizikalnim otapanjem u hlapivim organskim otapalima. Najčešće se primjenjuju alifatski (lančani) ugljikovodici (npr. benzin, petrolej), te halogenirani alifatski ugljikovodici (npr. trikloretilen, triflourtrikloretilen).

Glavni nedostatak ugljikovodika je njihova zapaljivost što onemogućava njihovo grijanje prilikom upotrebe koje bi ubrzalo odmašćivanje. Također radi opasnosti od požara upotrijebljeni ugljikovodici se ne smiju baciti u kanalizaciju niti regenerirati destilacijom. Halogenirani ugljikovodici nisu zapaljivi, tako da se mogu koristiti pri povišenim temperaturama i regenerirati odvajanjem masnoća iz zamašćenih običnom destilacijom. Pare halogeniranih ugljikovodika razaraju ozonski sloj u atmosferi, pa se po preporuci međunarodnih organizacija za zaštitu okoliša zamjenjuju ekološki prihvatljivijim sredstvima za odmašćivanje. Nedostatak spomenutih otapala je što se slabo ili uopće ne miješaju sa vodom, pa to uzrokuje teškoće prilikom odmašćivanja ploha koje su i mokre i masne kakve često susrećemo u praksi. Problem odmašćivanja vlažnih predmeta rješava se emulzijama organskih otapala u vodi ili emulzijama vode u organskim otapalima. Te se emulzije pripremaju miješanjem tako da se otapalima koja se ne razrjeđuje sa vodom dodaju emulgatori. Emulgatori su organske tvari koje smanjuju međupovršinsku napetost između otapala i vode, tako da se mogu dobiti dovoljno stabilne emulzije. Postoje i otapala koja se miješaju sa vodom (npr. etanol, aceton), ali ona su zapaljiva i dosta skupa [2].

Za odmašćivanje se upotrebljavaju i razrjeđivači organskih premaznih sredstava. To su smjese hlapivih organskih kapljevine, i to najčešće različitih ugljikovodika, estera, ketona i alkohola. Razrjeđivači su također zapaljivi i ne miješaju se s vodom.

Odmašćivanje organskim otapalima provodi se trljanjem obradaka natopljenom pamučnom tkaninom (uglavnom u malim radionicama) ili uranjanjem obradaka u otapalo. Uranjanje može biti jednokratno ili višekratno. Višekratno se naziva i baterijsko jer se koristi više posuda sa otapalom u koje se obratci uzastopno uranjaju. U primjeni se još sreće odmašćivanje prskanjem, te parno i ultrazvučno odmašćivanje. Parno se sastoji od izlaganja hladnih predmeta pari otapala. Para se na obracima kondenzira i otapa masne tvari. Kod ultrazvučnog se odmašćivanja proces odmašćivanja ubrzava korištenjem ultrazvuka koji proizvode vibratori uronjeni u otapalo. Valovi ultrazvuka proizvode izmjeničnu ekspanziju uz tvorbu šupljina i kompresiju uz nestajanje tih šupljina. Udarno djelovanje tih implozija odvaja masne tvari od površine obradka, a pri tom se mehanički uklanjaju i čvrste čestice (npr. prašina, abrazivi, strugotine i čađa).

Masne se tvari mogu sa površine obradaka odstraniti i tretiranjem sa lužnatim otopinama. Lužnate otopine za odmašćivanje pripremaju se iz hidroksida, karbonata, silikata, borata i fosfata natrija i kalija. Primjenjuju se pri temperaturi između 50 i 100 °C uranjanjem 3 do 10 minuta (uz miješanje) ili prskanjem tijekom 0,5 do 3 minute. Bitno je naglasiti da se prilikom odmašćivanja uranjanjem na površini lužnatih otopina gomila masna pjena koju je potrebno uklanjati jer bi se prolaskom kroz nju obradci ponovo zamastili. Odmašćivanje lužnatim otopinama može se također bitno ubrzati izlaganjem ultrazvuku tijekom uranjanja.

Odmašćivanje se moguće izvesti i upotrebom sredstava za kvašenje. To su površinski aktivne tvari koje smanjuju napetost na površini kapljevina olakšavajući time dispergiranje drugih tvari. Za odmašćivanje služe razrijeđene tople otopine sredstava za kvašenje u vodi, u kojima se lako dispergiraju masne tvari s površine obradaka uranjanjem uz miješanje, prskanjem ili izlaganjem ultrazvuku. Sredstva za kvašenje se dijele na sapune i detergente. Sapuni se dobivaju iz prirodnih masnih tvari i jakih lužina, a detergentski se dobivaju sintetički. Kod odmašćivanja sredstvima za kvašenje radi se pri temperaturama iznad 50 °C, a zamašćene su otopine sklone pjenjenju slično lužnatim sredstvima za odmašćivanje [2].

4.2.2. Odmašćivanje mlazom vodene pare

Za grubo odmašćivanje često se služimo mlazom vodene pare, odnosno smjesom vodene pare i vode, koja se proizvodi u kotlovima grijanjem vode na temperaturu iznad 150 °C. Postupak čišćenja se temelji na mehaničkom učinku kapljica iz mlaza pri sudaru sa masnom površinom i na grijanju masnih tvari kondenzacijom pare i dodiranjem s vrelom vodom. Uslijed toga dolazi do cijedenja masnih tvari i vode sa obradaka. Odmašćivanje možemo ubrzati dodavanjem vodi lužnatih tvari ili sredstava za kvašenje. Postupak je prikladan za čišćenje vrlo prljavih predmeta na čijim su plohamasne tvari pomiješane sa drugim onečišćenjima.

Masne tvari sa površina obradaka možemo ukloniti i spaljivanjem. Spaljivanje se izvodi iznad 180 °C, pri čemu nastaju plinoviti produkti, CO₂ i vodena para. Kod spaljivanja je bitan dovoljan pristup zraka kako bi se spriječila pojava čađe koja bi djelomično ostala na predmetima. Grijanje se vrši strujom vrućeg zraka, infracrvenim zrakama ili izravno plamenom.

Potpunost odmašćivanja ispituje se tzv. vodenim testom pri ispiranju. Kada je odmašćivanje dobro provedeno voda koja kvasi odmašćene plohe tvori neprekinuti film koji se na podlozi zadržava minimalno 30 sekundi. Kada se taj film lomi odnosno dolazi do pojave tzv. suhih otoka ili se čak skuplja u kapljice, površina je još uvijek masna [2].

4.2.3. Ručno mehaničko čišćenje

Ručno mehaničko čišćenje se koristi samo za uklanjanje boje, hrđe ili kamenca koji labavo prijanjaju na podlogu. Primarno se zbog svoje sporosti ta metoda koristi za čišćenja na određenim manjim mjestima i nije prikladna za veće plohe. Pod ručnim alatom se podrazumijevaju strugala, žičane četke, dljeteta, abrazivi na raznim podlogama, čekići za lomljenje i sl.. Za čišćenje nelegiranih i niskolegiranih čelika koriste se četke od ugljičnog čelika, a za visokolegirane čelike služe četke od nehrđajućeg čelika. Četke se izrađuju od ravne ili valovite žice koja se u snopovima usađuje u perforirane drvene, aluminijske ili kartonske podloge. Pritom se četke u pojedinom snopu obično suču (frču). Četke se razlikuju po gustoći žica, odnosno po njihovu

broju na jedinicu površine podloge. Promjer žica je 0,05 do 1 mm, a njihova duljina se kreće od 20 do 70 mm. Bitno je naglasiti da se četkanjem ne može postići velika glatkoća. Četke se u radu prljaju i treba ih povremeno očistiti odmaščivanjem, kiselinskim nagrivanjem, ili drugim postupcima.

Kod ručnog mehaničkog čišćenja abrazivima upotrebljava se različito oblikovano tzv. brusno kamenje. Lijepljenjem abraziva na razne podloge (platna, papire i dr.) dobivaju se alati kojima se također provodi mehaničko čišćenje. Abrazivi se klasificiraju prema veličini zrnaca. Abrazivna sredstva veće finoće označavaju se većim brojem, dok se sredstva za grublju obradu označavaju manjim brojevima [2].

4.2.4. Strojno mehaničko čišćenje

Strojno mehaničko čišćenje je u prvom redu brže od ručnog. Provodi se korištenjem električnih ili pneumatskih uređaja. Kod četkanja se koriste suhi i mokri postupak. Mokar postupak se provodi uz prisustvo otopine sapuna. Rotacijske četke mogu biti u obliku kolutova i u obliku kistova koji rotiraju oko svoje osi. Obodna brzina rotacijskih četki u obliku kolutova kreće se između 15 i 40 m·s⁻¹. Uz određeni pritisak četke se slabije prilagođuju obliku predmeta, ali brže skidaju strugotine ako su gušće, ako su žice deblje i kraće te ako se okreću većom brzinom. Obrada metalnih traka i limova izvodi se posebnim strojevima sa širokim valjkastim četkama [2].

Kompaktni rotacijski brusni alati su u obliku ploča, kolutova, valjaka ili profilirani (najčešće tanjurasti čunjasti, i zvonoliki. Oni obično imaju u sredini rupe ili ugrađena čelična vretena za montažu na vratila, odnosno u stezne glave strojeva. Kompaktni brusni alati međusobno se razlikuju ne samo po tvrdoći i veličini zrnaca abraziva nego i po otporu prema odvajanju tih zrnaca prilikom upotrebe, tj. po tvrdoći alata. Oznake velikim slovima od E do K imaju meki alati, L do O oni srednje tvrdoće, a oznake P do Z tvrdi alati. Brzina se trošenja alata smanjuje s tvrdoćom. Treba naglasiti da se lokalna brušenja (npr. zavara, uljevaka, spojnih bridova i dr.) obavlja tvrdim alatima nego plošno brušenje. Istrošena sredstva i alati sa nalijepljenim abrazivima načelno se mogu regenerirati, i to oštrenjem ili obnovom radnog sloja. Oštrenje se provodi brušenjem kolutova ili traka brusnim kamenjem sa još tvrdim abrazivima, čime se otklanjaju tupa i "začepljena" (prljava) abrazivna zrnca. Na taj način se uspješno mogu alati regenerirati jedanput do triput, a daljnjim se oštrenjem nalijepljeni abraziv potpuno uklanja, nakon čeka se ponovnim lijepljenjem radni sloj još nekoliko puta može obnoviti, što se lako obavlja na kolutovima, a mnogo teže na trakama [2].

Nabrojane alate se može montirati na strojeve s ugrađenim elektromotorima koji imaju produžene osovine, a može ih se montirati i na prenosive pneumatičke ili električne uređaje.

4.2.5. Hidrodinamičko čišćenje

Hidrodinamičko čišćenje ili "vodeno pjeskarenje" je tehnika čišćenja koja se u potpunosti temelji na energiji vode koja udarajući po površini postiže efekt željenog čišćenja. Kod ovog postupka se ne upotrebljavaju abrazivna sredstva, pa je vrlo pogodan sa ekološke strane. Postoje dva tipa hidropjeskarenja koja se razlikuju po veličini tlakova koji se koriste za provođenje postupaka. Jedan tip se provodi pod tlakom višim od 700 bara (HPWI-high pressure water jetting), a drugi pod ultra visokim tlakom višim od 1700 bara (UPWI-ultra high pressure water jetting) [17]. Kod vodenog pjeskarenja može se koristiti topla ili hladna voda, kao i detergentsi. Vodenim pjeskarenjem se otklanjaju luskave naslage hrđe, stare boje, kamenac, okujina, ljevačke kore i druge nečistoće sa površina. Postupak je pogodan za velike površine. Poslije tog hidrodinamičkog postupka predmeti se po potrebi suše toplim zrakom.

Stupnjeve pripreme površine i čišćenje čelika mlazom vode pod visokim i vrlo visokim pritiskom prije bojanja opisuje zajednički standard NACE No. 5/SSPC-SP 12 (Tablica 3).

Tablica 3: Priprema površine i čišćenje čelika i ostalih tvrdih materijala mlazom vode pod visokim i vrlo visokim pritiskom prije bojanja [20]

WJ vizualni stupnjevi pripreme:	
WJ-1	Uklanjanje sve ranije prisutne vidljive hrđe, premaza, okujine i stranih tijela do postizanja jednoobraznog mat metalnog izgleda.
WJ-2	UHP WJ čišćenje do jednoobraznog mat izgleda s time da na najmanje 95% površine ne smije više biti ranije vidljivih ostataka a na preostalih 5% površine smije biti samo nasumce prisutnih mrlja od hrđe, boje i stranih tijela.
WJ-3	HP WJ ili UHP WJ čišćenje do jednoobraznog mat izgleda s time da na najmanje dvije trećine površine ne smije više biti vidljivih ostataka (izuzev okujine), a na preostaloj jednoj trećini smije biti samo nasumce raspršenih mrlja ranije prisutne hrđe, boje i stranih tijela.
WJ-4	Potrebno je jednoobrazno ukloniti svu hrđu, okujinu i boju koja se slabo drži podloge.
SC-1	Površina očišćena do stupnja SC-1 je ona na kojoj nema prisustva onečišćenja koje je moguće otkriti upotrebom raspoložive opreme za ispitivanje na terenu čija osjetljivost otprilike odgovara laboratorijskoj opremi. Onečišćenja koja su bitna za ovaj standard su kloridi, sulfati i topive soli željeza.
SC-2	Površina očišćena do stupnja SC-2 je ona koja sadrži manje od 7 mikrogram/cm ² onečišćenja klorida, manje od 10 mikrogram/cm ² topivih željeznih iona i/ili manje od 16 mikrogram/cm ² onečišćenja sulfata, što se utvrđuje terenskim ili laboratorijskim ispitivanjima pri čemu se koristi pouzdana oprema pomoću koje se ispitivanje može ponoviti.
SC-3	Površina očišćena do stupnja SC-3 je ona koja sadrži manje od 50 mikrogram/cm ² onečišćenja klorida i sulfata, što se utvrđuje terenskim ili laboratorijskim ispitivanjima pri čemu se koristi pouzdana oprema pomoću koje se ispitivanje može ponoviti.
	Napomena: Za SSPC daje se prednost specifikaciji u pisanom obliku - dok kod ISO 8501-1:1988 prednost imaju fotografije.

WJ – (engl. Water Jetting) vodeno pjeskarenje ; SC – (engl. Surface Clining) stupnjevi čistoće površine

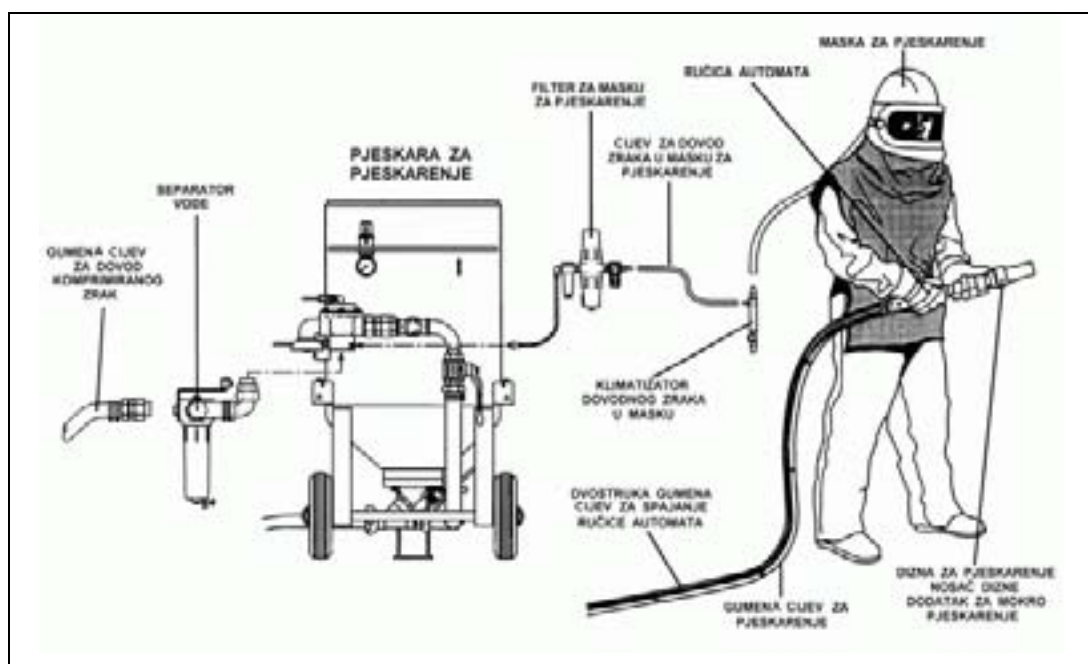
Nedostatak pripreme površine vodenim mlazom je korodiranje obrađene površine, budući da je čelik za izradu konstrukcija neotporan na vodu. Zbog toga se u vodu za čišćenje dozira inhibitor koji sprječava korodiranje površine kod čišćenja. Inhibitor čini vodu neagresivnim za "golu" čeličnu površinu. Nakon pripreme površine, ona se zatim zaštićuje specificiranim sustavom premaza.



Slika 10. Priprema površine vodenim mlazom [6]

4.2.6. Čišćenje mlazom abraziva

Čišćenje površine mijenjanje hrapavosti na obracima moguće je provesti suhim ili mokrim mlazom čestica čija se kinetička energija u trenutku sudara pretvara u mehanički učinak. Čestice koje mogu biti tvrđe ili mekše od obrađivanog materijala mehanički uklanjaju rahla onečišćenja s površine i utiskuju materijal uz otvrdnjavanje. Veličina čestica koje se primjenjuju je za suhi postupak 0,2 do 3 mm, a za mokri postupak su čestice nešto sitnije (minimalno 3 μm). Za obradu mlazom koriste se čestice od kremenog pijeska, zrnca elektrokorunda i silicijeva, borova te volframova karbida, sačma od ugljičnog ili nehrđajućeg čelika, bijelog ili kovkastog lijeva, valjčići dobiveni sjeckanjem hladno vučene čelične žice i dr.. Obrada mlazom pijeska naziva se pjeskarenje ili sačmarenje [5].



Slika 11. Skica opreme za pjeskarenje – "blasting" [21]

Mlaz čestica se dobiva:

- pneumatičkim suhim ili mokrim postupkom, tj. primjeno komprimiranog zraka,
- centrifugalnim suhim ili mokrim postupkom i
- hidrauličnim postupkom, tj. primjenom tlaka vode.

Pneumatički suhi postupak provodi se pištoljima na komprimirani zrak u koje se sredstva dovode gravitacijski iz spremnika iznad pištolja, nasisno iz spremnika ispod pištolja ili tlačno iz spremnika pod tlakom zraka. Najčešće se primjenjuju tlačni pištolji koji daju brže i gušće mlazove od drugih. Tlak zraka u pištoljima obično se kreće između 0,3 i 0,7 MPa . Za obradu metalnim česticama je potreban viši tlak nego pri radu sa zrnima abraziva. Ušće pištolja obično je udaljeno od predmeta 200 mm, a mlaz se usmjerava pod kutem na obrađivanu plohu. Kod upotrebe zrnaca abraziva taj kut je os 20 do 30°, a za obradu metalnim česticama kut je 30 do 45°. Jedan pištolj raspršuje 1 do 50 kg·min⁻¹ sredstva za obradu trošeći 0,4 do 10 m³·min zraka . Pri suhom se postupku mrve krhke mineralne čestice tvoreći prašinu koja je neprimjenjiva za dalji rad, a štetno djeluje na dišni sustav. posebno je opasna kremena prašina jer izaziva tešku plućnu bolest silikozu. Zbog toga se pri upotrebi pneumatskih pištolja koriste skafanderi u koje se uvodi čisti zrak (Slika 12).



Slika 12. Radnik u skafanderu za pjeskarenje [22]

Često se koriste i tzv. vacu-blast pištolji s ugrađenim odsisnim sustavom za uklanjanje prašine, ali je rad sa tim uređajima skuplji od rada sa običnim tlačnim pištoljima. Pri radu sa metalnim česticama ne nastaje prašina.

Centrifugalni suhi postupak zasniva se na raspršivanju sredstava za obradu njihovim privođenjem u središte raspršivača, tj. kotača sa lopaticama, koji okreće elektromotor snage 5 do 30 kW obodnom brzinom od 60 do 80 m·s⁻¹. Nastali se mlaz vodilicama usmjerava prema predmetima. Jedan centrifugalni kotač može raspršiti do 720 kg·min⁻¹ čelične sačme. Centrifugalni se uređaji za razliku od pneumatičkih, uveliko mehaniziraju, pa postoji čitav niz strojeva prilagođenih obliku i veličini obrađivanih predmeta. Oni se obično nazivaju sačmarilice. Postoji tri tipa: sačmarilice s koritom (bubnjem), s okretnim stolom i s protočnim transporterom. Treba napomenuti da se čestice suhim postupkom troše, pa njihov granulometrijski sastav u tijeku rada postaje finiji nego u početnom stanju. Obrada mlazom najčešće se provodi stupnjevito sve finijim česticama, a jedan ciklus traje 4 min do 1 sat. Potrebno je naglasiti da se tanki predmeti mogu suhom obradom deformirati, osobito visokotlačnim sačmarenjem, kao i to da se sredstva za suhi postupak treba regenerirati, odnosno zamijeniti.

Pneumatički mokri postupak uglavnom se primjenjuje za finiju obradu, pa se često primjenjuje na predmetima koji su grubo obrađeni suhim postupkom. Mokri se mlaz sastoji od vodenih suspenzija zrnaca silicij-karbida, umjetnog ili prirodnog korunda, kremenca, bor karbida i dr., a mnogo rjeđe od suspenzija metalnih čestica. Na kilogram spomenutih čvrstih čestica dolazi 2 do 4 dm³ vode, obično to više što su čestice sitnije. Vodi se često dodaju i površinski aktivne tvari kao i inhibitori korozije. Suspenzije se pripremaju mehaničkim miješanjem, propuhivanjem zraka ili cirkulacijom pomoću crpki. Suspenzije se najčešće privode u pneumatičke pištolje crpkama, a rjeđe ih sami pištolji nasisavaju ako su pripremljene mehaničkim miješanjem, odnosno propuhivanjem zraka, no tada je učinak raspršivanja manji. Pneumatički pištolji za mokru obradu rade uz tlak zraka od 0,3 do 0,9 MPa, a razmak obrađivanog predmeta od ušća pištolja kreće se između 50 i 300 mm. Optimalni je upadni kut za finiju obradu tim postupkom samo 15 do 30°, a za grublju obradu 40 do 60°.

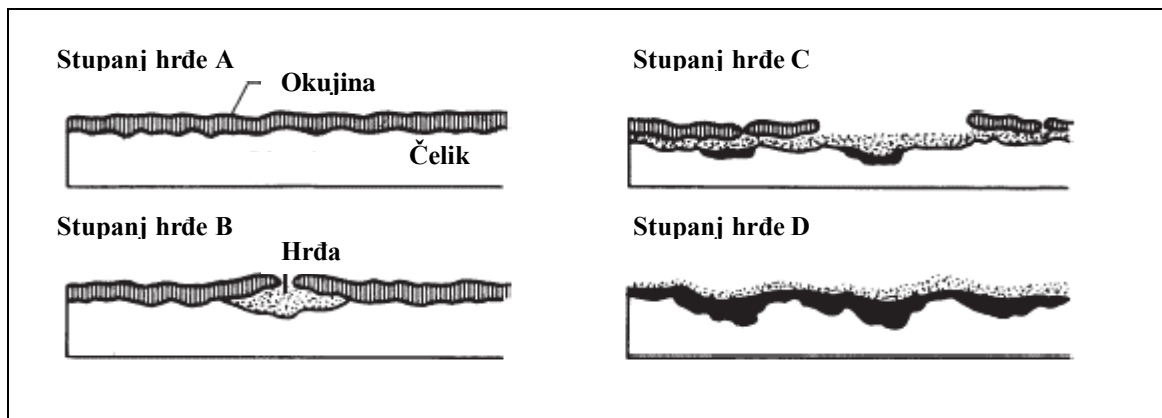
Za mokru i suhu obradu se u novije vrijeme upotrebljavaju centrifugalni raspršivači, i to isključivo u visokomehaniziranim postrojenjima.

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

Uređaji za mokri postupak su najčešće konstruirani tako da rabljenu suspenziju automatski vraćaju u proces, tako da je potrošnja sredstava za obradu manja kod mokrog postupka u odnosu na suhi. Prednost mokre obrade je i što kod nje za razliku od suhe praktički uopće ne nastaje prašina i ne deformira se mehanički osjetljivi predmeti.

Standard koji opisuje izgled površine prije pripreme i stupnjeve pripreme površine čeličnih materijala je HRN ISO 8501-1. Stanje površine prije pripreme u tom standardu je stupnjevano na slijedeći način [20]:

- A – Čelična površina znatno pokrivena okujinom koja dobro prijanja uz podlogu, uz malo ili nikakvo prisustvo hrđe.
- B – Čelična površina koja je počela hrđati i sa koje se okujina počela ljuskati.
- C - Čelična površina na kojoj je okujina zahrđala do te mjere da je otpala ili se da skinuti rašketanjem, ali koja pokazuje vrlo blagu rupičastu koroziju vidljivu golim okom
- D – Čelična površina na kojoj je okujina zahrđala i otpala i na kojoj je općenito moguće zamijetiti rupičastu koroziju golim okom.

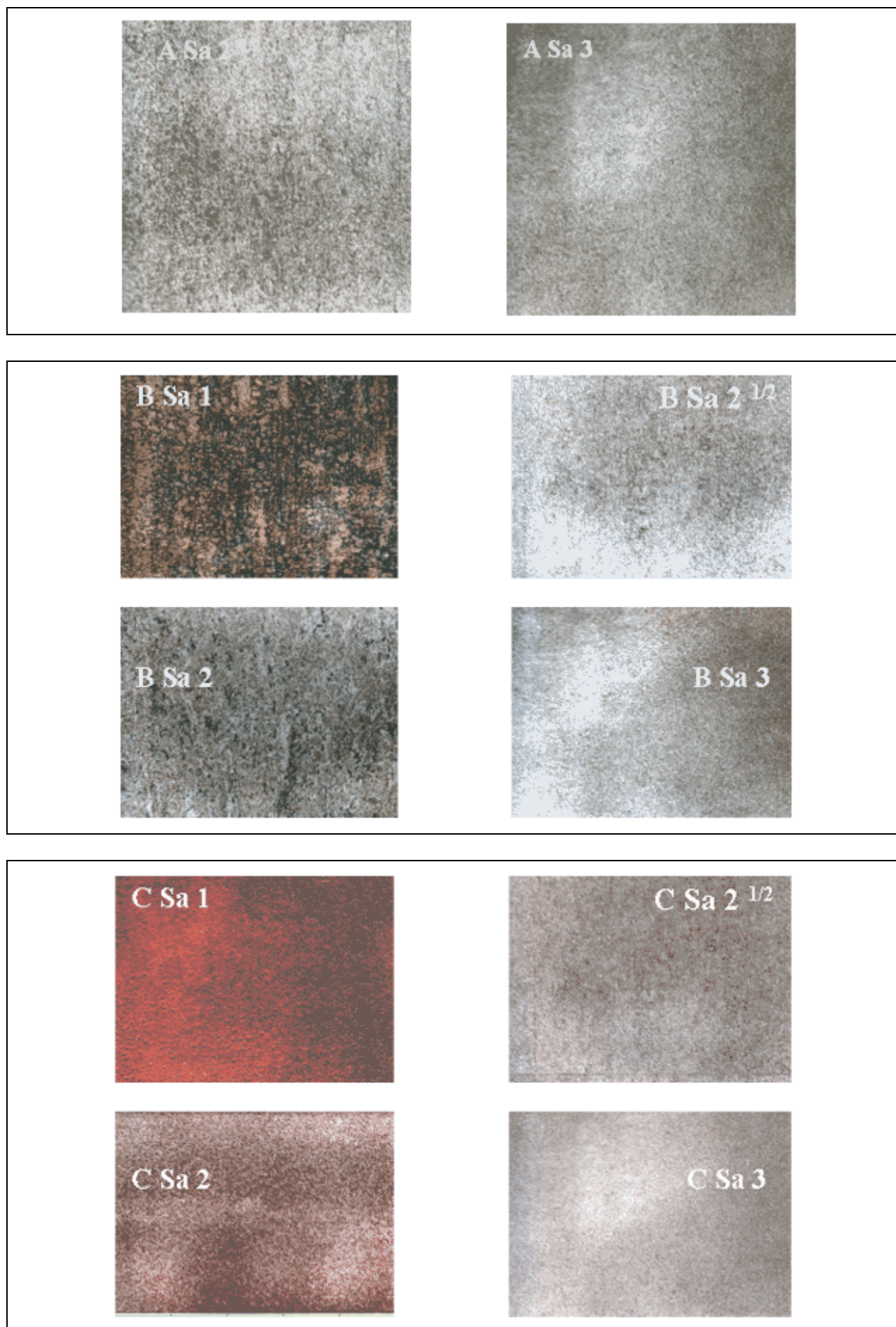


Slika 13. Stupnjevi stanja površine prije čišćenja [20]

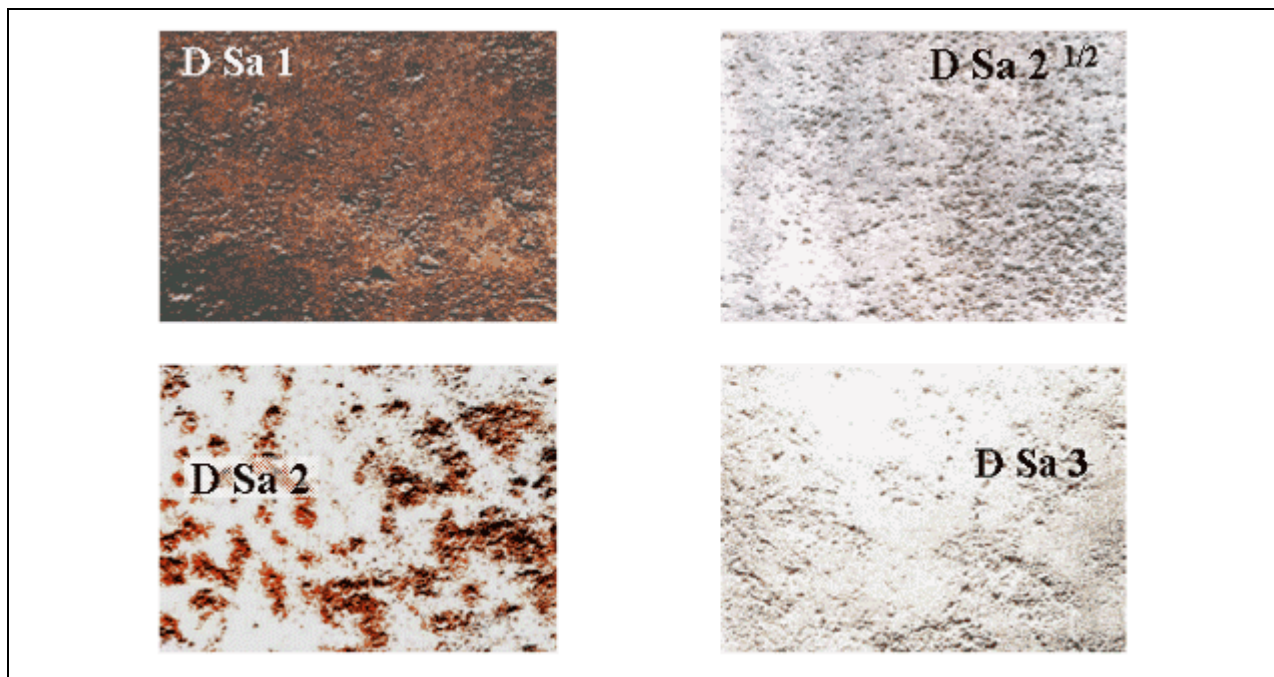
Stupnjeve pripreme površine mlazom abraziva prema HRN ISO 8501-1 prikazuje tablica 4.

Tablica 4: Stupnjevi pripreme površine mlazom abraziva [20]

O z n a k a	O p i s
Sa 3	<p>Čišćenje mlazom abraziva do čistog čelika</p> <p>Kad se promatra bez uvećanja, površina mora izgledati tako da se na njoj ne smije vidjeti ulje, masnoća i nečistoće te na njoj ne smije biti prisutne okujine, hrđe, premaza ili stranih tijela. Površina mora imati jednoobraznu metalnu boju. Vidi fotografije A Sa 3, B Sa 3, C Sa 3 na stranici 47.</p>
Sa 2 1/2	<p>Vrlo temeljito čišćenje mlazom abraziva</p> <p>Kad se promatra bez uvećanja, površina mora izgledati tako da se na njoj ne smije vidjeti ulje, masnoća i nečistoće te na njoj ne smije biti prisutne okujine, hrđe, premaza ili stranih tijela. Bilo koji ostali tragovi onečišćenja smiju se pojaviti samo u obliku laganih mrlja u vidu pjega ili pruga. Vidi fotografije A Sa 2 1/2, B Sa 2 1/2, C Sa 2 1/2 i D Sa 2 ½ na str. 47 i 48.</p>
Sa 2	<p>Temeljito čišćenje mlazom abraziva</p> <p>Kad se promatra bez uvećanja, površina mora izgledati tako da se na njoj ne smije vidjeti ulje, masnoća i nečistoće te na njoj smije biti prisutna tek neznatna količina okujine, hrđe, premaza ili stranih tijela. Eventualna onečišćenja u tragovima moraju čvrsto prijanjati uz podlogu (vidi napomenu 2). Vidi fotografije B Sa 2, C Sa 2 i D Sa 2 na stranicama 47 i 48.</p>
Sa 1	<p>Lagano čišćenje mlazom abraziva</p> <p>Kad se promatra bez uvećanja, površina mora izgledati tako da se na njoj ne smije vidjeti ulje, masnoća i nečistoće te slabo prijanjajuća okujina, hrđa, premaz ili strano tijelo (vidi napomenu). Vidi fotografije B Sa 1, C Sa 1 i D Sa 1 na stranicama 47 i 48.</p> <p>Napomene:</p> <p>Izraz "strano tijelo" može uključiti vodotopive soli i ostatke zavarivanja. Ta onečišćenja nije uvijek moguće u potpunosti odstraniti sa površine suhim abrazivnim čišćenjem, ručnim ili strojnim alatom te plamenom, te se stoga može ukazati potreba za mokrim abrazivnim čišćenjem ili čišćenjem vodenim mlazom.</p> <p>Smatra se da okujina, hrđa ili premaz slabo prijanjanju ako ih je moguće odstraniti tupom špatulom.</p>



Slika 14. Foto prikaz stupnjeva pripreme površine po HRN ISO 8501-1 [20], nastavak na stranici 48



Slika 14. nastavak: Foto prikaz stupnjeva pripreme površine po HRN ISO 8501-1 [20]

4.2.7. Nanošenje premaznih sredstava

Premazna sredstva se mogu nanositi na čelične konstrukcije četkama, lopaticama, valjcima te prskanjem, uranjanjem, prelijevanjem i elektroforezom.

Četke (kistovi) se izrađuju od snopova prirodnih i sintetičkih vlakana (npr. svinjskih čekinja, vlasi agave, poliamida itd.). Kod nanošenja boje četkama gubici premaznog sredstva su minimalni, a premaz se dobro utrljava u podlogu. Posebno su pogodni za nanošenje temeljnog sloja na konstrukcijski materijal, kao i za bojanje rubova, kutova i sličnih manjih područja. Prednost četkanja je i što se može raditi bez razrjeđivača, jer proizvođači uglavnom proizvode boje koje imaju viskoznost prilagođenu ovoj vrsti nanošenja. Loša je strana četkanja niska produktivnost, tj. sporost premazivanja, te pojava tragova (pruga) od kista, kao i neujednačenost debljine premaza. Lokalna neujednačenost debljine premaza i pojava tragova kista djeluje neestetski. Sama tehnika četkanja se obavlja tako da se kist ravnim potezima vuče dolje-gore-dolje i odmah nakon toga poprečno desno-lijevo-desno.

Lopaticе služe za nanošenje kitova i nekih premaza koji su pastozni s velikim udjelom suhe tvari. Tim načinom nanošenja dobiju se prevlake koje su debele (preko 0,1 mm), neravnomjerno nanesene i hrapave. Korištenjem lopatica postizemo slabije utrljavanje u odnosu na četkanje.

Valjci za ličenje su mnogo produktivniji od četkanja i naročito pogodni za nanošenje boja na čelične ploče i trake. Valjci se izrađuju od vune ili drugih vlakana različite dužine. Dužina vlakana na valjcima se razlikuje ovisno o vrsti boja koje nanosimo i o efektu koji želimo postići. Valjci lošije utrljavaju boju u odnosu na četke, ali je sloj glatkiji i ravnomjerniji. Gubici su pri nanošenju minimalni, a razrjeđivač uglavnom ne treba dodavati.

Prskanje ili štrcanje boja i lakova je vrlo varijabilan postupak sa mnogim specifičnostima i prednostima pred ostalim. Prskanje se može obavljati komprimiranim zrakom, bezračnim ili elektrostatičkim postupkom. Kod zračnog prskanja se upotrebljavaju pištolji u koje se uvodi zrak pod tlakom 0,12 do 0,5 MPa, i drugim vodom premazno sredstvo koje se pod utjecajem zraka raspršuje na radne komade. Posebnim pištoljima možemo nanositi i višekomponentne naliče. Premazno sredstvo se u pištolj nasisava iz spremnika koji je montiran ispod raspršivača, i to podtlakom koji nastaje na ušću zračne mlaznice, ili se gravitacijom, odnosno stlačenim zrakom tlači iz spremnika. Za razliku od nanošenja boje četkama ili valjcima kod nanošenja prskanjem potrebno je prilagoditi viskoznost boje. Viskoznost za obično tzv. hladno zračno prskanje se snižava dodavanjem razrjeđivača u boje, što naravno produžava sušenje, daje tanje slojeve koji su i porozniji, povećava opasnost od požara i nepovoljno ekološki djeluje. Ušće pištolja je kod rada udaljeno od obradka 150-200 mm, a mlaz je širok otprilike 300 mm. Nedostatak ovog postupka je veliki gubitak boje koji iznosi od 20 do 50 %. Glavna je prednost zračnog prskanja ravnomjerna debljina prevlake, njen visoko estetski dojam i visoka produktivnost. Kod nanošenja boje mlaz treba udarati okomito na podlogu, a treba se i pridržavati pravila da se uspravne i kose plohe počinju prskati odozgo, a vodoravne od bližeg prema udaljenijem kraju. Da bi se izbjegli spomenuti nedostaci hladnog zračnog prskanja koristi se vruće zračno prskanje koje se provodi pri temperaturi 35 do 80 °C. Višom temperaturom snižavamo viskoznost, pa nije potrebna upotreba razrjeđivača. Nedostatak ovog postupka je što nije primjenjiv za višekomponentne boje i što zbog visoke temperature na koju se grije boja u posebnom spremniku postoji opasnost od požara.



Slika 15. Uređaji za prskanje komprimiranim zrakom [22]

Prskanje kod kojeg mlaz premaznog sredstva nastaje u pištolju bez miješanja sa zrakom naziva se bezračno prskanje ili airless-postupak. Može biti pneumatičko gdje se sredstvo potiskuje visokotlačnim zrakom ili nekim plinom, ili hidrauličko gdje se koristi pumpa za boju. Tlak se kod ovog postupka kreće od 1-30 MPa. Profesionalni bezračni uređaji redovito rade pod tlakovima iznad 10 MPa, a tlakovi koji su niži koriste se kod tzv. sprejeva i kod pištolja sa membranskom pumpom. Sprejevi su metalne doze pod tlakom ukapljenog plina koji nisu pogodni za profi upotrebu, već se upotrebljavaju u kućanstvu i kod manjih popravaka. Ovaj postupak ima veću produktivnost od zračnog prskanja, nije potrebna upotreba razrjeđivača i dobivaju se deblje prevlake, pa je ponekad moguće smanjiti broj slojeva. Postoje posebni pištolji koji omogućuju hladno bezračno prskanje višekomponentnih boja. Udaljenost ušća pištolja od obradka treba biti zbog visokog tlaka barem 300 mm, a snažan mlaz koji je uzrokovan tim tlakom otežava dobivanje potpuno glatkih prevlaka i smanjuje estetski dojam.



Slika 16. Uređaji za bezračno prskanje [22]

Elektrostatičko prskanje boja temelji se na primjeni visokog napona (30-150 kV). Obradci su obješeni na uzemljeni prijenosnik (obično konvejer), a istosmjerni napon generiran kaskadnim ili turbinskim generatorima prolazi između njih i pištolja. Generatori se nalaze u pištolju ili se smještaju izvan njega. Moderni uređaji imaju tzv. tribogeneratore koji se nalaze u pištolju, gdje električni naboj nastaje trenjem premaznog sredstva sa specijalnim materijalima. Generatori se mogu smjestiti u pištolje jer su potrebne struje minimalne (100-200 μA), pa oni mogu biti minijturni. Sam mehanizam prelaska boje iz pištolja na obradke temelji se Coulombovoj sili koja se javlja između pištolja i obradka kao posljedica snažne ionizacije zraka između njih. Prednost ovog postupka je što su gubici boje koja kod ovog postupka treba biti razrjeđena

minimalni (5-10%). Nedostatak je taj što se ne mogu ravnomjerno prevući predmeti sa dubokim udubinama zbog Faradajevih kaveza u tim udubinama gdje u kojima nema naboja.

Uranjanjem se boje nanose prvenstveno na male predmete jednostavnog oblika. Boja se razrjeđuje i naknadno ocjeđuje višak sa obradka. Prednost uranjanja su minimalni gubici boje. Nedostatak je nemogućnost dobivanja jednolično debele prevlake na predmetima kompliciranog oblika.

Prelijevanje je postupak koji je pogodan za veće predmete (npr. rešetkaste i rebraste) po čijim se površinama premazi lako razlijevaju. Premazi se razrjeđuju kako bi se ravnomjerno razlili po površini obradaka. Gubici su mali jer se boje koje se nisu primile na obradak skupljaju u spremnike koji se nalaze ispod obradaka. Ujednačenost debljine prevlake kod ove metode možemo postići tako da se obradak nakon prelijevanja drži oko 10 min iznad posude sa razrjeđivačem čime se koči hlapljenje premaza što olakšava razlijevanje.

Elektroforeza je postupak kojim se liče metali u vodenim disperzijama ili otopinama boja i lakova, u kojima postoje pozitivno ili negativno nabijene čestice polimernog veziva s pigmentima, pri čemu je voda suprotno nabijena. Pod djelovanjem istosmjernog električnog polja čestice premaza putuju prema suprotno nabijenom obradku, a voda u suprotnom smjeru. Posljedica toga je dobivanje skoro suhog naliča. Postupak traje 1-5 min nakon kojega se dobivaju prevlake prilično jednolične debljine. Postupak je pogodan samo za temeljne premaze debljine 20-35 μm koji mogu biti i profilirani (npr. karoserije). Prikladnom formulacijom premaznog sredstva moguće je za elektroforezu upotrijebiti gotovo sva veziva, ali se najčešće upotrebljavaju akrilati, alkidi, poliesteri, epoksidi, aminoplasti i fenoplasti. Sami uređaji za elektroforetičko ličenje jako su slični galvanskim uređajima, ali je potreban mnogo viši napon (50-300 V).

Kod nanošenja boja vrlo bitan parametar je temperatura pri kojoj se aplicira. Temperatura zraka okoline je optimalna ako se kreće pri nanošenju od 15-20 °C. Niže temperature obično produžuju vrijeme sušenja, odnosno stvrdnjavanja dvokomponentnih premaznih sredstava. Kod visokih temperatura problem je što se dvokomponentna premazna sredstva vrlo brzo suše i dolazi do brzog stvrdnjavanja zbog čega je potrebno voditi računa o maksimalnom propisanom vremenu premazivanja. Također kod vanjskih temperatura viših od 30°C mogući su problemi u prijanjanju za podlogu jer dolazi do prijevremenog ishlapljivanja otapala iz premaznog sredstva.

Za temperaturu površine vrijedi pravilo da treba biti bar 3 °C viša od temperature rosišta u određenim vremenskim prilikama i ne preporuča se nanošenje premaznog sredstva na površinu koja ima temperaturu veću od 40 °C u trenutku nanošenja. Temperatura premaznog sredstva treba biti 15-20 °C jer kod niže temperature dolazi do problema sa razrjeđivačem.

4.2.8 Završna obrada (sušenje/otvrdnjavanje premaza)

Da bi se dobila suha i čvrsta prevlaka iz mokrog sloja premaznog sredstva koje je nanoseno potreban je proces sušenja.

Sušenje može teći [15]:

- isparavanjem otapala (razrjeđivača) na temperaturi okoliša ili uz grijanje, tj. fizikalnim putem,
- oksidacijskom polimerizacijom (umrežavanjem nezasićenih polimera vlagom iz zraka),
- daljnjom polimerizacijom makromolekulskih sastojaka, odnosno kemijskim umrežavanjem,
- kombinacijom isparavanja i drugih spomenutih kemijskih procesa.

Isključivo isparavanjem organskih otapala, a eventualno i vode, suše se premazi s celuloznim derivatima, klorokaučukom, vinilnim i nekim akrilnim smolama, te s bitumenoznim tvarima i prirodnim smolama kao vezivima. Čisto kemijski otvrdnjavaju samo premazna sredstva bez otapala, u kojima hlapive tvari sudjeluju u skrućivanju sloja. Većinom se premazi suše i fizikalno i kemijski, tj. isparavanjem i potom reakcijama. Oksidacijska je polimerizacija karakteristična za premaze sa sušivim uljem, a umrežavanje vlagom za jednokomponentne poliuretanske premaze.

Sušenje se najčešće obavlja prirodnom ili umjetnom konvekcijom zraka. Da bi prirodna konvekcija tekla kako je potrebno temperatura pri ličenju treba biti 15-30 °C (barem 4 °C iznad rosišta) kako bi se osigurala vlažnost ispod 80 % i spriječila kondenzacija vode pri hlapljenju otapala (razrjeđivača). Kod umjetne konvekcije zrak se grije, ali temperatura ne smije prelaziti početak intervala vrenja otapala (razrjeđivača). Za provođenje umjetne konvekcije koriste se komorne ili tunelske peći. Konveksijsko sušenje teče izvana prema unutra, pa se na površini premaza stvara kožica koja usporava isparavanje hlapivih tvari. Sušenje iznutra prema van, što je povoljnije, postiže se korištenjem skupih uređaja u kojima se prevlaka izlaže zračenju u području mikrovalova ili infracrvenom svjetlu.

4.2.9. Greške u premazima i njihovi uzroci

Pod greškama u premazima podrazumijevaju se različiti nedostaci i oblici propadanja premaza.

Najčešći uzroci grešaka u premazima su [23]:

- pogrešan izbor premaza,
- sastav premaza,
- nanošenje u neodgovarajućim uvjetima,
- defekti koji se manifestiraju lošom prionjivošću,
- loše nanošenje premaza i
- nedostatak nadzora i kontrole kvalitete.

Pogrešan izbor premaza

Privremeno propadanje premaza može se javiti kao posljedica pogrešno odabranog premaza. Odabrani premaz može biti neodgovarajući za površinu na koju se treba nanositi. Pojedini premazi u sustavu mogu biti nekompatibilni kao što i odabrani zaštitni sustav može biti neodgovarajući za kategoriju korozivnosti, očekivani vijek trajanja ili uvjete eksploatacije [23].

U svakom slučaju, već prilikom samog odabira premaza treba voditi računa o navedenim faktorima.

Sastav premaza

Usprkos naporima da se premazi kvalitetno nanesu, greške se mogu pojaviti kao posljedica lošeg sastava, odnosno, formulacije premaza. Greške se mogu javiti zbog upotrijebljenih sirovina, njihove kombinacije, upotrijebljenih smola, pigmentata i otapala ili zbog upotrebe pogrešnih sastojaka [23].

Najčešće greške zbog lošeg sastava premaza su: pojava «narančine kore», kredanje, pukotine i boranje.

«Narančina kora» se javlja prilikom raspršivanja premaza sa previše isparljivim otapalom. Uslijed nemogućnosti da se premaz ravnomjerno razlije, po površini dolazi do nastajanja nepravilnih udubljenja tokom sušenja [23].

Kredanje je pojava praškastog sloja na površini premaza i posljedica je izloženosti sunčanoj svjetlosti i atmosferskim utjecajima. Do kredanja rijetko dolazi kod premaza koji su u sjeni. Reaktanti kao što su kisik, vlaga i razni drugi, pod djelovanjem sunčevih zraka, reagiraju sa vezivom, razaraju ga i dolazi do zaostajanja pigmentata na površini. Kredanje se može umanjiti korištenjem pigmentata koji štite vezivo od djelovanja sunčevih zraka [23].

Pukotine mogu biti raznih veličina, dubina i učestalosti. Posljedica su pojave naprezanja unutar samog premaza ili naprezanja između premaza i podloge. Nagli pad temperature ili nanošenje tvrdog premaza preko mekog premaza može dovesti do toga da se površinski sloj više skuplja od sloja ispod njega. Pukotine nastale na ovaj način obično ne prodiru do podloge. Ukoliko se javi naprezanje između premaza i podloge (npr. uslijed različitog ponašanja pri temperaturnim promjenama) pukotine mogu prodrijeti do podloge [23].

Boranje se javlja kada se premaz nanese u sloju debljem od odgovarajućeg. Rezultat je širenja premaza za vrijeme sušenja i to tako što se površina premaza širi brže od dijela premaza ispod. Boranje izaziva višak sikativa koji ubrzavaju sušenje. Značajno povećanje temperature, također, može izazvati boranje zato što s površina puno brže suši, odnosno veže od premaza ispod [23].

Nanošenje u neodgovarajućim uvjetima

Iako proizvođači uz svoje premaze obično daju i podatke vezane za vremenske uvjete koji trebaju biti ispunjeni za vrijeme nanošenja premaza, često se dešava da se nanošenje premaza vrši u neodgovarajućim uvjetima. Bilo da se radi o rokovima za završetak radova ili čistoj nepažnji, posljedice su brojne i često se ne mogu ukloniti osim potpunim uklanjanjem nanesenog premaza i nanošenjem novog. Nanošenje premaza po kiši, snijegu ili mrazu može dovesti do gubitka sjaja, jak vjetar može dovesti do zaprljanosti premaza raznim česticama, vlaga, vlažno vrijeme ili loša ventilacija u zatvorenom prostoru mogu izazvati zamućenost. Sporo sušenje premaza je, najčešće, nanošenja na niskoj temperaturi [23].

Greške koje se manifestiraju kroz lošu prionjivost

Prionjivost za podlogu i između slojeva je među najvažnijim karakteristikama premaza. Dugotrajna zaštita je nemoguća bez dobre prionjivosti premaza. Loša prionjivost se iskazuje u pojavi bubrenja, ljuštenja i odslojavanja [23].

Mjehuranje mogu izazvati mnogi uzroci. Za mjehuranje je karakteristično da nastaje na mjestima gdje je prionjivost najslabija. Mjehuri mogu biti manji ili veći, usamljeni ili grupirani, ali zajedničko im je da rastu, zahvaćaju sve veću površinu dovode do odvajanja i oštećenja premaza. Kada se otvore mogu sadržavati tekućinu ili biti suhi. Stanje mjehura može ukazati na razlog njegovog nastanka [23].

Neki od uzroka pojave mjehura su: prisutnost vlage ili drugih isparavanja, korištenje hidroskopskih pigmenta, nekompatibilnost premaza (npr. nanošenje visoko kvalitetnih premaza preko univerzalnog alkidnog temelja). U posljednjem slučaju otapalo iz visoko kvalitetnog premaza podiže, odvaja temeljni premaz od podloge.

Odslojavanje je gubitak prionjivosti između premaza i podloge ili između slojeva u višeslojnim sustavu. Za slučaj odvajanja premaza od podloge gotovo uvijek je uzrok loša priprema površine (vlažna podloga ili podloga zaprljana prašinom, tragovima ulja, masti ili drugih kemikalija). Odslojavanje između slojeva može se javiti kao posljedica nekompatibilnosti premaza. Za neke premaze kao što su epoksidi, katran-epoksidi i poliuretani nanošenje premaza preko potpuno vezanog prethodnog sloja može dovesti do odslojavanja [23].

Loše nanošenje premaza

Pogrešan način nanošenja premaza je uzrok čije se posljedice u vidu grešaka najbrže uočavaju. Neki tipični defekti koji su posljedica lošeg nanošenja su: neodgovarajuća debljina, "ubodi igle" (pinholes), "overspray", nebojane površine, krateri ("riblje oči") i pojava "curaka". Skoro sve greške uslijed lošeg nanošenja mogu se pripisati nepažnji ili neobučeniosti radnika koji premaze nanose [23].

Neodgovarajuća debljina. Za svaki sloj u sustavu definirana je nominalna debljina suhog filma. Kako manje, tako i veće debljine od propisane mogu izazvati različite neželjene pojave. Manja debljina od propisane dovodi do pojave korozije, tj. skraćuje se vijek trajanja premaza. Debljine veće od propisanih osim većeg utroška premaza, utječu i na pojavu pukotina i boranja uslijed naprezanja koje se javlja prilikom vezivanja premaza. Također, u predebelom sloju premaza mogu zaostati određene količine otapala što može utjecati na sušenje, ali može dovesti i do pojave mjehuranja [23].

"Ubodi igle" ("pinholes") su male (vidljive) rupe u premazu koje najčešće nastaju kao posljedica držanja pištolja za raspršivanje previše blizu površine tako da dolazi do stvaranja ovog defekta [23].

"Overspray" nastaje kada se pištolj za raspršivanje drži previše daleko od površine. Premaz se osuši prije nego što stigne na podlogu. Posljedica je hrapava površina koja slična sloju prašine i slabo je vezana za već premazani sloj tako da predstavlja lošu podlogu za nanošenje sljedećeg sloja u sustavu [23].

Krateri (riblje oči) su mala ljevkasta udubljenja nasumično raspoređena po površini. Nastaju kao posljedica nanošenja premaza na površinu zaprljanu uljima ili zaprljanosti pištolja za raspršivanje [23].

"Curci" nastaju nanošenjem sloja premaza u debljini mnogo većoj od propisane. Za vrijeme sušenja nastaje karakterističan izgled zavjese, a debljina filma je neujednačena [23].

Nedostatak nadzora i kontrole kvalitete

Mnoge greške posljedica su nepažnje i nepridržavanja uputa. Kontrolom kvalitete premaza prije upotrebe i nadzorom nad izvođenjem radova greške se mogu uočiti prije ili prilikom nanošenja premaza prije nego što one postanu značajnije i dovedu do defekata [23].

5. VODORAZRJEDIVI PREMAZI

Propisi za zaštitu okoliša svakim danom sve više vrše pritisak na sve sudionike u industriji premaza usmjeravajući ih na razvoj i upotrebu premaza koji su manje štetni za našu okolinu. Dobavljači sirovina stalno rade na razvoju novih smola i dodataka koji omogućuju proizvođačima proizvodnju premaza koji nisu štetni za zdravlje i okolinu. Premazi na kojima se intenzivno radi i koji se danas smatraju ekološkim su [24]:

- premazi sa visokom suhom tvari (engl. High solid coatings),
- praškasti premazi (engl. Powder coatings),
- premazi koji otvrdnjavaju zračenjem (engl. Radiation curing coatings),
- vodotopivi i vodorazrjedivi premazi (engl. Waterborne coatings).

Ako se ima u vidu raznolikost tehnoloških uvjeta nanošenja, raznovrsnost konstrukcijskih karakteristika artikala kod kojih se primjenjuje i druge namjenske specifičnosti, izbor se svodi na vodorazrjedive premazne materijale.

5.1. Uvod

Težnja za novim proizvodima sa sve manjim razinama VOC-a i zahtjevima za visoku kvalitetu predstavlja velike izazove za proizvođače boja. Vodorazrjedivi premazi pružaju mogućnost smanjenja VOC razina u odnosu na tradicionalne tehnologije premaza s hlapivim organskim otapalima. Tablica 5 prikazuje sadržaj otapala u konvencionalnim i novijim tehnologijama proizvodnje premaza.

Tablica 5: Sadržaj otapala kod različitih tipova premaza [25]

Kategorija premaza	Sadržaj otapala (%)
Vodeni premazi	< 20
Praškastii premazi	0
Premazi sa visokom suhom tvari	< 30
Premazi sa niskim sadržajem otapala	< 10
Konvencionalni premazi sa otapalima	40 – 70

Međutim, još uvijek postoje tehnički izazovi, s obzirom na prevladavanje slabijih karakteristika vodorazrjedivih premaza u odnosu na tradicionalne. Vodorazrjedivi premazi su još uvijek novost u industrijskoj primjeni zbog toga što se potrošači teško odlučuju na upotrebu boja temeljenih na ovoj tehnologiji, kao i zbog toga što propisi još nisu dovoljno izričiti i strogi. Bez obzira na sve navedeno trend u industriji premaza pokazuje kako su vodeni premazi, premazi budućnosti.

Tablica 6: Trend u industriji premaza u Evropskoj uniji [25]

Tehnologija proizvodnje	1997	2002	2007
Konvencionalni premazi sa otapalima	56,8 %	50,5 %	46,3 %
Praškasti premazi	13,2 %	16,0 %	18,1 %
Vodeni premazi	12,0	15,3 %	17,2 %
Premazi sa velikim sadržajem suhe tvari	14,0 %	14,1 %	14,2 %
UV otvrdnjavajući premazi	4,0 %	5,1 %	4,2 %

5.2. Povijesni pregled razvoja vodorazrjedivih premaza

Već 1950-tih bio je predstavljen za zaštitu od korozije vodorazrjedivi anorganski cink silikat. Proizvod nije doživio veliki proboj na tržište, ali i danas imamo neke cjevovode u Australiji koji su već više od 40 godina zaštićeni ovim sustavom i dalje su u izvrsnom stanju, bez hrđe. Vodorazrjedivi premazi na bazi alkida počeli su se istraživati također 1950-tih, međutim u industrijske svrhe su došle modificirane alkidne emulzije tek 1990-tih. U ranim šezdesetima počeli su se razvijati VRP na bazi akrila za zaštitu metala. Akrilna tehnika je dodatno poboljšana 1970-tih i iz tog vremena postoje i danas dobro zaštićeni rezervoari za skladištenje koji su zaštićeni ovim premazima. 1973. "Anchor Chemicals" predstavlja prvu generaciju epoksi VRP-a. Boje temeljene na ovoj vrsti epoksija imale su ozbiljna ograničenja i zbog toga su bile korištene u ograničenom opsegu za zaštitu od korozije. Nakon 20 godina usavršavanja dobila se formulacija koja se pokazala istovjetnom sa epoksi smolama na bazi otapala osvajajući stalno nova tržišta. Od sredine 1980-tih pojavljuje se prva generacija vodorazrjedivih dvokomponentnih poliuretanskih boja koje su bile bitno poboljšane tijekom 90-tih.

Tijekom posljednjih 10 godina pokrenuto je mnogo novih tehnologija vodorazrjedivih boja kao što su cinkom bogati epoksidi, 2-K akrili, epoksi-esteri, poliesteri, butadien stiren, uretani i dr.. Određeni tip veziva prvenstveno ovisi o namjeni boje. Alkidna i akrilna veziva se posebno često upotrebljavaju u automobilskoj industriji. Kada se traži posebno dobra korozijska otpornost i dobre karakteristike premaza upotrebljavaju se epoksi vodene otopine kao temeljni premaz na koje još dolazi završni poliuretanski sloj itd. [27]

5.3. Vrste vodorazrjedivih premaza

Klasifikacija vodorazrjedivih premaza zasniva se na tome kako je vezivo fluidizirano. Tri su glavne vrste:

- vodene otopine,
- vodene disperzije,
- vodene emulzije (lateks) koje su i najčešća formulacija vodorazrjedivih premaza.

5.3.1. Vodene otopine

Kod vodotopivih boja se molekule vodotopivog veziva kompletno rastapaju u vodi. Vodotopiva veziva su uglavnom proizvedena putem polikondenzacije ili polimerizacijom u organskom mediju. Posljedica toga je da uglavnom sadrže organska otapala ($\leq 10-15$ masenih %). Organska otapala su uglavnom alkoholi, glikol-eteri i druga otapala koja sadrže kisik, a koja su topiva ili se miješaju s vodom. Vodotopive boje imaju relativno nizak sadržaj suhe tvari (30-40 masenih %) i zahtijevaju relativno veliku količinu organskih otapala (do 15 %) da se osigura vodotopivost i stvaranje filma. Prednost kojom se ističu je široko područje sušenja (fizikalno, oksidativno, pri povišenoj temperaturi) i širok niz mogućnosti primjene (uranjanje, polijevanje, štrcanje, elektrotaloženje) [1].

5.3.2. Vodene disperzije

Vodene disperzije ili koloidni premazi su vodorazrjeđivi sustavi od disperzija polimernih čestica u vodi. Čestice su polimeri visoke molekularne mase (stiren, butadien, akrilat). Te disperzije sadrže također i malu količinu otapala (< 5 masenih %), koja služe kao stvaraoci filma, a koja djelomično hlape sušenjem. Mehanizam stvaranja lateksa, iako predmet intenzivnih studija još nije u potpunosti razjašnjen. Prema jednoj od njih postupak se može podijeliti u tri faze.

1. Hlapljenje vode i vodotopivih otapala, koji ostavljaju gusto pakirani sloj lateks čestica
2. Deformacija čestica iz njihovog sfernog oblika, što ima za posljedicu kontinuirani, ali slabi film.
3. Koalescenciju, relativno spor proces u kojem se polimerne molekule raspršuju i stvaraju mrežu, jačajući film. Veoma je važan podatak minimalna temperatura stvaranja filma, tj. najniža temperatura pri kojoj koalescent dovoljno djeluje da stvori kontinuirani film. Glavni čimbenik kontrole minimalne temperature stvaranja filma je T_s (temperatura staklenja) polimera u česticama. Većina boja ovog tipa formira filmove koalescencijom pri sobnoj temperaturi [1].

5.3.3. Vodene emulzije

Emulzije ili lateks boje su slične vodenim disperzijama. Međutim, nakupine veziva u emulziji imaju tendenciju da budu velike i uz to je potreban emulgator da drži nakupine u suspenziji. Proizvode se koristeći razna veziva uključujući butadien-stiren kopolimer, polivinil acetata, akril, alkide i polistiren. Povećana propustljivost lateks boja omogućava im da "dišu" smanjujući šansu za stvaranje mjehura i ljuštenje [1].

5.4. Prednosti i nedostaci vodorazrjedivih premaza

Prednosti [27]:

- Smanjena emisija hlapivih organskih spojeva VOC (engl. Volatile Organic Compounds),
- primjena konvencionalnih postupaka nanošenja,
- smanjena otrovnost i miris, a rezultat je povećana sigurnost i udobnost radnika,
- imaju dobro vrijeme skladištenja,
- jednostavno čišćenje alata,
- minimalan ili eliminiran opasni otpad,
- imaju dobre do odlične površine i film nije sklon žućenju,
- ostatak osušene boje može se odložiti kao bezopasan otpad,
- mala zapaljivost.

Nedostaci [27]:

- Imaju tendenciju da se pjene,
- zahtijevaju čistu površinu za visokokvalitetnu aplikaciju, površine trebaju biti bez ulja i prašine,
- zahtijevaju dulje vrijeme sušenja ili povišene temperature pečenja,
- ima poteškoća u dobivanju visokog sjaja,
- viša cijena,
- linije za proizvodnju i posude za skladištenje trebaju biti od plastike ili nehrđajućeg čelika,
- dodavanjem istog ili jačeg otapala moguće je otopiti film,
- osjetljivi su na visoku vlagu,
- zahtijevaju kontroliranu vlažnost i temperaturu aplikacije.

5.5. Vodorazrjedivi premazi s aspekta zdravlja i sigurnosti

Vodorazrjedivi premazi nisu bez hlapivih organskih otapala. Imaju niže razine toksina i slabije su eksplozivni, no nisu i bezopasni. Potrebno je kod aplikacije koristiti osobnu sigurnosnu opremu, te slijediti preporuke o sigurnosti iz "data sheet"-a. Radnici koji koriste vodorazrjedive boje trebaju biti educirani za sigurnu upotrebu, skladištenje i odlaganje vodorazrjedivih materijala.

Propisi o emisiji hlapivih organskih spojeva svakim danom su sve stroži i postavljaju sve teže zahtjeve na sve koji se sa premazima susreću, počevši od proizvođača, trgovaca do krajnjih korisnika.

Od propisa koji reguliraju to područje svakako je nužno spomenuti *Solvent Emission Directive (S.E.D.)*, (*EU Directive 1999/13/EC*), koja opisuje metodologiju smanjenja emisija lako hlapivih ugljikovodika u atmosferu iz stacionarnih izvora.

Na sjednici Vlade Republike Hrvatske od 15.02.2007. g. donesena je nova uredba o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora (objavljena u Narodnim novinama 21.02.2007. (NN 21/07)), u kojoj u poglavlju VI (čl. Od 74 do 105.), propisuje postupke postupanja s otapalima u skladu s S.E.D. direktivom. Prema toj regulativi količine otapala u pojedinim proizvodima nužno je smanjiti na razine navedene u tablici 7 i tablici 8.

Tablica 7: Maksimalni sadržaj hlapivih organskih otapala (VOC) za boje i lakove [28]

	Potkategorija proizvoda	Tip	Faza I (g/l) od 31.03.2008.	Faza II (g/L) od 1.1.2010.
a	Unutarnje mat boje za zidove i stropove (sjaj \leq 25/60°)	VP	75	30
		OP	400	30
b	Unutarnje sjajne boje za zidove i stropove (sjaj $>$ 25/60°)	VP	150	100
		OP	400	100
c	Vanjske fasadne boje	VP	75	40
		OP	450	430
d	Vanjske / unutarnje boje za zaštitu drva i metala	VP	150	130
		OP	400	300
e	Vanjske / unutarnji lakovi i pokrivne lazure za drvo	VP	150	130
		OP	500	400
f	Vanjske / unutarnje tankoslojne lazure za drvo	VP	150	130
		OP	500	400
g	Blokirajući temelji	VP	50	30
		OP	450	350
h	Vezujući temelji	VP	50	30
		OP	750	750
i	Jednokomponentni specijalni premazi	VP	140	140
		OP	600	500
j	Dvokomponentni reaktivni premazi za specijalne namjene	VP	140	140
		OP	550	500
k	Multi-kolorirani premazi	VP	150	100
		OP	400	100
l	Dekoratívni premazi s efektom	VP	300	200
		OP	500	200

Tablica 8: Maksimalni sadržaj hlapivih organskih otapala za proizvode za auto-reparaturu [28]

	Potkategorija proizvoda	Premaz	VOC (g/L) 31.3.2008.
a	Sredstvo za čišćenje i pripremu površine	Za pripremu Za čišćenje	850 200
b	Kitovi / mase	Svi tipovi	250
c	Temelji / fileri	Različiti Wash primer	540 780
d	pokrivni premazi	Svi tipovi	420
e	Specijalni završni premazi (npr. metalik i sl.)	Svi tipovi	840

5.6. Naputci o skladištenju, upotrebi i nanošenju vodorazrjedivih premaza

Vodorazrjedivi premazi uglavnom se pakiraju u plastične posude da se izbjegne korozija koja bi se mogla pojaviti kad bi se smještali u čelične posude. Za postizanje potrebnog viskoziteta kod vodorazrjedivih boja nikako se ne preporučuje koristiti običnu vodu, već treba koristiti demineraliziranu vodu sa antibakterijskim aditivima. Kod miješanja je potrebno voditi računa da se izbjegavaju miješalice koje bi mogle izazvati pjenjenje koje bi predstavljalo problem kod primjene. Vodorazrjedive boje su jako osjetljive na niske temperature skladištenja i podložne su smrzavanju, stoga trebaju biti pohranjene u područjima gdje je temperatura pod kontrolom. Neki proizvođači stavljaju indikatore na svaku kanticu boje koji svojom promjenom boje ukazuju na to da je proizvod pohranjen u opasno hladnoj okolini. kada se to dogodi proizvod ne bi trebalo koristiti. Problemi s temperaturom su izraženi i kod transporta, pa se u sjevernoj klimi za transport vodorazrjedivih boja koriste grijani kamioni.

Kod nanošenja vodorazrjedivih boja postoje velike sličnosti s bojama na bazi otapala, no potrebno se držati i nekih posebnih pravila kako bi krajnji rezultat bio zadovoljavajući. Većina pištolja za prskanje može se koristiti i za vodorazrjedive boje samo treba voditi računa da su izrađeni od nehrđajućeg čelika i plastičnih dijelova kako bi se izbjegla korozija. Također treba voditi računa da su pogodni za čišćenje jer može doći do međusobne kontaminacije ako se isti pištolj koristi i za vodorazrjedive i za boje na bazi otapala. Da se to ne dogodi potrebno je pomno čišćenje pribora između korištenja za jednu, pa potom za drugu vrstu boje. Nakon nanošenja npr vodorazrjedivog temeljnog sloja ili među sloja pištolji se moraju očistiti prvo sa vodom, a zatim isprati sa otapalom ili samo potpuno ukloniti svu preostalu vodu. Kao premazi na bazi otapala i vodorazrjedivi premazi imaju preporuke za tlak, no taj tlak je za vodorazrjedive premaze općenito manji.

6. EKSPERIMENTALNI DIO

Ekperimentalni dio diplomskog rada sastojao se od nanošenja premaznih sustava na ispitne uzorke od aluminija i pocinčanog lima. Korištena su dva premazna sustava od kojih je jedan vodorazrjeđiv, a drugi je sustav sa smanjenim sadržajem otapala. Nakon nanošenja premaza u poduzeću Ziegler d.o.o. provedeno je ispitivanje debljine premaza, ispitivanje u UV komori, slanoj komori, vlažnoj komori, ispitivanje uranjanjem, ispitivanje tvrdoće, ispitivanje prionjivosti, te terensko korozivsko ispitivanje u morskoj atmosferi. Cilj ispitivanja je usporediti antikorozivnu zaštitu bojama sa smanjenim sadržajem HOS-eva, te vodorazrjeđivim bojama.

6.1. Priprema uzoraka za ispitivanje s premazom na bazi otapala

Uzorci su izrezani na dimenzije 321×211 (veliki) i 150×70 (mali). Nanošenje premaza na bazi otapala sastojalo se od odmaščivanja uzoraka (80% H₂O i 20% alkohol), mehaničke pripreme površine brušenjem i odstranjivanja brusne prašine ispuhivanjem (Slika 17.).



Slika 17. Detalji pripreme površine prije nanošenja premaza [29]

Nakon tako pripremljene površine nanosio se temeljni sloj zračnim prskanjem. Postupak nanošenja premaza prikazan je na Slici 18. Kao temeljni sloj koristio se Glasurit epoksi premaz (vidi prilog 1). Temeljni premaz sastoji se od:

- baze 801-703,
- otvrđivača 965-53 i
- razrjeđivača 352-216 koji se miješaju u omjeru 4:1:1.



Slika 18. Nanošenje premaza na bazi otapala [29]

Uzorci su osušeni u lakirnici na temperaturi 60 °C u trajanju od 30 minuta.

Neposredno prije nanošenja završnog sloja, uzorci su očišćeni sredstvom za odstranjivanje prašine 541-5, nakon toga je obavljeno ispuhivanje, a zatim su posebnom krpom za prašinu završno obrisane površine uzoraka.

Kao završni lak je korišten Glasurit modificirani poliakrilni premaz (vidi prilog 1).

Završni lak sastoji se od :

- baze 68-RAL 3000,
- otvrđivača 922-36/38 i
- razrjeđivača 352-216 koji se miješaju u omjeru 4:1:1.

Sušenje je provedeno na temperaturi 60 °C u trajanju od 30 minuta. Nakon ovog sušenja premaz je još neko vrijeme sušen na okolišnom zraku kako bi postao otporan na mehaničko djelovanje.

6.2. Priprema uzoraka za ispitivanje s vodorazrjedivim premazom

Uzorci su izrezani na dimenzije 303×212 mm (veliki) i 150×70 mm (mali). Nanošenje vodorazrjedivih premaza sastojalo se od odmašćivanja uzoraka (80% H₂O i 20% alkohol), mehaničke pripreme površine brušenjem i odstranjivanja brusne prašine ispuhivanjem.

Nakon tako pripremljene površine nanosio se temeljni sloj zračnim prskanjem. Nanošenje premaza prikazano je na slici 19. Kao temeljni sloj korišten je BASF 2-komponentni-PUR vodorazrjeđivi temelj (vidi prilog 2).

Temeljni premaz sastoji se od:

- baze GV30-1330-0025,
- otvrđivača SC29-0851-1005
koji se miješaju u omjeru 4:1 i
- demineralizirane vode SR09-9602-0030 koja se dodaje da se postigne viskozitet 30" po DIN 4.



Slika 19. Nanošenje vodorazrjedivog temelja [29]

Sušenje uzoraka nakon nanošenja temeljnog sloja provedeno je u lakirnici na temperaturi 60 °C u trajanju od 30 minuta.

Nakon sušenja obrisana je prašina neposredno prije nanošenja završnog sloja. Nanošenje završnog sloja prikazano je na slici 20.

Kao završni lak je korišten BASF 2-komponentni-PUR vodorazrjedivi premaz (vidi prilog 2).

Završni lak sastoji se od :

- baze GW32-3B00-0010 ,
- bezbojnog otvrđivača SC29-0820-0004 koji se mješaju u omjeru 3:1 i
- demineralizirane vode SR09-9602-0030 koja se dodaje da se dobije viskozitet 25" po DIN 4.

Sušenje je provedeno u lakirnici na temperaturi 60 °C u trajanju od 30 minuta. Nakon ovog sušenja premaz je još neko vrijeme sušen na okolišnom zraku kako bi postao otporan na mehaničko djelovanje.



Slika 20. Nanošenje završnog vodorazrjedivog sloja [29]

6.3. Priprema uzoraka za ispitivanje u laboratoriju

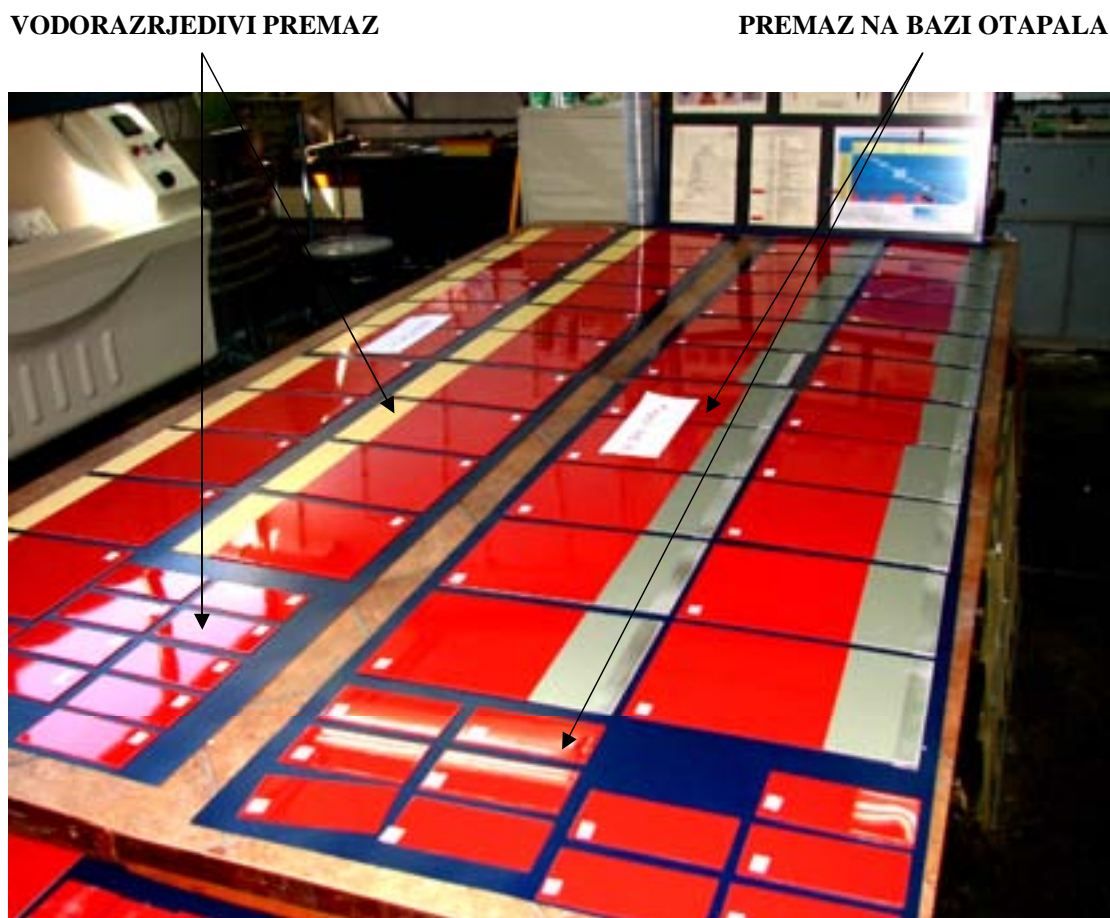
Nakon dopreme uzoraka iz lakirnice poduzeća Ziegler d.o.o. u Laboratorij za zaštitu materijala FSB-a uzorci su razvrstani, obilježeni i obrisani. Razvrstane i pripremljene uzorke za ispitivanje prikazuje slika 29.

Označavanje uzoraka provedeno je na slijedeći način:

- boja na bazi otapala: aluminijski uzorci OA1....17, pocinčani uzorci OC1....17
- vodorazrjediva boja: aluminijski uzorci VA1....17, pocinčani uzorci VC1....17

(Napomena: Uzorci VA6 i VC6 su izostavljeni iz ispitivanja jer je dostavljen po jedan uzorak manje lakiran vodorazrjedivom bojom.)

Kod označavanja predviđeno je korištenje uzoraka sa istim brojem za pojedina ispitivanja (npr. manji uzorci VA1 i OA1 korišteni su za UV ispitivanje).



Slika 21. Razvrstani uzorci i pripremljeni za ispitivanja [29]

U Tablici 9 dan je prikaz plana ispitivanja na aluminijskim i pocinčanim čeličnim uzorcima.

Tablica 9: Plan ispitivanja

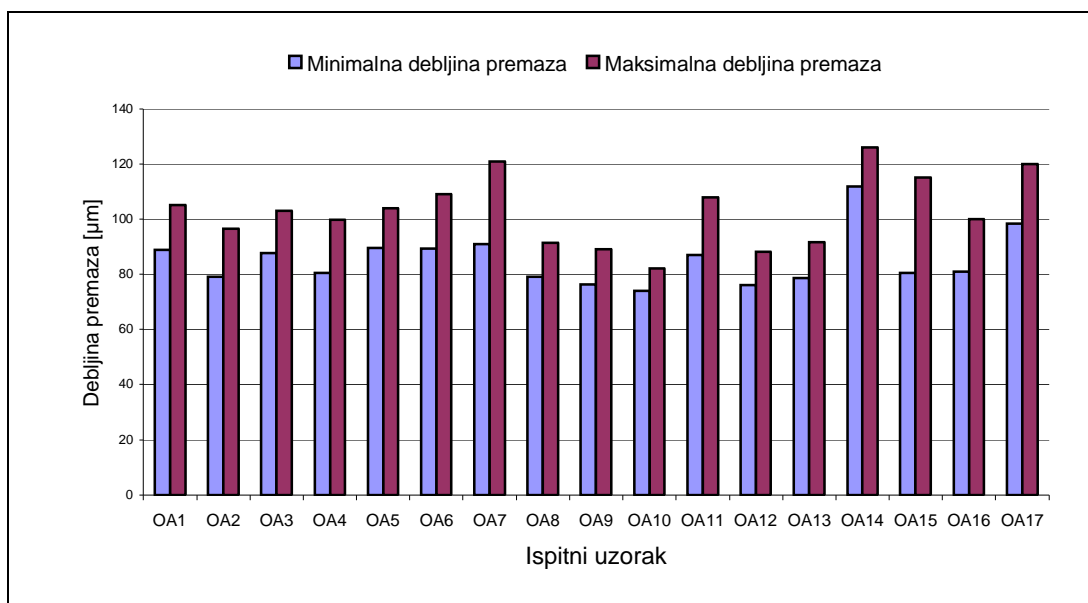
Ispitivanje	Uzorci
Mjerenje debljine	Svi uzorci
Prijanjanje	OA11, OC11, VA11, VC11 i svi uzorci koji su prošli ostala ispitivanja
Tvrdoća	OA11, VA11
Vlažna komora	OA10, OC10, VA10 i VC10
Slana komora	OA8, OA9, OC8, OC9, VA8, VA9, VC8, VC9
Terensko u morskoj atmosferi	A0, C0, OA7, OC7, VA7 i VC7
Uranjanje u vodovodnu vodu Zagreb	OC2, OA2, VA2 i VC2
Uranjanje u 5%-tnu vodenu otopinu NaCl	OC3, OA3, VA3 i VC3
UV komora	OA1 i VA1
Elektrokemijska ispitivanja	Al, Zn, OA5, OC5, VA5 i VC5

6.4. Mjerenje debljine premaza

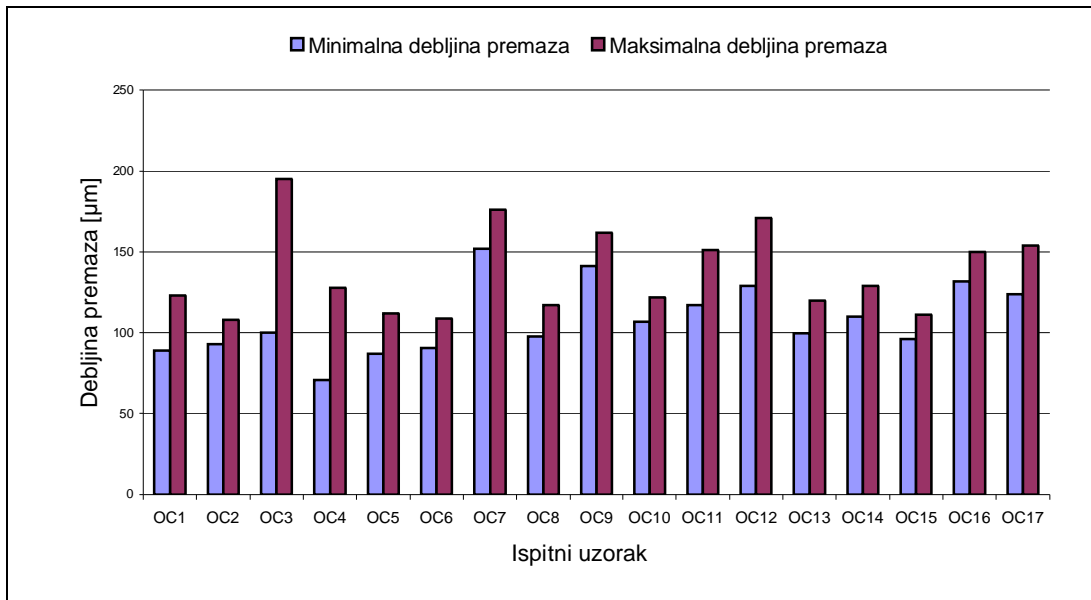
Sukladno normi EN ISO 2360 provedeno je mjerenje debljine na svim uzorcima prije korozivskih ispitivanja. Provedeno je po deset mjerenja za svaki uzorak uređajem QuaNix 1500 (Slika 22). Uređaj je prije mjerenja umjeren korištenjem priloženog etalona. Sam uređaj obavlja mjerenje debljine prevlaka korištenjem vrtložnih struja. Izmjerene rezultate uređaj pohranjuje u blokove. Nakon izvršenog mjerenja uređaj se spaja na računalo i dobivaju se statistički podaci o debljini premaza (vidi prilog 3). Debljine premaza prikazane su na slikama 23. do 26.



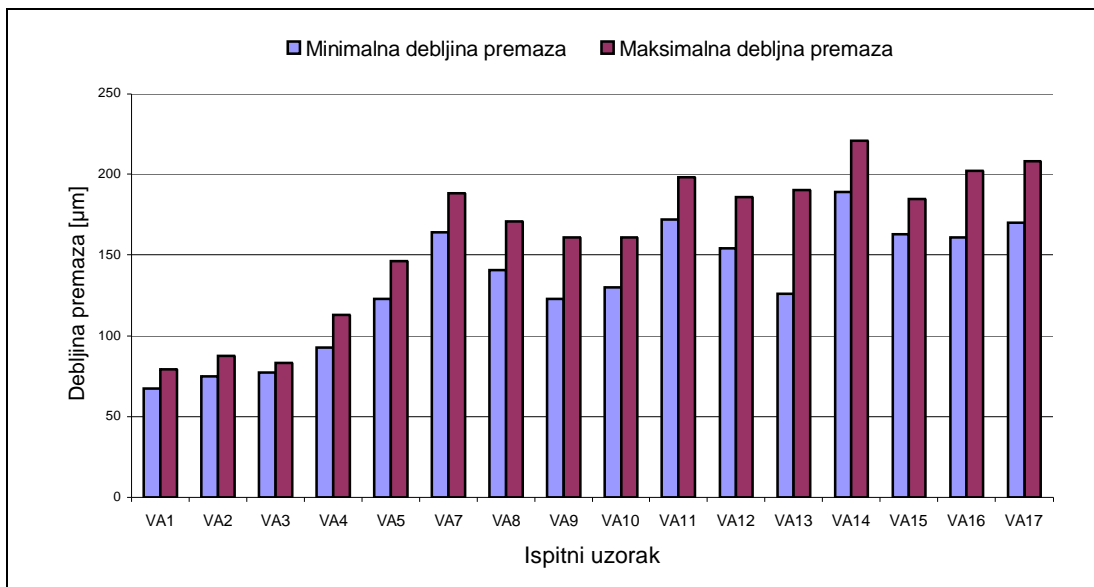
Slika 22. Mjerenje debljine prevlake [29]



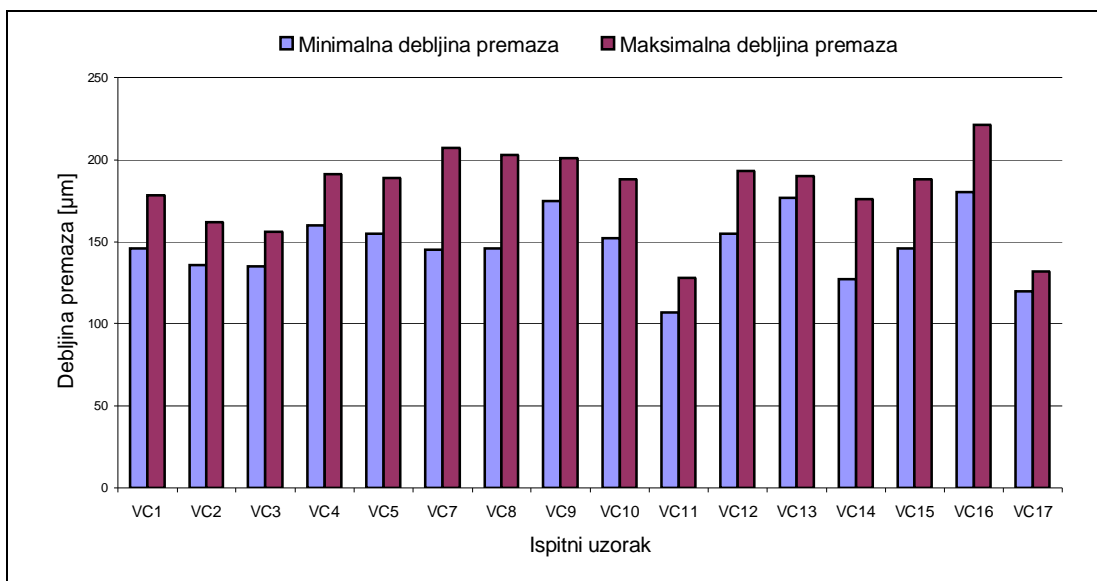
Slika 23. Debljine premaza na bazi otapala na aluminijskim uzorcima



Slika 24. Debljine premaza na bazi otapala na pocinčanim čeličnim uzorcima



Slika 25. Debljine vodorazrjedivih premaza na aluminijskim uzorcima



Slika 26. Debljine vodorazrjedivih premaza na pocinčanim čeličnim uzorcima

Tablica 10 prikazuje izmjerene vrijednosti debljina premaza na bazi otapala, a tablica 11 prikazuje izmjerene vrijednosti debljina vodorazrjedivih premaza.

Tablica 10: Debljine premaza na bazi otapala po uzorcima

Debljine vodorazrjedivih premaza (μm)							
Aluminijski uzorci				Pocinčani čelični uzorci			
Uzorak	minimum	maksimum	prosječna	Uzorak	minimum	maksimum	prosječna
VA1	67,6	79,2	73,9	VC1	146	178	160
VA2	74,8	87,6	81,9	VC2	136	162	147
VA3	77,5	83	80,6	VC3	135	156	148
VA4	92,7	113	102	VC4	160	191	177
VA5	123	146	135	VC5	155	189	175
VA7	164	188	174	VC7	145	207	182
VA8	141	171	159	VC8	146	203	177
VA9	123	161	147	VC9	175	201	186
VA10	130	161	148	VC10	152	188	168
VA11	172	198	183	VC11	107	128	118
VA12	154	186	171	VC12	155	193	172
VA13	126	190	163	VC13	177	190	182
VA14	189	221	205	VC14	127	176	151
VA15	163	185	174	VC15	146	188	170
VA16	161	202	181	VC16	180	221	202
VA17	170	208	193	VC17	120	132	126

Tablica 11: Debljine vodorazrjedivih premaza po uzorcima

Debljine vodorazrjedivih premaza (μm)							
Aluminijski uzorci				Pocinčani čelični uzorci			
Uzorak	minimum	maksimum	prosječna	Uzorak	minimum	maksimum	prosječna
VA1	67,6	79,2	73,9	VC1	146	178	160
VA2	74,8	87,6	81,9	VC2	136	162	147
VA3	77,5	83	80,6	VC3	135	156	148
VA4	92,7	113	102	VC4	160	191	177
VA5	123	146	135	VC5	155	189	175
VA7	164	188	174	VC7	145	207	182
VA8	141	171	159	VC8	146	203	177
VA9	123	161	147	VC9	175	201	186
VA10	130	161	148	VC10	152	188	168
VA11	172	198	183	VC11	107	128	118
VA12	154	186	171	VC12	155	193	172
VA13	126	190	163	VC13	177	190	182
VA14	189	221	205	VC14	127	176	151
VA15	163	185	174	VC15	146	188	170
VA16	161	202	181	VC16	180	221	202
VA17	170	208	193	VC17	120	132	126

Debljine premaza vodorazrjedivih boja veće su od debljina premaza bojama na bazi otapala. Također je vidljivo da postoje izraženija odstupanja u debljini kod nekih uzoraka što je posljedica preklapanja i vezanja slojeva prilikom nanošenja.

6.5. Ispitivanje u vlažnoj komori

Ovo ispitivanje provedeno je s ciljem objašnjavanja i prepoznavanja grešaka antikorozivne zaštite na uzorcima u vlažnoj klimatskoj sredini. Provodi se prema normi DIN EN ISO 6270-2 gdje su opisani opći uvjeti koji se moraju poštivati prilikom opterećivanja uzoraka. Za ispitivanje u vlažno-toploj atmosferi korištena je ručno izrađena vlažna komora koja je prikazana na slici 27.


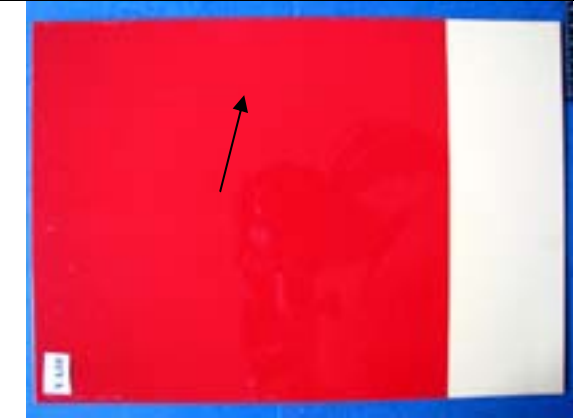




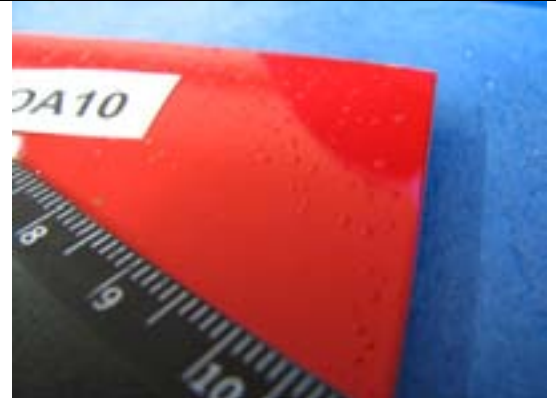





Slika 27. Vlažna komora [29]



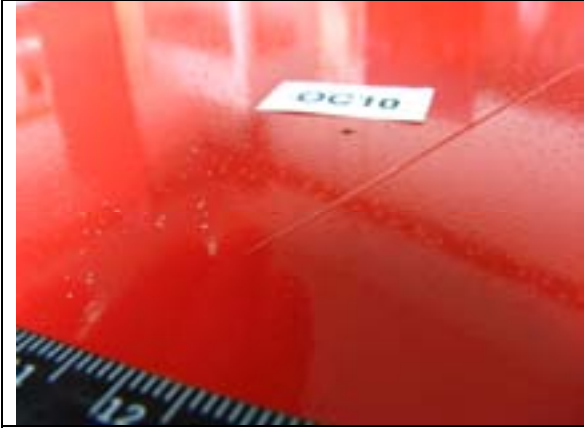
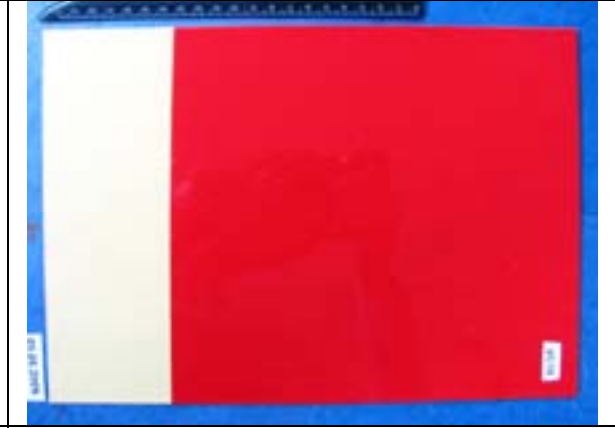




Vlažna komora ima podnu tavu za prihvatanje vode čijim se zagrijavanjem temperira prostor za ispitivanje. Temperatura kod ispitivanja iznosi 40 ± 3 °C, a relativna vlažnost zraka oko 100 % s orošavanjem uzoraka. Kod ovog ispitivanja je odabrana konstantna klima s kondenziranom destiliranom vodom. Za ispitivanje premaznog sustava na bazi otapala korišteni su uzorci OA10 i OC10, dok su za ispitivanje vodorazrjedivih premaza korišteni uzorci VA10 i VC10.

Na uzorcima su prije ispitivanja urezani urezi prema normi EN ISO 7253 koji ubrzavaju proces korozije. Ispitivanja su izvršena u trajanju 1000 h (~ 42 dana), a na kraju ispitivanja ukupna količina kondenzata iznosila je 183 ml.

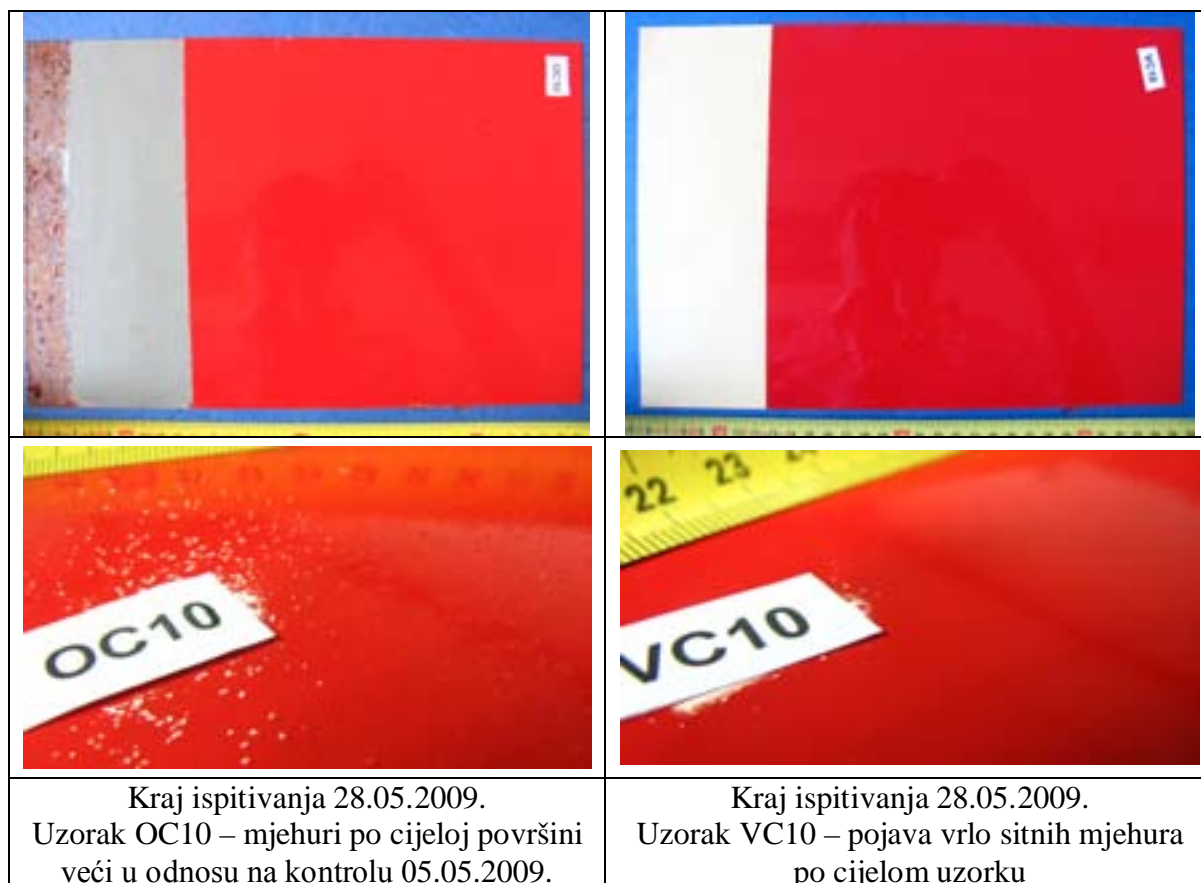
Na slici 28. (str. 70-72) prikazano je stanje uzoraka prije i za vrijeme ispitivanja u vlažnoj komori.

			
Urezivanje ureza skalpelom Premaz na bazi otapala	Izgled i položaj ureza Vodorazrjedivi premaz		
			
Uzorci OA10 i OC10 stavljeni 16. 04.2009	Uzorci VA10 i VC10 stavljeni 16. 04. 2009		
			
Provjera 27.04.2009. Uzorak OA10 – vidljivo bubrenje uz rub	Provjera 27.04.2009. Uzorak VA10 – bubrenje po cijelom uzorku		
			
Provjera 27.04.2009. Uzorak OC10 – mjestimično bubrenje	Provjera 27.04.2009. Uzorak VC10 – nema promjena		

Slika 28. Stanje uzoraka prije i tijekom ispitivanja u vlažnoj komori [29], nastavak na stranici 71

	
<p>Provjera 05.05.2009. Uzorak OA10 – nema promjena u odnosu na kontrolu 27.04.2009.</p>	<p>Provjera 05.05.2009. Uzorak VA10 – povećan broj mjehura u odnosu na kontrolu 27.04.2009.</p>
	
<p>Provjera 05.05.2009. Uzorak OC10 – cijela površina ima sitno bubrenje, na rubu ureza nema promjena</p>	<p>Provjera 05.05.2009. Uzorak VC10 – nema promjena</p>
	
	
<p>Kraj ispitivanja 28.05.2009. Uzorak OA10 – širenje sitnih mjehura po cijeloj površini</p>	<p>Kraj ispitivanja 28.05.2009. Uzorak VA10 – rast mjehura po čitavoj površini</p>

Slika 28. Stanje uzoraka prije i tijekom ispitivanja u vlažnoj komori [29], nastavak na stranici 72



Slika 28. Stanje uzoraka prije i tijekom ispitivanja u vlažnoj komori [29]

Ispitivanje je pokazalo da dolazi do bubrenja premaza u vlažnom i toplom okolišu, no bubrenje se dosta razlikuje ovisno o vrsti materijala na koju je premaz nanesen, kao i o samoj vrsti premaza. Najmanje bubrenje je pokazao vodorazrjedivi premaz na pocinčanom limu, a premaz na bazi otapala na aluminiju pokazao je gotovo jednaku postojanost. Vodorazrjedivi premaz na aluminiju je pokazao najlošiji rezultat odnosno najveće bubrenje, dok je premaz na bazi otapala na cinku bio tek nešto bolji. Na urezima nije primjećena korozija koja se širi ispod premaza. Nakon što su uzorci odstajali jedan dan podvrgnuti su cross-cut testu koji je pokazao da uzorci sa najvećim mjehuranjem imaju i najlošije prijanjanje boje, odnosno da dolazi do razaranja zaštitnih slojeva.

Iz ovog ispitivanja može se vidjeti da se boje na bazi otapala mogu upotrebljavati za zaštitu aluminijskih površina u vlažnoj i toploj atmosferi. Za zaštitu pocinčanih površina treba dati prednost vodorazrjedivim bojama.

6.6. Ispitivanje u slanoj komori

Provedeno je ispitivanje u slanoj komori sukladno normi HRN ISO 9227. Korištena je slana komora Ascott, model S450 (slika 29.). Kao ispitna otopina koristila se 5%-tna vodena otopina NaCl pri temperaturi 35 °C.

Ispitivanje je trajalo 500 h (~21 dan), a provedeno je na slijedećim uzorcima:

OA8 – aluminijski uzorak sa premazom na bazi otapala (sa urezom),

OA9 – aluminijski uzorak sa premazom na bazi otapala,

OC8 – pocinčani čelični uzorak sa premazom na bazi otapala (sa urezom),

OC9 – pocinčani čelični uzorak sa premazom na bazi otapala,

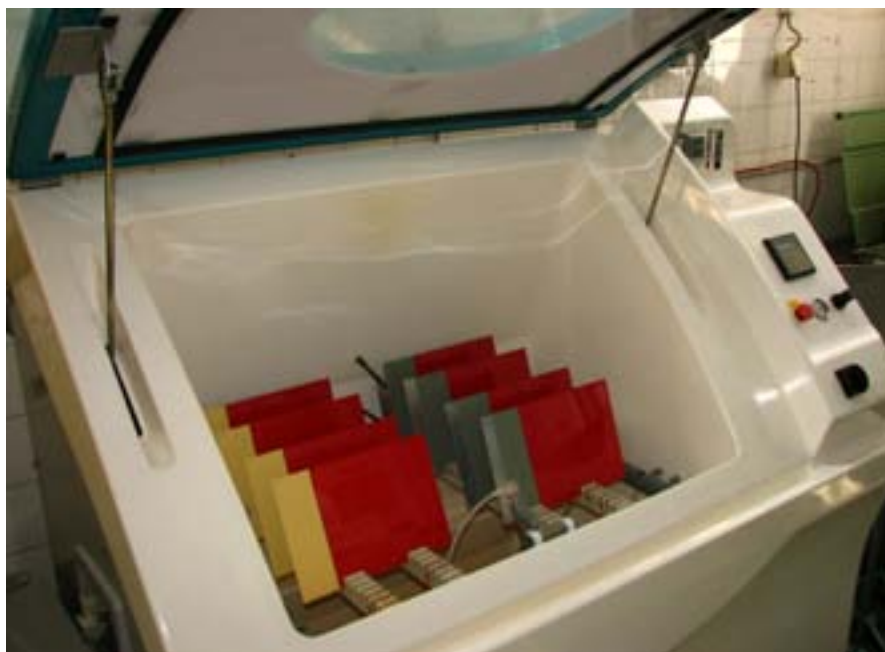
VA8 – aluminijski uzorak sa vodorazrjedivim premazom (sa urezom),

VA9 – aluminijski uzorak sa vodorazrjedivim premazom,

VC8 – pocinčani čelični uzorak sa vodorazrjedivim premazom (sa urezom),






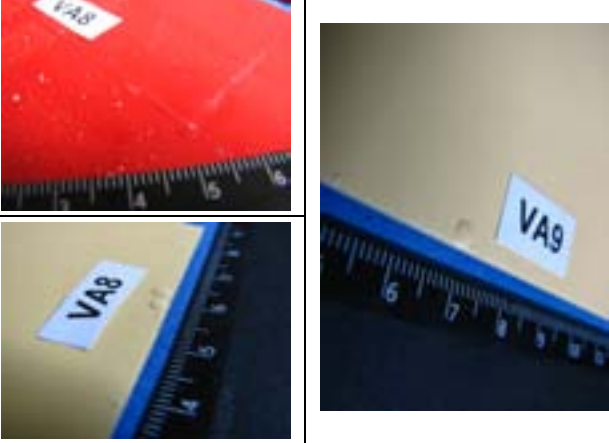
VC9 – pocinčani čelični uzorak sa vodorazrjedivim premazom .

Na uzorke OA8, OC8, VA8 i VC8 urezani su urezi sukladno normi EN ISO 7253 koji ubrzavaju proces nastanka korozije.


















Slika 29. Slana komora [29]





Na slici 30. na stranicama 74 i 75 prikazan je izgled uzoraka prije i za vrijeme ispitivanja u slanoj komori. Izgled uzoraka nakon završetka perioda ispitivanja prikazan je na slici 31. na stranici 76.

Premaz na bazi otapala	Vodorazrjedivi premaz	
Aluminijski uzorci	Aluminijski uzorci	
		
Uzorci OA8 i OA9 postavljeni 16.04.2009.	Uzorci VA8 i VA9 postavljeni 16.04.2009.	
Pocinčani čelični uzorci	Pocinčani čelični uzorci	
		
Uzorci OC8 i OC9 postavljeni 16.04.2009.	Uzorci VC8 i VC9 postavljeni 16.04.2009.	
		
<p data-bbox="357 1738 632 1771">Provjera 27.04.2009.</p> <p data-bbox="296 1776 695 1809">Uzorak OA8 – nema promjena</p> <p data-bbox="296 1814 695 1848">Uzorak OA9 – nema promjena</p>	<p data-bbox="999 1738 1273 1771">Provjera 27.04.2009.</p> <p data-bbox="831 1776 1414 1809">VA8 – bubrenje kod ureza i uz rub na t. sloju</p> <p data-bbox="831 1814 1430 1848">VA9 – nekoliko mjehura na rubu temeljnog sl.</p>	

Slika 30. Stanje uzoraka prije i tijekom ispitivanja u slanoj komori [29], nastavak na stranici 75

			
			
<p>Provjera 27.04.2009. OC8 – pojava mjehura uz urez i uz rub OC9 – pojava mjehura uz rub, više kod t. sloja</p>		<p>Provjera 27.04.2009. VC8 – pojava mjehura na rubu temeljnog sloja VC9 – pojava mjehura na rubu temeljnog sloja</p>	
			
<p>Provjera 05.05.2009. Uzorak OA8 – nema promjena Uzorak OA9 – nema promjena</p>		<p>Provjera 05.05.2009. VA8 – bubrenje kod ureza i uz rub na t. sloju VA9 – nekoliko mjehura na rubu temeljnog sl.</p>	
			
<p>Provjera 05.05.2009. OC8 – više bubrenja uz urez nego 27.04.2009. OC9 – više mjehura uz rub i t. sloj nego 27.04.</p>		<p>Provjera 05.05.2009. VC8 – mjehuranje uz urez i rub temeljnog sloja VC9 – više mjehuranja na rubu temeljnog sloja</p>	

Slika 30. nastavak: Stanje uzoraka tijekom ispitivanja u slanoj komori [29]

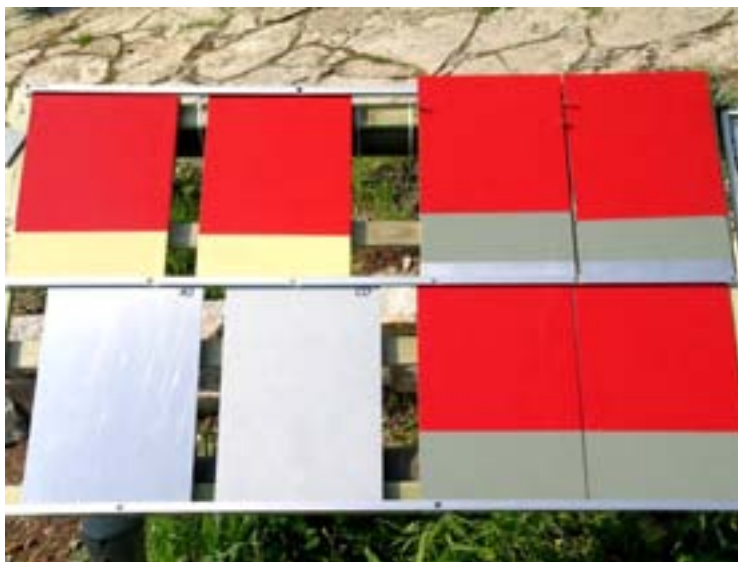
Uzorci na kraju ispitivanja	
Aluminijski uzorci sa urezom	Aluminijski uzorci bez ureza
	
VA8 – lokalno bubrenje uz rub temeljnog sloja i vrlo malo uz urez OA8 – nema promjena	VA9 – lokalno bubrenje uz rub temeljnog sloja, završni sloj bez promjena OA9 – nema promjena
Pocinčani čelični uzorci sa urezom	Pocinčani čelični uzorci bez ureza
	
VC8 – sitno mjehuranje uz rub temeljnog sloja i vrlo sitno lokalno na završnom sloju OC8 – više izraženo mjehuranje uz rub temeljnog i završnog sloja u odnosu na VC8 Uzorci imaju podjednako mjehuranje uz rub ureza s tim da su na OC8 mjehurići sitniji.	VC9 – sitno mjehuranje uz rub temeljnog sloja i vrlo sitno uz rub završnog (lokalno) OC9 – jače mjehuranje uz rub temeljnog i završnog sloja

Slika 31. Stanje uzoraka na kraju ispitivanja u slanoj komori

Ispitivanja u slanoj komori pokazala su da je kod aluminijskih uzoraka postojaniji zaštitni sustav na bazi otapala, dok je kod pocinčanih čeličnih postojaniji vodorazrjedivi zaštitni sustav.

6.7. Terenska korozijska ispitivanja u morskoj atmosferi

Provedeno je ispitivanje u realnim uvjetima morskog okoliša. Zadatak ovog ispitivanja je utvrđivanje utjecaja morske klime na postojanost premaza i kvalitetu antikorozivne zaštite. Uzorci su postavljeni u odgovarajući okvir (slika 32.) i smješteni u neposrednoj blizini mora na otoku Murteru (slika 33.) .



Slika 32. Okvir za uzorke korišten kod terenskog ispitivanja [29]



Slika 33. Položaj ispitnih uzoraka kod ispitivanja [29]

Za terensko ispitivanje u realnim uvjetima su korišteni sljedeći uzorci:

- OA7 – aluminijski uzorak sa premazom na bazi otapala,
- OC7 – pocinčani čelični uzorak sa premazom na bazi otapala,
- VA7 – aluminijski uzorak sa vodorazrjedivim premazom,
- VC7 – pocinčani čelični uzorak sa vodorazrjedivim premazom
- C0 – pocinčani čelični uzorak nezaštićen premazom
- A0 – aluminijski uzorak nezaštićen premazom

Na sve uzorke su urezani urezi prema normi EN ISO 7253 koji ubrzavaju proces korozije.

Ispitivanje je provedeno u trajanju od 34 dana u periodu od 11.04.2009. do 16.05.2009.

Za vrijeme ispitivanja praćena je vremenska prognoza Državnog hidrometeorološkog zavoda za grad Šibenik koji je najbliži mjestu postavljanja uzoraka. Tablica u prilogu 4 prikazuje vremenske uvjete tijekom perioda ispitivanja od 11.04.2009. do 16.05.2009..

Pregledom vremenske prognoze utvrđeno je da se temperatura kretala u rasponu od 6 °C do 25 °C. Prosječna minimalna temperatura je bila 9 °C, dok je prosječna maksimalna temperatura bila 20,2 °C. Kišnih dana je bilo 9, dok je vedrih i sunčanih bilo 6 dana. Ostali dani su bili promjenjivi ili oblačni .

Na uzorcima nije primjećena vidljiva promjena na premazima nakon ovog perioda za vrijeme kojega su uzorci bili izloženi morskoj atmosferi u realnim uvjetima. Također nema promjena niti oko ureza.

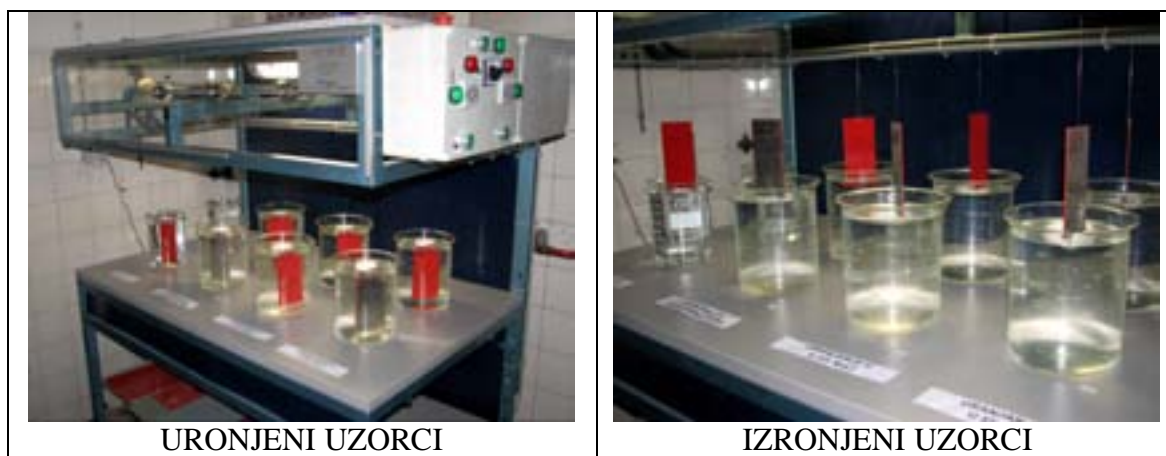
Nakon perioda provedenog u morskoj atmosferi na uzorcima je izvršeno ispitivanje prionjivosti premaza, a rezultati su prikazani u poglavlju 6.10.

6.8. Ispitivanje uranjanjem

Ovo ispitivanje je provedeno sukladno normi ASTM G44 u trajanju od 1000 sati (42 dana). Prilikom ispitivanja su uzorci držani uronjeni 10 minuta u vodovodnu vodu , odnosno 5%-tnu vodenu otopinu NaCl, a 50 minuta su se sušili na slobodnoj atmosferi (slika 34). Ciklus se neprekidno ponavljao 24 sata za vrijeme cijelog perioda ispitivanja. Sama metoda je široko primjenjiva i daje dobre rezultate u pogledu procjene otpornosti antikorozivne zaštite u promjenjivim okolišnim uvjetima.

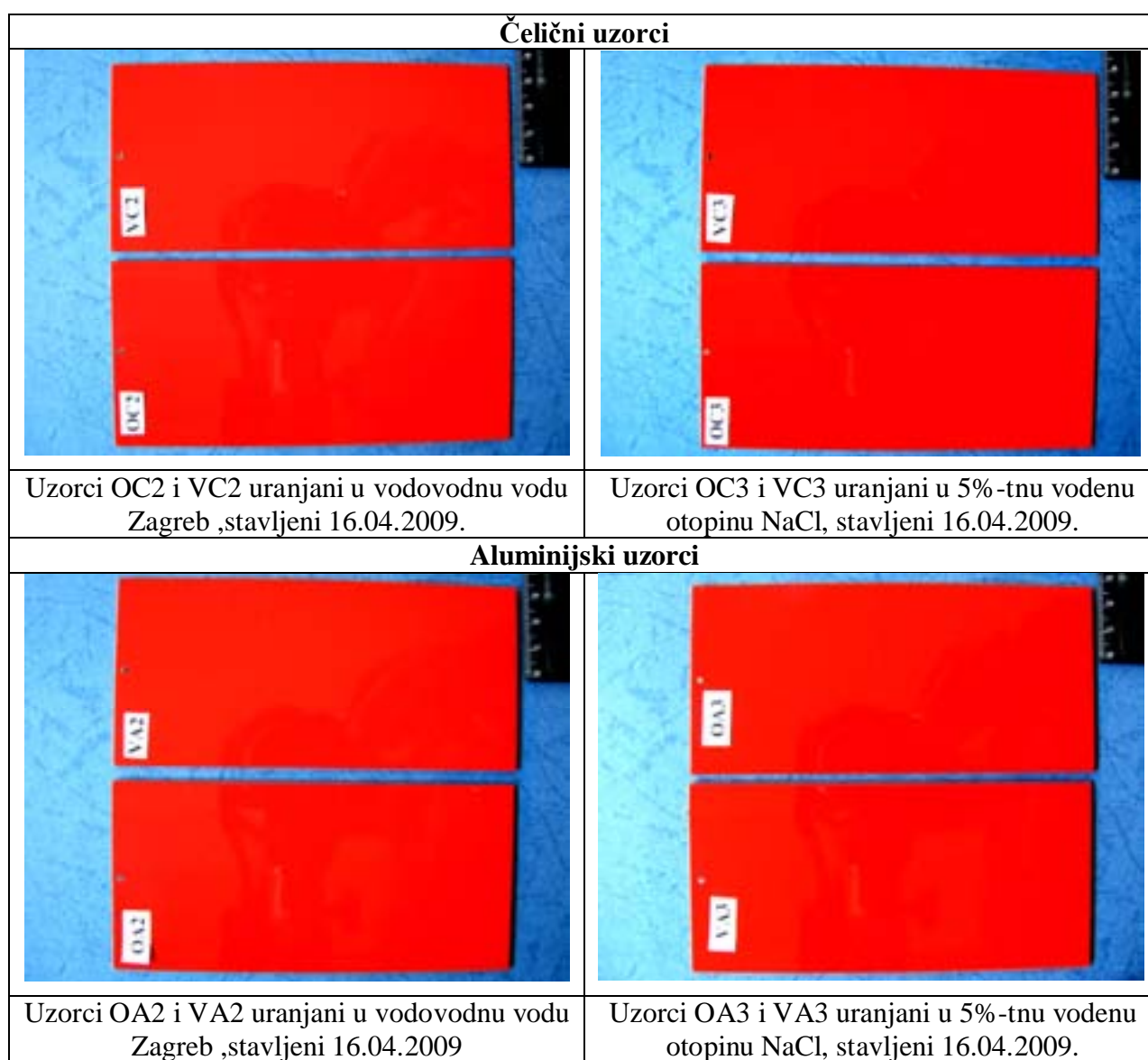
Ispitivanje je provedeno na sljedeći način:

- uzorci uranjani u vodovodnu vodu Zagreb:
 - VA2 – aluminijski sa vodorazrjedivim premazom
 - VC2 – pocinčani čelični sa vodorazrjedivim premazom
 - OA2 – aluminijski sa premazom na bazi otapala
 - OC2 – pocinčani čelični sa premazom na bazi otapala
- uzorci uranjani u 5%-tnu vodenu otopinu NaCl:
 - VA3 – aluminijski sa vodorazrjedivim premazom
 - VC3 – pocinčani čelični sa vodorazrjedivim premazom
 - OA3 – aluminijski sa premazom na bazi otapala
 - OC3 – pocinčani čelični sa premazom na bazi otapala




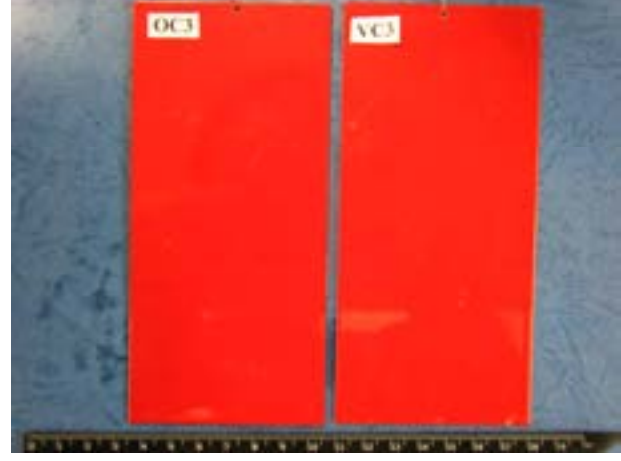




Slika 34. Položaji uzoraka tijekom ispitivanja uranjanjem [29]

Na slici 35. prikazan je izgled uzoraka prije ispitivanja uranjanjem.




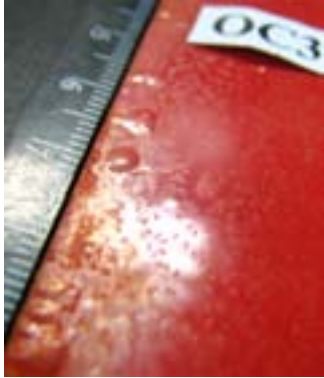






Slika 35. Izgled uzoraka prije ispitivanja uranjanjem [29]


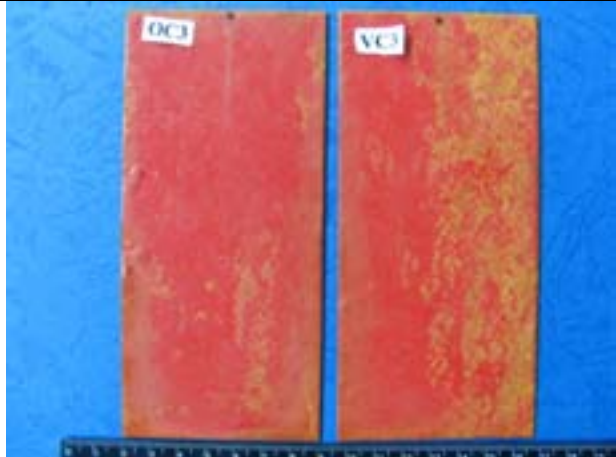


Slika 36. na stranicama 80-82 prikazuje izgled uzoraka za vrijeme ispitivanja uranjanjem.

Čelični uzorci	
	
Provjera 28.04.2009. OC2 – nema vidljivih promjena VC2 – nema vidljivih promjena	Provjera 28.04.2009. OC3 – nema vidljivih promjena VC3 – nema vidljivih promjena
Aluminijski uzorci	
	
Provjera 28.04.2009. OA2 – nema vidljivih promjena VA2 – nema vidljivih promjena	Provjera 28.04.2009. OA3 – nema vidljivih promjena VA3 – nema vidljivih promjena
Čelični uzorci	
	
Provjera 05.05.2009. OC2 – nema vidljivih promjena VC2 – nema vidljivih promjena	Provjera 05.05.2009. OC3 – nema vidljivih promjena VC3 – nema vidljivih promjena

Slika 36. Stanje uzoraka tijekom ispitivanja uranjanjem [29]

Aluminijski uzorci		
		
Provjera 05.05.2009. OA2 – nema vidljivih promjena VA2 – nema vidljivih promjena	Provjera 05.05.2009. OA3 – nema vidljivih promjena VA3 – nema vidljivih promjena	
Čelični uzorci		
		
Provjera 21.05.2009. OC2 – nema vidljivih promjena VC2 – nema vidljivih promjena	Provjera 21.05.2009. OC3 – pojava jačeg bubrenja uz rub uzorka VC3 – pojava bubrenja uz rub uzorka	
Aluminijski uzorci		
		
Provjera 21.05.2009. OA2 – nema vidljivih promjena VA2 – nema vidljivih promjena	Provjera 21.05.2009. OA3 – pojava mjehura uz rub uzorka VA3 – pojava mjehura uz rub uzorka	

Slika 36. nastavak: Stanje uzoraka tijekom ispitivanja uranjanjem [29]

Čelični uzorci	
	
Kraj ispitivanja 28.05.2009. OC2 – nema vidljivih promjena VC2 – nema vidljivih promjena	Kraj ispitivanja 28.05.2009. OC3 – jače bubrenje uz rub uzorka VC3 – bubrenja uz rub uzorka
Aluminijski uzorci	
	
Kraj ispitivanja 28.05.2009. OA2 – nema vidljivih promjena VA2 – nema vidljivih promjena	Kraj ispitivanja 28.05.2009. OA3 – mjehuranje uz rub uzorka VA3 – mjehuranje uz rub uzorka

Slika 36. nastavak: Stanje uzoraka tijekom ispitivanja uranjanjem [29]

Ispitivanja uranjanjem pokazala su podjednako ponašanje vodorazrjedivih boja i boja na bazi otapala. Aluminijski i pocinčani uzorci uranjeni u vodovodnu vodu nisu pokazali nikakvu promjenu tokom ispitivanja. Na aluminijskim i pocinčanim uzorcima uranjanim u 5 %-tnu otopinu NaCl došlo je do podjednagog bubrenja za oba tipa boja, ali bubrenje je nešto intenzivnije na pocinčanim uzorcima. Svi uzorci su podvrgnuti cross-cut testu, a rezultati su prikazani u poglavlju 6.10.

6.9. Ispitivanje u UV komori

Ispitivanje je provedeno radi utvrđivanja otpornosti boja na UV zračenje. Uvjeti ispitivanja su sukladni normi HRN EN ISO 4892-2. Uzorci su ispitivani pomoću uređaja ERICHSEN «SOLARBOX 522/1500e» (slika 37.).



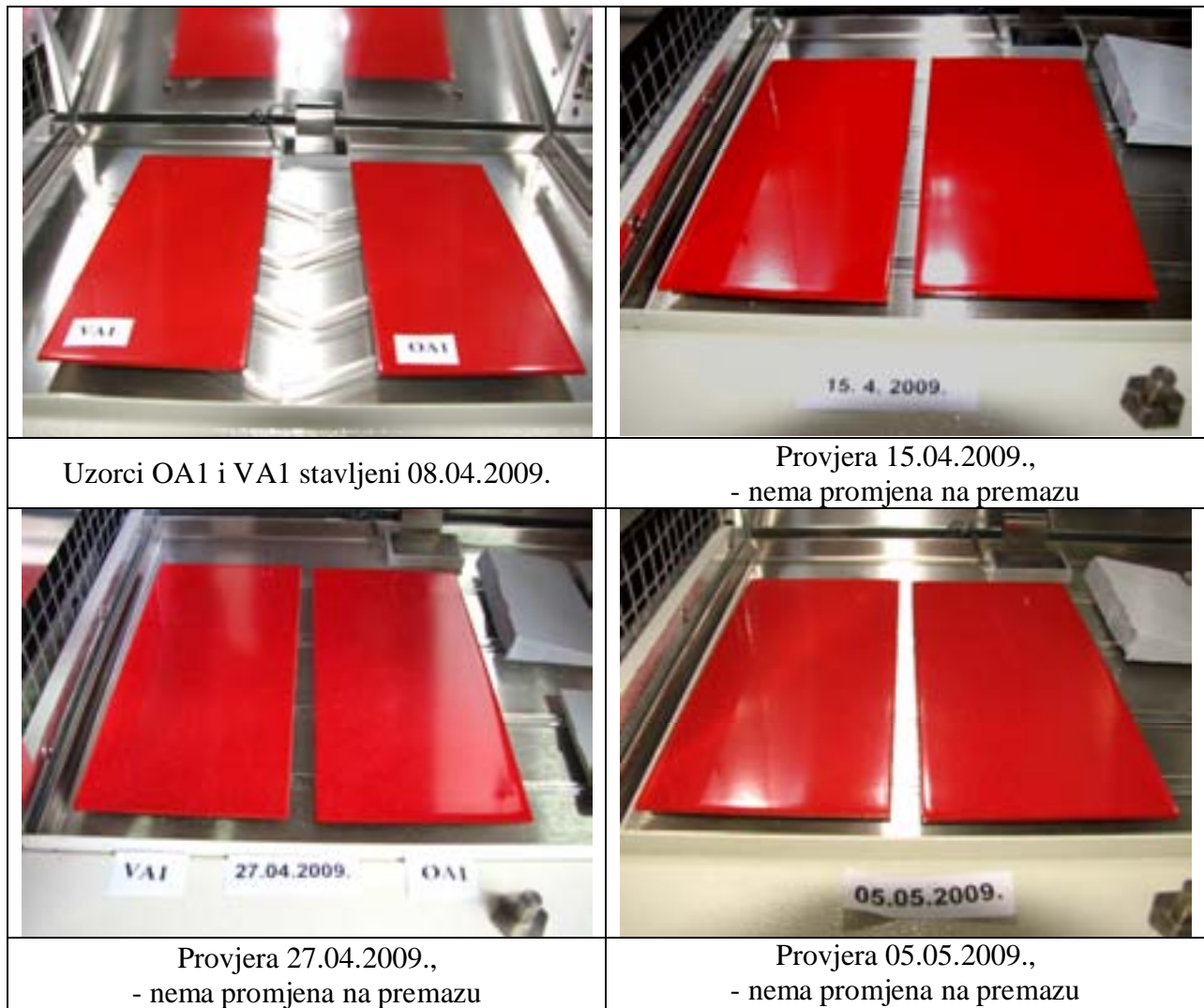
Slika 37. Komora za UV ispitivanje [29]

Ispitivanje je trajalo 1000 sati (~ 42 dana), a korišteni su sljedeći uzorci:

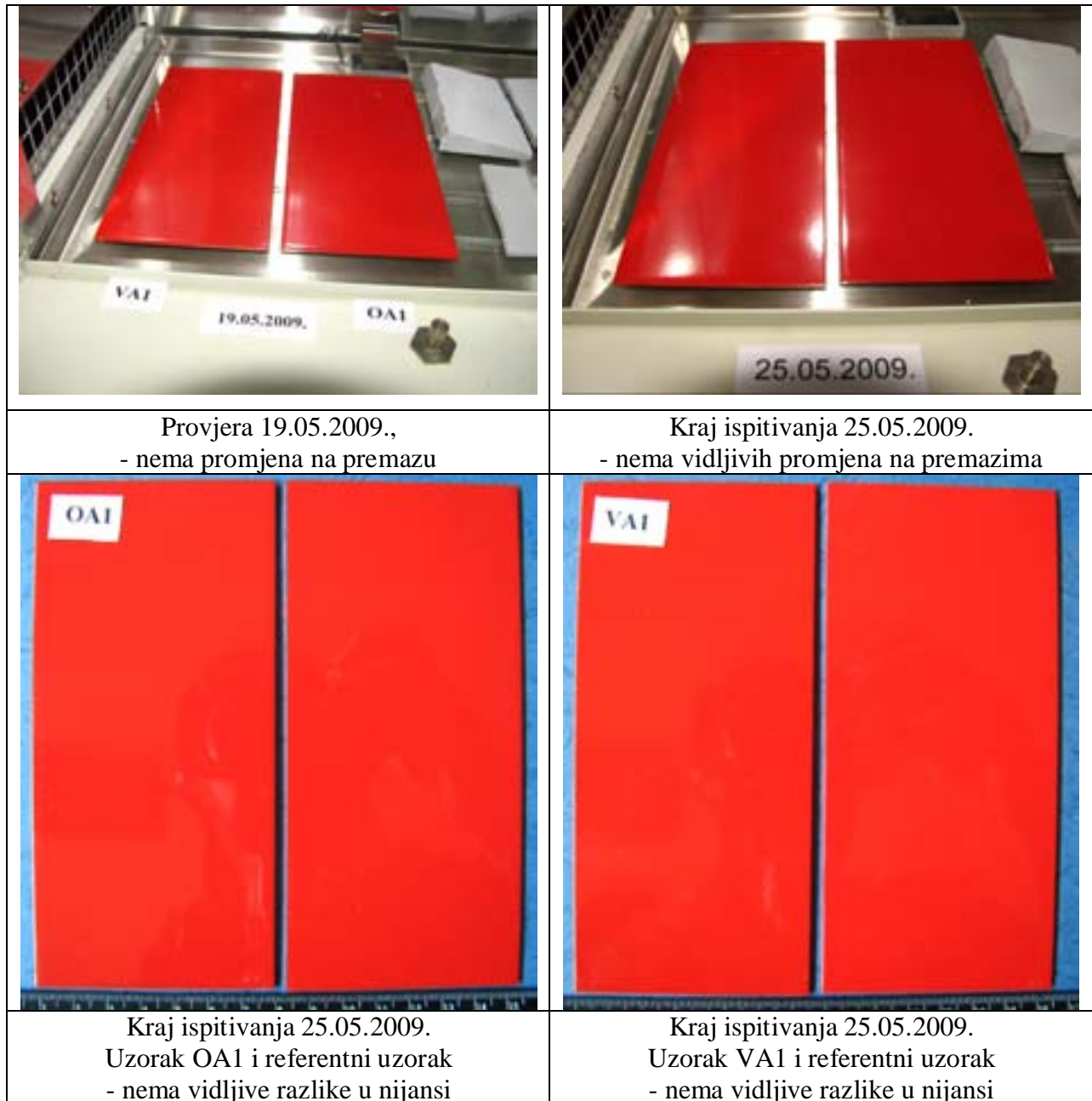
OA1 – aluminijski uzorak sa premazom na bazi otapala

VA1 – aluminijski uzorak sa vodorazrjedivim premazom

Slika 38. na stranicama 83 i 84 prikazuje izgled uzoraka prije i tijekom ispitivanja u UV komori.



Slika 38. Stanje uzoraka prije i tijekom ispitivanja u UV komori [29]



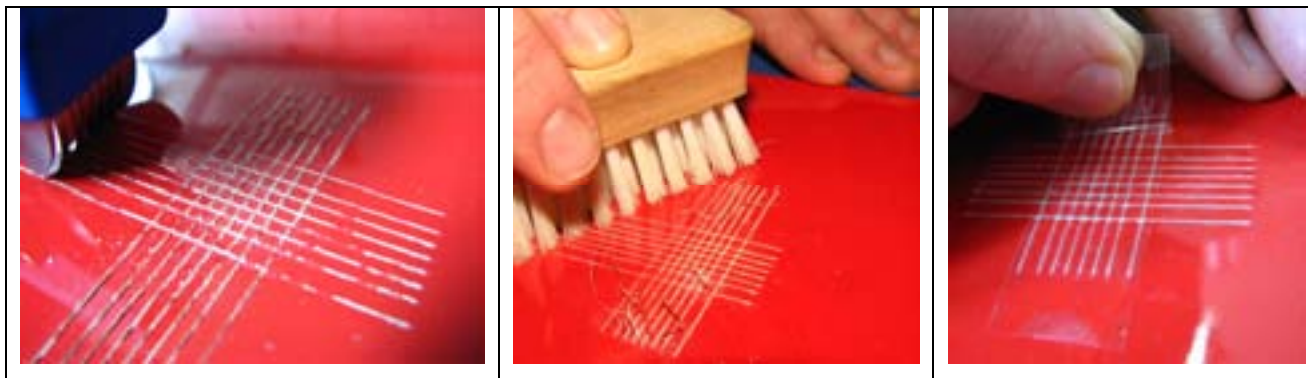
Slika 38. nastavak: Stanje uzoraka prije i tijekom ispitivanja u UV komori [29]

Nakon provedenog ispitivanja uočeno je da na premazima nije došlo do promjene nijanse boje, odnosno boje su postojane na djelovanje UV zraka. Uzorci su podvrgnuti cross-cut testu, a rezultati su prikazani u poglavlju 6.10.

6.10. Ispitivanje prionjivosti

Jedna od osnovnih karakteristika svakog premaza je njegova prionjivost za podlogu ili premaza u sustavu međusobno. Prionjivost premaza utječe direktno na kvalitetu njegovog zaštitnog djelovanja na metalnu površinu na koju je nanesen, kao i dužinu vijeka trajanja zaštite. Prisanjanje sloja premaza na podlogu određuje se metodom mrežice (cross-cut test) prema ISO 2409. Ispitivanje se sastoji u tome da se pomoću instrumenta ureže u premaz 2 x 6 ureza pod

pravim kutem (kvadratna mreža formirana od 25 kvadratića), odgovarajućom četkom se uz lagani pritisak prijeđe preko mrežice u oba smjera, prilijepi ljepljiva vrpca i nakon otkidanja vrpce promatra se postotak slobodne površine (Slika 39.).



Slika 39. Postupak ispitivanja prianjanja [29]

Stupanj prianjanja određen je promatranjem prianjanja kvadratića urezane mrežice na podlogu. Tablica 12 prikazuje kako se razvrstavaju rezultati testa prionjivosti po različitim normama.

Tablica 12: Razvrstavanje rezultata testa prionjivosti [19]

Opis	ISO 2409	DIN 53151	ASTM D-3359
Tragovi rezova su potpuno glatki, nijedan kvadratić mrežice nije otkinut.	0	G0	5B
Nešto premaza je oljušteno na sjecištima u mrežici, manje od 5% površine je oštećeno.	1	G1	4B
Dio premaza je oljušten na rubovima i sjecištima u mrežici. 5 do 15% površine je oštećeno.	2	G2	3B
Premaz je oljušten duž rubova i unutar kvadratića mrežice. 15 do 35% površine je oštećeno.	3	G3	2B
Premaz je oljušten duž rubova cijelog reza, neki kvadratići su potpuno oljušteni. 35 do 65% površine je oštećeno.	4	G4	1B
Više od 65% površine je oljušteno.	5	G5	0B

Ispitivanje je provedeno na sljedećim uzorcima:

VA11 – aluminijski sa vodorazrjedivim premazom,

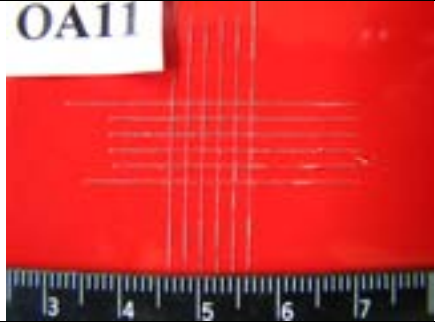

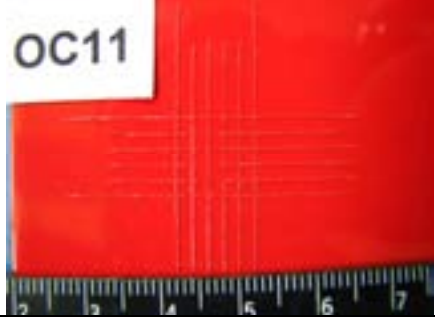
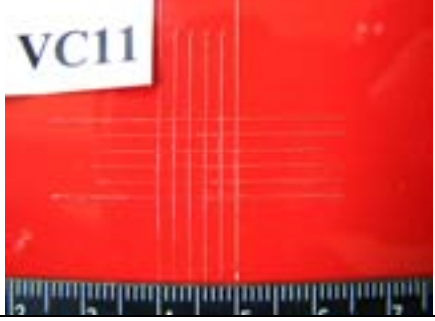
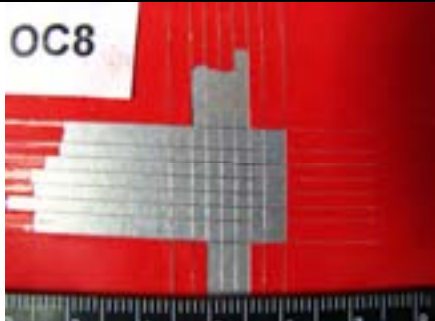
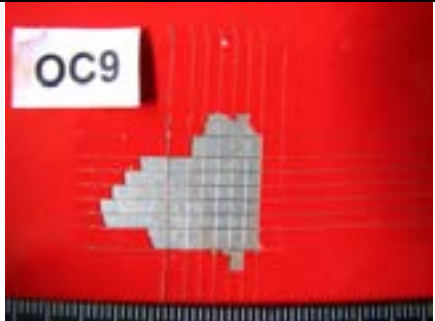
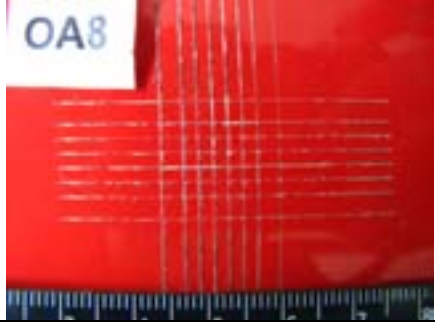
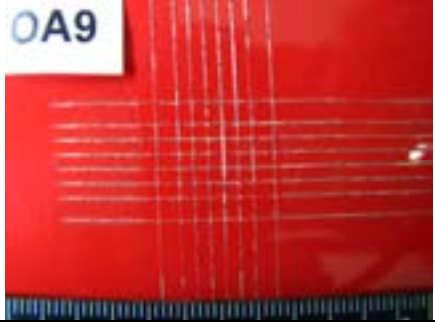
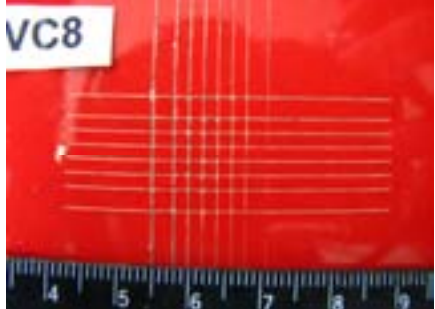
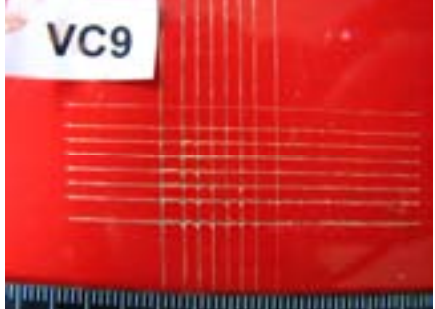
VC11 – pocinčani čelični sa vodorazrjedivim premazom,

OA11 – aluminijski sa premazom na bazi otapala,

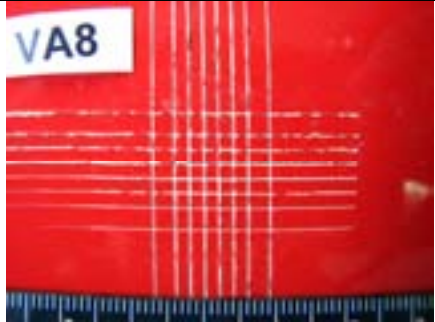

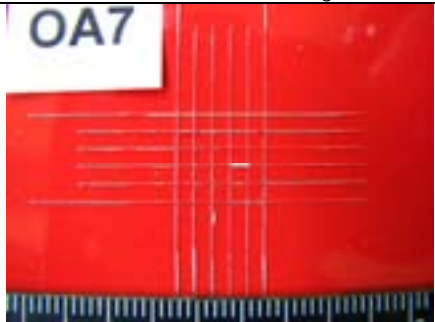

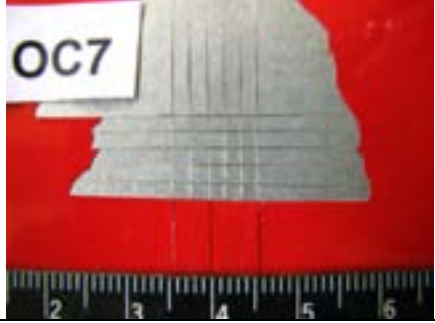

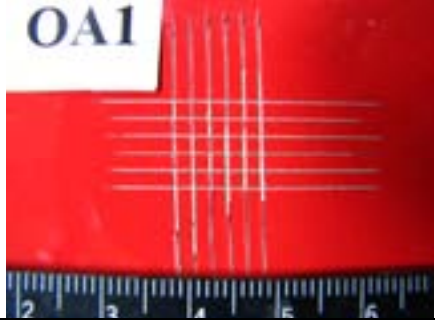
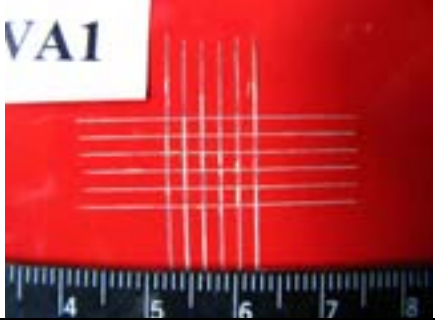
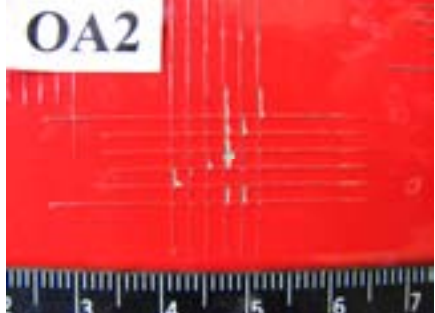

OC11 – pocinčani čelični sa premazom na bazi otapala, te na svim ostalima koji su

prošli ostala ispitivanja.

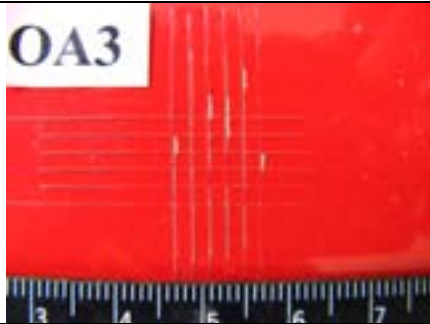




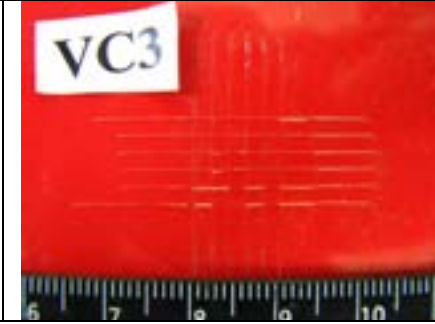




Slika 40. na stranicama 86-88 prikazuje izgled uzoraka i rezultate nakon ispitivanja prionjivosti.

Etaloni za ispitivanje prionljivosti		Rezultati ispitivanja
		OA11 - ocjena prionjivosti – 0 VA11 – ocjena prionjivosti – 0
		OC11 -ocjena prionjivosti – 0 VC11 – ocjena prionjivosti – 0
Uzorci koji su bili u slanoj komori		Rezultati ispitivanja
		OC8 -ocjena prionjivosti – 5 OC9 – ocjena prionjivosti – 5
		OA8 -ocjena prionjivosti – 1 OA9 – ocjena prionjivosti – 1
		VC8 -ocjena prionjivosti – 1 VC9 – ocjena prionjivosti – 1

Slika 40. Stanje uzoraka nakon ispitivanja prionjivosti [29], nastavak na stranici 87

		<p>VA8 -ocjena prionjivosti – 1</p> <p>VA9 – ocjena prionjivosti – 1</p>
Uzorci koji su bili u morskoj atmosferi		Rezultati ispitivanja
		<p>OA7 -ocjena prionjivosti – 1</p> <p>VA7 – ocjena prionjivosti – 0</p>
		<p>OC7 -ocjena prionjivosti – 5</p> <p>VC7 – ocjena prionjivosti – 0</p>
Uzorci koji su bili u UV komori		Rezultati ispitivanja
		<p>OA1 -ocjena prionjivosti – 1</p> <p>VA1 – ocjena prionjivosti – 1</p>
Uzorci koji su bili ispitivani uranjanjem		Rezultati ispitivanja
		<p>OA2 - ocjena prionjivosti – 1</p> <p>VA2 – ocjena prionjivosti – 1</p>

Slika 40. nastavak: Stanje uzoraka nakon ispitivanja prionjivosti [29], nastavak na stranici 88

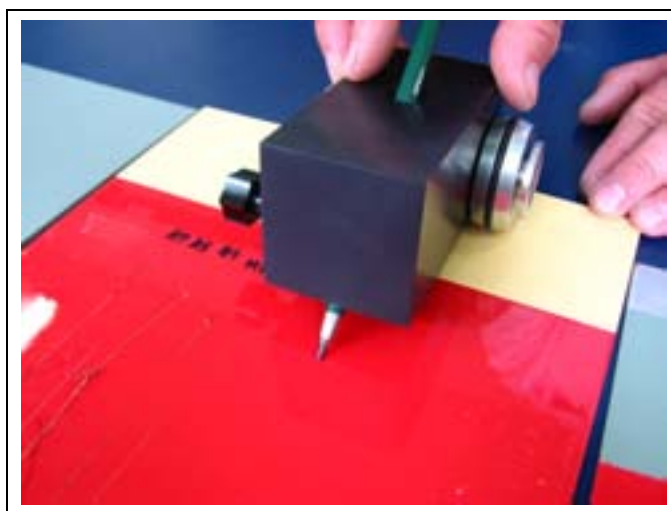
		<p>OA3 -ocjena prionjivosti – 1</p> <p>VA3 – ocjena prionjivosti – 1</p>
		<p>OC2 -ocjena prionjivosti – 5</p> <p>VC2 – ocjena prionjivosti – 1</p>
		<p>OC3 -ocjena prionjivosti – 5</p> <p>VC3 – ocjena prionjivosti – 1</p>
Uzorci koji su bili u vlažnoj komori		Rezultati ispitivanja
		<p>OA10 -ocjena prionjivosti – 4</p> <p>VA10 – ocjena prionjivosti – 5</p>
		<p>OC10 -ocjena prionjivosti – 5</p> <p>VC10 – ocjena prionjivosti – 4</p>

Slika 40. nastavak: Stanje uzoraka nakon ispitivanja prionjivosti [29]

Rezultati provedenog ispitivanja ukazuju na slabu prionjivost boje na bazi otapala na pocinčanim čeličnim uzorcima koji su prošli ostala ispitivanja. Vodorazrjeđiva boja ima dobru prionjivost kod svih uzoraka osim kod onih koji su prošli ispitivanje u vlažnoj komori.

6.11. Ispitivanje tvrdoće premaza

Jedan od zahtjeva koji se postavlja na premaz kojim se antikorozivno zaštićuje metalna površina je njegova tvrdoća. Tvrdoća ima odlučujući utjecaj na otpornost (čvrstoću) premaza na paranje. Paranjem, oštećenom premazu pada kvaliteta i vijek trajanja antikorozivne zaštite metalne površine [18]. Ispitivanje se provodilo sukladno normi ISO 15184. Za ispitivanje se najčešće koristi test olovkom (Woff Wilborn metoda) različitih tvrdoća mina u rasponu od 6H (najtvrđe) do 6B (najmekše): 6H-5H-4H-3H-2H-H-F-HB-B-2B-3B-4B-5B-6B. Oprema za mjerenje se sastoji od 14 olovaka zajedno sa instrumentom Simex koji omogućava da se olovka drži pod kutom od 45° u odnosu na površinu kao što je prikazano na slici 41.



Slika 41. Postupak mjerenja tvrdoće [29]

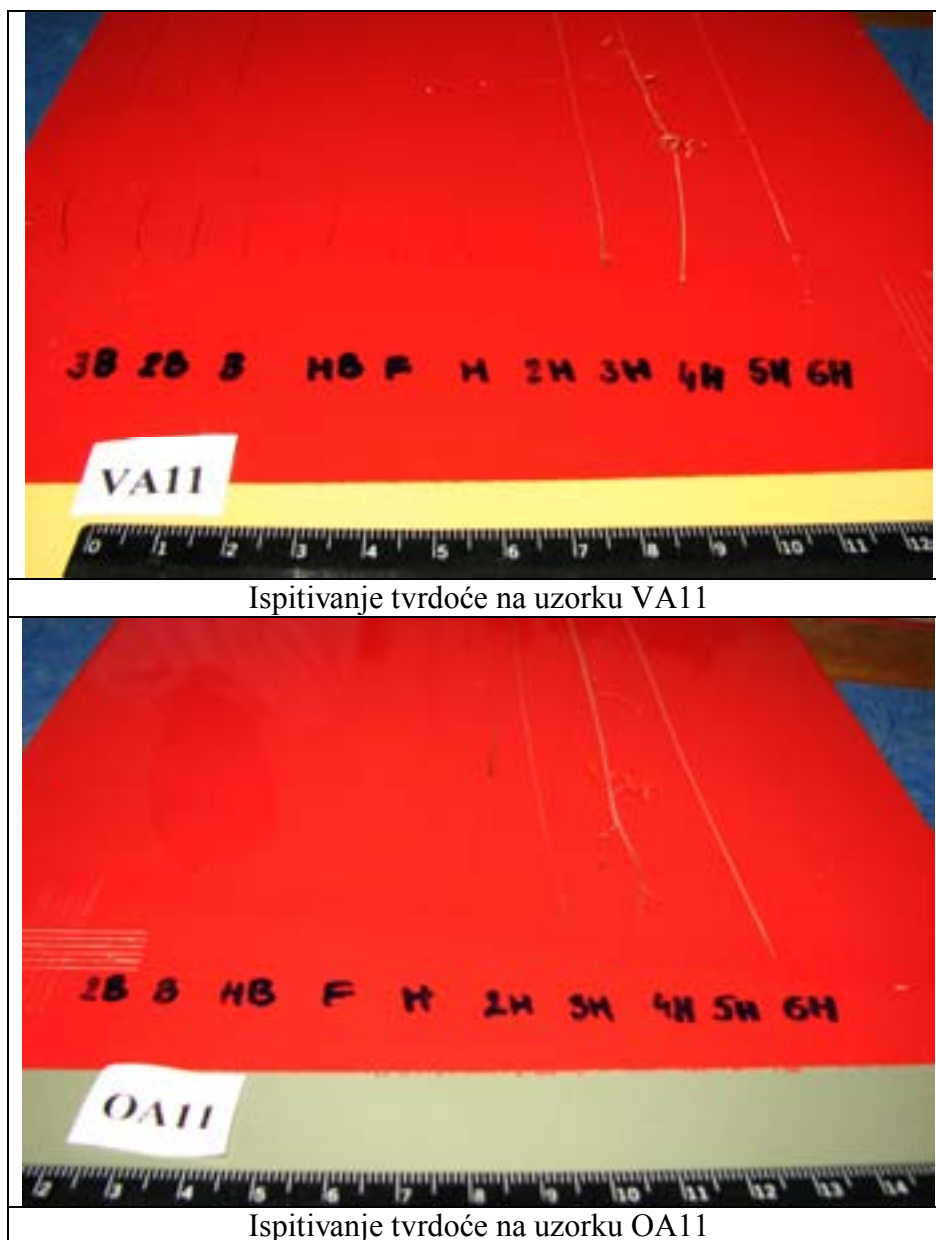
Ispitivanje počinje uporabom olovke najveće tvrdoće i nastavlja se prema mekšoj. Prva olovka koja ne ostavi trag na površini, označava tvrdoću prevlake. Olovke od 3B do 6B su *meke*, od 2B do 2H su *srednje*, a od 3H do 6H su *tvrde*.

Ispitivanje je provedeno na sljedećim uzorcima:

OA11 - aluminijski uzorak sa premazom na bazi otapala

VA11 - aluminijski uzorak sa vodorazrjeđivim premazom

Na slici 42. na stranici 90 prikazan je izgled uzoraka nakon provedenog ispitivanja tvrdoće.



Slika 42. Izgled uzoraka nakon ispitivanja tvrdoće [29]

Na uzorku VA11 olovka 3B prva nije ostavila trag na površini, što znači da vodorazrjediv premaz spada u meke premaze. Kod ispitivanja uzorka OA11 prva olovka koja nije ostavila trag je 2B što znači da premaz na bazi otapala spada u srednje tvrde premaze.

6.12. Elektrokemijska ispitivanja

Ova vrsta ispitivanja pogodna je za ispitivanje korozivskih procesa povezanih sa djelovanjem vodenih sredina. Korozija u vodenom okolišu, bez obzira na pojavni oblik uvijek je elektrokemijskog karaktera i odvija se po principu galvanskog članka. Bitna veličina za koju su mjerenjem kod ovog ispitivanja prikupljeni podaci je E_{kor} (koroz. potencijal) ovisan o vremenu.

Elektrokemijsko ispitivanje je provedeno sukladno normi DIN 50918 na uređaju Potentiostat/Galvanostat Model 273A EG&E, uz korištenje programa SoftCorr III. Ispitivanje je

provedeno 22.05.2009., 25.05.2009., 05.06.2009. i 08.06.2009. u Laboratoriju za zaštitu materijala, FSB Zagreb. Kao elektrolit je korištena 3,5%-tna vodena otopina NaCl.

Slike 43. i 44. prikazuju opremu korištenu kod elektrokemijskog ispitivanja.



Slika 43. Oprema za elektrokemijsko ispitivanje [29]



Slika 44. Ispitna ćelija [29]

Za provođenje elektrokemijskih ispitivanja korištena je ispitna ćelija, radna elektroda, protuelektroda i referentna elektroda, potencijostat, te računalo za mjerenje i bilježenje podataka. Staklena ćelija je oblikovana tako da svaka elektroda ima svoje ležište (Slika 44.). Radnu elektrodu prilikom ispitivanja predstavlja ispitni uzorak ($\varnothing 16$ mm) koji se nalazi u držaču uronjenom u elektrolit, koji je oblikovan tako da je 1 cm^2 površine izloženo elektrolitu. Protuelektroda je vodič koji zatvara strujni krug. Za vrijeme ispitivanja struja prolazi između uzorka i protuelektroda, pa je važno da je uzorak postavljen simetrično između grafitnih protuelektroda. Referentna elektroda je elektroda poznatog potencijala koja ne sudjeluje u strujnom krugu, već se pomoću nje samo mjeri potencijal radne elektrode. Za ispitivanje je korištena zasićena kalomel elektroda (ZKE) potencijala $+0,242 \text{ V}$ u odnosu na vodikovu elektrodu. Da bi se smanjio utjecaj otpora elektrolita ZKE je bila smještena u Lugginovom mostu koji je bio na 1 mm od radne elektrode. Potencijostat je sofisticirani elektronski uređaj koji omogućuje podešavanje i praćenje parametara ispitivanja, te iznosa struje i napona za vrijeme ispitivanja.

Za ispitivanje su korišteni sljedeći uzorci:

- Al – nezaštićeni aluminijski uzorak
- OA5 – aluminijski uzorak zaštićen premazom na bazi otapala
- VA5 – aluminijski uzorak zaštićen vodorazrjedivim premazom
- Zn – nezaštićeni pocinčani čelični uzorak
- OC5 – pocinčani čelični uzorak zaštićen premazom na bazi otapala
- VC5 – pocinčani čelični uzorak zaštićen vodorazrjedivim premazom

Provedena elektrokemijska ispitivanja kojima su određeni parametri opće korozije su:

- određivanje ovisnosti korozijskog potencijala (E_{kor}) o vremenu i
- određivanje ovisnosti korozijskog potencijala (E_{kor}) o vremenu nakon što su uzorci bili **7 dana** u 3,5%-tnoj vodenoj otopini NaCl.

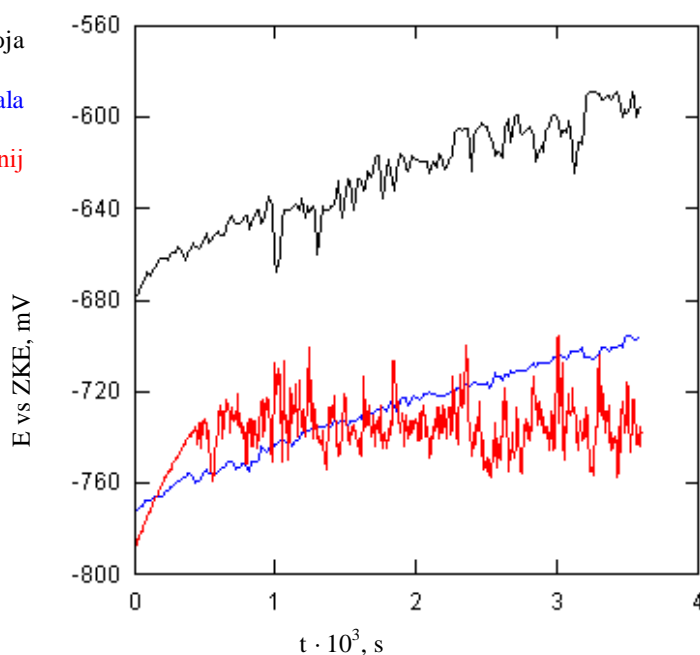
Tablica 13: Rezultati elektrokemijskih ispitivanja

Uzorak	E_{kor} vs ZKE, mV	ΔE_{kor} vs E_{kor} nezaštićenog uzorka, mV	E_{kor} vs ZKE, mV Nakon 7 dana u 3,5% NaCl	ΔE_{kor} vs E_{kor} nezaštićenog uzorka, mV
Al	-739	0	-739	0
OA5	-702	+37	0	+739
VA5	-609	+130	-323	+470
Zn	-1020	0	-1020	0
OC5	-746	+274	-127	+893
VC5	-818	+202	-921	+99

E_{kor} – korozijski potencijal, ZKE – zasićena kalomel elektroda, ΔE_{kor} – promjena korozijskog potencijala

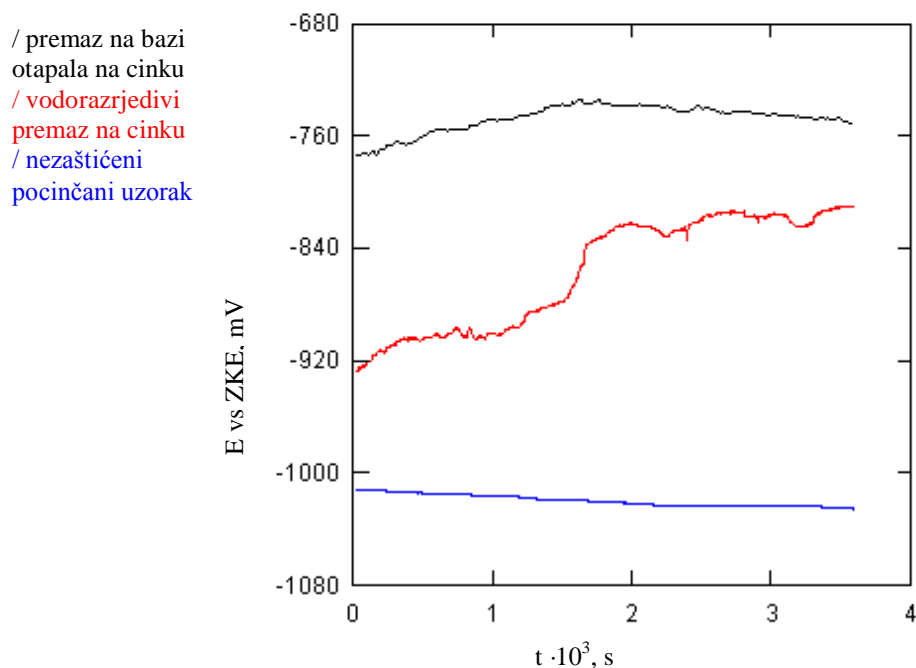
Analiza rezultata prikazanih u tablici 13 ukazuje da se korozijski potencijal (E_{kor}) kod svih zaštićenih uzoraka pomaknuo u pozitivnom smjeru, što znači da premazi poboljšavaju antikorozivna svojstva. Analizom promjene korozijskog potencijala zaštićenih uzoraka u odnosu na korozijski potencijal nezaštićenih uzoraka vidljivo je da kod svih uzoraka nakon što su bili 7 dana u 3,5%-tnoj vodenoj otopini NaCl raste razlika korozijskog potencijala, odnosno zbog pasivacije samih osnovnih materijala poboljšavaju se antikorozivna svojstva, jedino vodorazrjediv premaz na cinku daje lošiju zaštitu nakon 7 dana u odnosu na zaštitu prvog dana, na što ukazuje pad razlike korozijskog potencijala zaštićenih uzoraka u odnosu na nezaštićen

/ vodorazrjediva boja na aluminiju
 / boja na bazi otapala na aluminiju
 / nezaštićeni aluminij



Slika 45. Dijagram E_{kor} - t za aluminijske uzorke

Dijagram za aluminijske uzorke (Slika 45.) pokazuje da se potencijal nezaštićenog aluminijskog uzorka kretao oko -739 mV prema zasićenoj kalomel elektrodi, što odgovara literaturnim podacima. Aluminiij stvara pasivni sloj i zato krivulja toliko varira. Premaz na bazi otapala pomaknuo je potencijal prema pozitivnim vrijednostima, što znači da premaz daje aluminiju bolja antikorozivna svojstva. Vodorazrjedivi premaz je pomaknuo potencijal još više u pozitivnom smjeru, što znači da daje bolja antikorozivna svojstva u odnosu na premaz na bazi otapala.



Slika 46. Dijagram $E_{kor} - t$ za pocinčane čelične uzorke

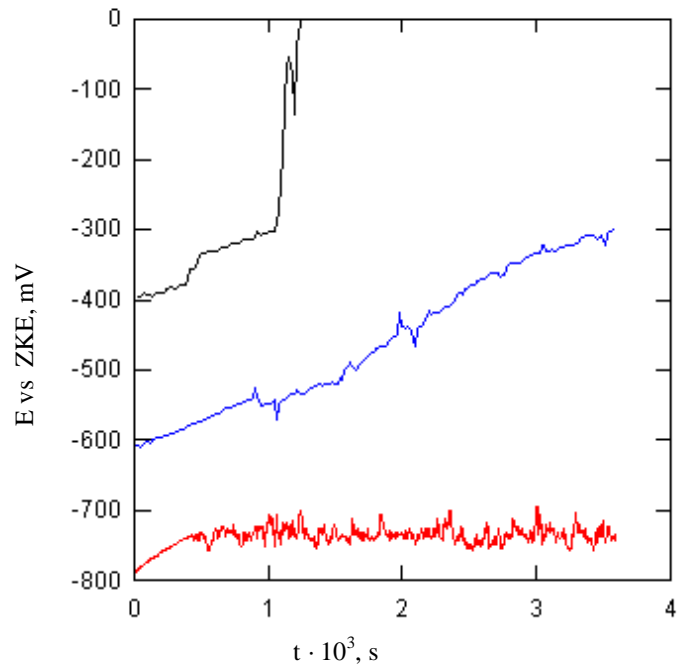
Dijagram za pocinčane čelične uzorke (Slika 46.) pokazuje da potencijal nezaštićenog pocinčanog uzorka raste u negativnom smjeru tj. sve je niži što znači da se materijal otapa. Vodorazrjedivi premaz je pomaknuo potencijal u pozitivnom smjeru što znači da pruža antikorozivnu zaštitu na cinku, ali je zaštita na cinku korištenjem premaza na bazi otapala bolja jer su potencijali više pomaknuti u pozitivnom smjeru.

Izmjerene vrijednosti nakon što su aluminijski uzorci bili 7 dana u kontaktu s 3,5% NaCl prikazani su na slici 47.

Vidljiv je pomak potencijala u pozitivnom smjeru za uzorak sa vodorazrjedivom bojom. Taj pomak je veći nego prvog dana jer se aluminiij pasivirao. Krivulja premaza na bazi otapala

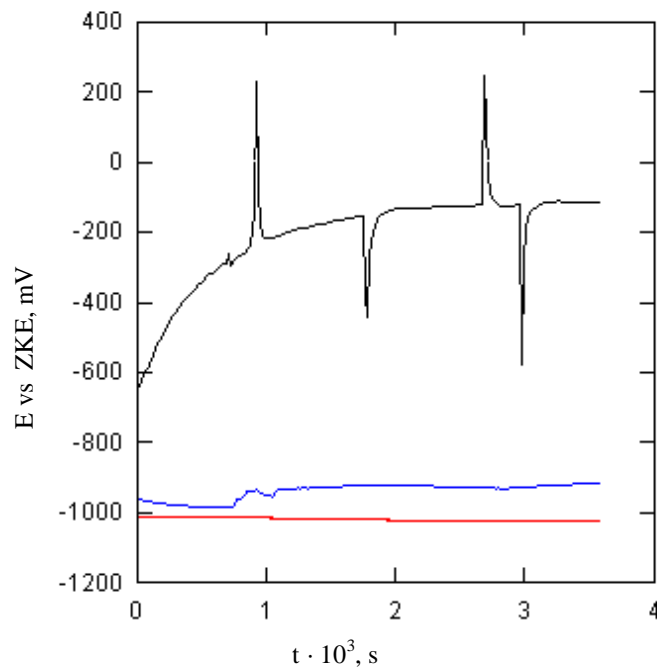
pomaknuta je još više u pozitivnom smjeru u odnosu na prvi dan što znači da je zaštita premazom u kombinaciji sa pasivacijom povećana.

/ premaz na bazi
otapala na aluminiju
/ vodorazrjeđivi
premaz na aluminiju
/ nezaštićeni aluminij



Slika 47. Dijagram $E_{kor} - t$ za aluminijske uzorke koji su bili **7 dana** u 3,5% NaCl

/ premaz na bazi
otapala na cinku
/ vodorazrjeđivi
premaz na cinku
/ nezaštićeni
pocinčani uzorak



Slika 48. Dijagram $E_{kor} - t$ za pocinčane čelične uzorke koji su bili **7 dana** u 3,5% NaCl

Rezultati ispitivanja prikazani na slici 48. pokazuju da postoji zaštita vodorazrjedivim premazom nakon 7 dana u 3,5%-tnoj vodenoj otopini NaCl, no ta zaštita je slabija nego prvog dana. Premaz na bazi otapala pruža daleko bolju zaštitu na cinku jedino se uočavaju pikovi na krivulji što ukazuje na proboj odnosno na oštećenje prevlake.

Dobiveni rezultati mogu se smatrati kao orijentacioni zbog toga što je na uzorke prvo nanesen premaz, a potom su štancom izrezani potrebni ispitni formati uzorka. Tom mehaničkom obradom došlo je do naprezanja premaza koji je doveo do smanjenja adhezije. Pouzdaniji rezultati dobili bi se kada bi uzorke prvo izrezali na potrebni format, a potom aplicirali premaze.

6.13. Analiza rezultata eksperimentalnog dijela

Mjerenje debljine premaza

Premaz na bazi otapala – debljine premaza na aluminijskom limu su u rasponu od 74 – 126 μm , a debljine na pocinčanom čeličnom limu su u rasponu od 71 – 195 μm .

Vodorazrjedivi premaz – debljine premaza na aluminijskom limu su u rasponu od 67,6 – 221 μm , a debljine na pocinčanom čeličnom limu su u rasponu od 107 – 221 μm .

Utvrđeno je da su debljine vodorazrjedivih premaza veće od debljina premaza na bazi otapala.

Ispitivanje u vlažnoj komori

Ispitivanje je pokazalo da dolazi do bubrenja premaza u vlažnom i toplom okolišu, no bubrenje se dosta razlikuje. Najmanje bubrenje je pokazao vodorazrjedivi premaz na pocinčanom limu, dok je premaz na bazi otapala na aluminiju pokazao gotovo istu postojanost. Vodorazrjedivi premaz na aluminiju je pokazao najlošiji rezultat odnosno najveće bubrenje, dok je premaz na bazi otapala na cinku bio tek nešto bolji. Na urezima nije primjećena korozija koja se širi ispod premaza.

Zaključak ovog ispitivanja je da se boje na bazi otapala mogu upotrebljavati za zaštitu aluminijskih površina koje su izložene vlažnoj i toploj klimi, dok za zaštitu pocinčanih površina u istim klimatskim uvjetima treba dati prednost vodorazrjedivim bojama.

Ispitivanje u slanoj komori

Kod *aluminijskih* uzoraka premaz na bazi otapala se pokazao boljim jer na njemu nije došlo do nikakve vidljive promjene, dok je kod vodorazrjedivog premaza došlo do malog bubrenja uz rub ureza.

Kod *pocinčanih* čeličnih uzoraka došlo je do podjednagog bubrenja na premazima, ali se vodorazrjedivi premaz pokazao nešto boljim.

Zaključak je da se u uvjetima slane i tople atmosfere premazi ponašaju podjednako, ali je preporuka za aluminij koristiti premaz na bazi otapala, a za pocinčane površine vodorazrjedivi premaz.

Terenska ispitivanja u morskoj atmosferi

Nakon perioda ispitivanja nije primjećena promjena na premazima koji su bili izloženi realnim uvjetima morskog okoliša.

Zaključak je da su oba premaza postojana u morskoj atmosferi, no pouzdaniji rezultati bi se dobili dužim ispitivanjem.

Ispitivanje uranjanjem

Premaz na bazi otapala i vodorazrjedivi premaz pokazali su podjednako ponašanje u uvjetima cikličkog uranjanja i sušenja. Aluminijski i pocinčani uzorci uranjani u vodovodnu vodu zaštićeni sa oba tipa premaza nisu pokazali vidljive promjene, odnosno oba premaza pružaju

kvalitetnu antikoroziivnu zaštitu. Kod pocinčanih i aluminijskih uzoraka uranjanih u 5%-tnu otopinu NaCl došlo je do bubrenja uz rub uzoraka. Bubrenje je podjednako kod oba tipa boja, no nešto je jače na pocinčanom uzorku u odnosu na aluminijski.

Zaključak ovog ispitivanja je da se premazi podjednako ponašaju kada su izloženi cikličkom uranjanju u vodovodnu ili morsku vodu.

Ispitivanje u UV komori

Premazi su otporni na UV svjetlo i nije došlo do promjene nijanse.

Ispitivanje prionljivosti

Rezultati ispitivanja provedenih na uzorcima koji su korišteni samo za ispitivanje prionljivosti pokazali su da je prionjivost jako dobra za obe vrste premaza i na cinku i na aluminiju. Kod ispitivanja uzoraka koji su prošli ostala ispitivanja pokazalo se da premaz na bazi otapala na cinku ima vrlo lošu prionjivost dok je prionjivost istog premaza na aluminiju jako dobra. Prionjivost vodorazrjedivog premaza nakon ostalih ispitivanja je jako dobra na svim uzorcima osim na uzorcima koji su bili u vlažnoj komori, ali tu su i rezultati premaza na bazi otapala vrlo loši i na cinku i na aluminiju.

Iz ovog ispitivanja je zaključeno da je prionjivost boje na bazi otapala na cinku vrlo loša. Vodorazrjedivi premazi su pokazali bolju prionjivost i preporučuju se za korištenje na površinama koje nisu trajno uronjene.

Ispitivanje tvrdoće premaza

Premaz na bazi otapala spada u srednje tvrde premaze tvrdoće 2B.

Vodorazrjedivi premaz spada u meke premaze tvrdoće 3B.

Napomena: Premazi se po tvrdoći prema normi svrstavaju u različite grupe premaza, no tvrdoća premaza na bazi otapala se nalazi na granici prelaza u meke premaze, dok se tvrdoća vodorazrjedivih premaza nalazi na granici mekih sa srednje tvrdim premazima.

Zaključak je da su tvrdoće obe vrste premaza podjednake.

Elektrokemijska ispitivanja

Na aluminiju pokazao se bolji vodorazrjedivi premaz, dok premaz na bazi otapala slabo popravlja antikorozijska svojstva. Nakon 7 dana u 3,5%-tno vodenoj otopini NaCl rezultati ukazuju na to da na aluminiju bolji postaje premaz na bazi otapala. To se događa zbog toga što vodorazrjedivi premazi nisu namijenjeni za zaštitu površina koje su konstantno uronjene jer im osjetno opadaju svojstva tj. omekšavaju. Na cinku bolje rezultate pokazuje premaz na bazi otapala, a takvi rezultati su i nakon što je cink 7 dana bio u 3,5%-tnoj vodenoj otopini NaCl.

Rezultate treba uzeti sa rezervom jer je pripremu uzoraka trebalo izvesti na način da se premazi nanose nakon mehaničke obrade, a ne prije nje, zbog mogućnosti odljepljivanja.

7. ZAKLJUČAK

Danas je najvažnija i najzastupljenija metoda zaštite strojarskih konstrukcija od korozije zaštita primjenom premaza. Zaštita primjenom premaza vrlo je zahtjevna, a tržište nam pruža vrlo velike mogućnosti odabira različitih vrsta i sustava premaza. Kod odabira je potrebno voditi računa o namjeni konstrukcije i uvjetima eksploatacije. Međutim, i najpomnijim odabirom najskupljeg i najkvalitetnijeg sustava premaza neće se postići očekivani rezultat zaštite ako se priprema površine dovoljno kvalitetno ne izvede.

Novi ekološki propisi sve više ograničavaju dozvoljeni sadržaj hlapivih organskih spojeva u premazima što dovodi do toga da se tradicionalni premazi na bazi otapala zamjenjuju premazima koje smatramo "prijateljskim okoliša". Vodorazrjeđivi premazi se ubrajaju u ekološke premaze i njihova upotreba se polako povećava, tako da je za očekivati da će kroz neko vrijeme zauzeti vodeće mjesto na tržištu. Formulacije vodorazrjeđivih premaza se svakim danom poboljšavaju što rezultira uklanjanjem nedostataka koji su ih u početku činili inferiornijim u odnosu na klasične premaze. Nizom ispitivanja u eksperimentalnom dijelu ovog rada uspoređeno je ponašanje dva različita sustava premaza. Jedan premazni sustav je na bazi organskih otapala i smatramo ga tradicionalnim, dok je drugi suvremeni vodorazrjeđivi premazni sustav. Premazni sustav na bazi otapala sastoji se od temeljnog epoksi sloja i završnog modificiranog poliakrilnog sloja. Vodorazrjeđivi premazni sustav sastoji se od temeljnog i završnog 2-K PUR sloja. Ispitivani premazni sustavi se koriste za zaštitu vatrogasnih vozila. Opsežnim ispitivanjem utvrđeno je da su oba premaza otporna na UV zrake, podjednako tvrda i da imaju podjednako ponašanje u uvjetima kada dolazi do njihovog povremenog uranjanja u vodovodnu ili morsku vodu. Kod duljeg boravka premaza u uvjetima vlažne, slane i tople klime uočene su razlike u kvaliteti zaštite. Na pocinčanom čeličnom limu bolje se ponaša vodorazrjeđivi premazni sustav, dok je na aluminiju bolji premazni sustav na bazi otapala. Posebno je loše ponašanje premaza na bazi otapala na cinku, pa je svakako preporuka korištenje vodorazrjeđivih premaza na pocinčanim čeličnim površinama, ali koje nisu trajno uronjene. Taj nedostatak vodorazrjeđivih premaza da gube mehanička svojstva kod dužeg boravka u vodenim medijima dokazala su i elektrokemijska ispitivanja gdje se pokazalo da je premaz na bazi otapala bolje rješenje za zaštitu pocinčanih površina koje su duže vrijeme uronjene.

8. LITERATURA

- [1] Rački-Weihnacht N.: Boje i lakovi - jučer danas sutra, Chromos boje i lakovi d.d., Zagreb, 2004.
- [2] Esih I., Dugi Z., Tehnologija zaštite od korozije I, Školska knjiga, Zagreb, 1990
- [3] Roberge P.R., Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, 1999.
- [4] Stupnišek-Lisac E.: Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007.
- [5] Dostupno na: http://www.pa-el.hr/img/katodna_zastita_1.gif, [18.05.2009.]
- [6] Katedra za zaštitu materijala, arhiva fotografija
- [7] Esih.I.: Osnove površinske zaštite, Zagreb, 2003.
- [8] Sastri.V.S., Ghali E., Elboujdaini M.: Corrosion Prevention and Protection, Practical Solutions, John Wiley & Sons, Ltd., 2007.
- [9] Filetin T.: Izbor materijala pri razvoju proizvoda, FSB, Zagreb, 2000.
- [10] Juraga I., Alar V., Stojanović I., Šimunović V.: Korozija i metode zaštite od korozije, skripta, FSB
- [11] Trethewey K.R., Chamberlain Y., Corrosion for Science and Engineering, Longman
- [12] Lambourne R.(editor), Paint and Coatings Science and Technology, 1987.
- [13] Despot N., Rajhenbah D.: Korozija i zaštita procesnih postrojenja, INA-Naftaplin, Zagreb, 1995.
- [14] Vaupotić R.: Suvremeni trendovi u razvoju premaza za zaštitu strojarških i drugih konstrukcija od korozije, Seminar-Zaštita od korozije primjenom premaza, FSB, Zagreb, 2007.
- [15] Esih I.: Uloga premaza u zaštiti materijala od korozije, Seminar-Zaštita od korozije primjenom premaza, FSB, Zagreb, 2007.
- [16] Cramer S.D., Covino B.S.: ASM Handbook – Volume 13A, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Materials park, 2000
- [17] Ristevski A.: Seminar-Zaštita od korozije primjenom premaza, FSB, Zageb, 2003.
- [18] Brener B.: kontrolno-mjerni instrumenti i pomagala u djelatnosti antikorozivne zaštite, Jutez, Zagreb, 1985.
- [19] Martinez S., Štern I., Korozija i zaštita – eksperimentalne metode, Hinus, Zagreb, 1999.
- [20] Dostupno na: <http://webograd.tportal.hr/ftomljenovic/pripremapovrsine>, [18.05.2009.]
- [21] Dostupno na: <http://webograd.tportal.hr/ftomljenovic/pripremapovrsine/pjeskarenjeblasting>, [18.05.2009.]
- [22] Dostupno na: <http://www.ivje.hr>, [18.05.2009.]

-
- [23] Đusić M., Defekti u premazima, mogući uzroci, XIX Simpozij o koroziji i zaštiti materijala, Tara, 2004.
- [24] Vaupotić R., Rački-Weihnacht N., Suvremeni trendovi u razvoju premaza za zaštitu premaza, HDZZM, 2007.
- [25] Nikolov S., Industrija premaznih sredstava-ekologija i pravci razvoja, XIX Simpozij o koroziji i zaštiti materijala, Tara, 2004.
- [26] Dostupno na: <http://www.jotun.com>, "New water-borne products matching solvent-borne coatings in corrosion protection", 2004., [25.05.2009.]
- [27] Dostupno na: <http://www.p2pays.org/ref/01/00777/alternat.htm>, Alternatives to Solvent-Borne Coatings, [01.06.2009.]
- [28] Dostupno na: <http://narodne-novine.nnhr/clanci/sluzbeni/299255.html>, Uredba o graničnim vrijednostima sadržaja hlapivih organskih spojeva u određenim bojama i lakovima i proizvodima za završnu obradu vozila, Narodne novine 178/2004, [03.06.2009.]
- [29] Vlastita arhiva fotografija