# Napredni industrijski premazi

**Milić, Ante**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2019**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:188911

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-03-28**

*Repository / Repozitorij:*

Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb








FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE
SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

# DIPLOMSKI RAD

**Ante Milić**

Zagreb, 2019.

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE
SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

# DIPLOMSKI RAD

Mentor:
Doc. dr. sc. Vinko Šimunović

Student:
Ante Milić

Zagreb, 2019.

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

Zahvaljujem se svom mentoru doc. dr. sc. Vinku Šimunoviću na ukazanoj pomoći, uputama i savjetima tokom izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem se doc. dr. sc. Ivanu Stojanoviću, bez kojeg provođenje niti pisanje ovog rada nebi bilo moguće, na ukazanoj pomoći, savjetima i poticaju tokom izrade rada.

Zahvaljujem se dipl. ing. Marinu Kurteli na pomoći tokom pisanja rada, kao i svim zaposlenicima Laboratorija za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogranje.

Zahvaljujem se gospođi Danieli Rakeli - Ristevski iz tvrtke Končar - Metalne konstrukcije na pomoći, savjetima i na potrebnom materijalu za provođenje eksperimentalnog dijela ovog rada.

Posebno se zahvaljujem svojim roditeljima koji su mi omogućili školovanje uz neizmjernu moralnu podršku tokom cijelog studija.

Zahvaljujem se svojoj djevojci Luciji koja mi je pružila potporu i poticaj tokom cijelog studija.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
**FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE**
Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment,
inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

| Sveučilište u Zagrebu<br>Fakultet strojarstva i brodogradnje | |
|---|---|
| Datum: | Prilog: |
| Klasa: | |
| Ur. broj: | |

# DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **ANTE MILIČ** Mat. br.: 0035193090

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Napredni industrijski premazi**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Advanced industrial coatings**

Opis zadatka:

Zaštitno djelovanje premaza ovisi o vrsti veziva, debljini premaza, stupnju poroznosti i prianjanju. U industrijskoj zaštiti vrlo je bitno vrijeme sušenja premaza, zbog čega se premazi stalno unapređuju i uvode novi načini otvrdnjavanja. U teorijskom dijelu rada obraditi zaštitu od korozije premazima koji suše pri atmosferskim uvjetima i novim industrijskim premazima koji suše infracrvenim zračenjem. Usporedno prikazati njihova svojstva, te prednosti i nedostatke. Posebno obraditi trendove razvoja i mogućnosti industrijske primjene. U eksperimentalnom dijelu rada u jednoj hrvatskoj tvrtki provesti pripremu uzoraka i nanošenje premaza. Provesti laboratorijska ispitivanja korozijske postojanosti premaza u slanoj i vlažnoj komori i dati ocjenu učinkovitosti zaštite sukladno normi ISO 4628. Otpor premaza potrebno je odrediti primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Ispitati prionjivost premaza. Metalografskom metodom odrediti poroznost premaza. U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

| Zadatak zadan: | Rok predaje rada: | Predviđeni datum obrane: |
|---|---|---|
| 17. siječnja 2019. | 21. ožujka 2019. | 27. ožujka 2019.<br>28. ožujka 2019.<br>29. ožujka 2019. |

Zadatak zadao: Predsjednica Povjerenstva:

doc. dr. sc. Vinko Šimunović prof. dr. sc. Biserka Runje

# SADRŽAJ

POPIS SLIKA ..... III
POPIS TABLICA ..... V
POPIS OZNAKA I KRATICA ..... VI
SAŽETAK ..... VIII
SUMMARY ..... IX
1. Uvod ..... 1
2. Značaj zaštite od korozije i troškovi uzrokovani korozijom ..... 2
3. Mehanizmi zaštite od korozije ..... 6
3.1 Aktivni postupci ..... 6
3.1.1 Pravilan izbor materijala ..... 6
3.1.2 Konstrukcijsko-tehnološke mjere ..... 7
3.1.3 Elektrokemijska zaštita ..... 8
3.1.4 Zaštita inhibitorima ..... 10
3.2 Pasivni postupci ..... 12
4. Zaštita organskim premazima ..... 14
4.1 Komponente premaza ..... 14
4.1.1 Vezivo ..... 15
4.1.2 Otapalo ..... 18
4.1.3 Pigmenti ..... 18
4.1.4 Punila ..... 19
4.1.5 Aditivi ..... 19
5. Mehanizmi sušenja organskih premaza ..... 20
6. Infracrveno (IC) sušivi premazi ..... 22
7. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija ..... 29
8. Eksperimentalni dio ..... 37
8.1 Mikroklimatski uvjeti ..... 39
8.2 Priprema površine ..... 39
8.3 Određivanje čistoće površine ..... 40
8.4 Određivanje hrapavosti površine ..... 40
8.5 Test prašine ..... 41
8.6 Bresle test ..... 43
8.7 Nanošenje premaza ..... 44
8.8 Mjerenje debljine suhog filma ..... 45
8.9 Ispitivanje u slanoj komori ..... 47

8.10 Ispitivanje u vlažnoj komori ..... 51
8.11 Vrijeme sušenja premaza ..... 53
8.11.1 Uzorci iz kategorije A (sustav premaza) ..... 53
8.11.2 Uzorci iz kategorije B (tehnika „mokro na mokro“) ..... 54
8.11.3 Uzorci iz kategorije C (IC + IC) ..... 55
8.12 Ispitivanje prionjivosti ..... 58
8.13 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija ..... 60
8.13.1 Potencijal otvorenog strujnog kruga ..... 61
8.13.2 Otpor premaza ..... 61
8.14 Ispitivanje sjaja premaza ..... 66
8.15 Određivanje poroznosti premaza metalografskom metodom ..... 67
9. Analiza rezultata ..... 69
9.1 Ispitivanje debljine suhog filma ..... 69
9.2 Ispitivanje u slanoj komori ..... 71
9.3 Ispitivanje u vlažnoj komori ..... 71
9.4 Ispitivanje prionjivosti premaza ..... 72
9.5 Ispitivanje sjaja premaza ..... 75
9.6 Vrijeme sušenja premaza ..... 76
9.6.1 Uzorci iz kategorije A (sustav premaza) ..... 76
9.6.2 Uzorci iz kategorije B (dva sloja premaza, tehnika „mokro na mokro“) ..... 76
9.6.3 Uzorci iz kategorije C (svaki sloj zasebno sušen IC emiterom) ..... 77
9.7 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) ..... 79
9.7.1 Potencijal otvorenog strujnog kruga ..... 79
9.7.2 Otpor premaza ..... 79
9.8 Određivanje poroznosti premaza metalografskom metodom ..... 81
10. Zaključak ..... 82
11. Literatura ..... 84
PRILOZI ..... 87

# POPIS SLIKA

Slika 1 Podjela zaštite od korozije [7] ..... 6
Slika 2 Primjer utjecaja oblikovanja i montaže konstrukcije na pojavu korozije [9] ..... 7
Slika 3 Vijčani spoj različitih materijala s izolacijskim umecima [1] ..... 8
Slika 4 Protektorska zaštita [1] ..... 9
Slika 5 Katodna zaštita narinutom strujom [1] ..... 9
Slika 6 Mehanizam djelovanja hlapivog inhibitora korozije [1] ..... 12
Slika 7 Preporučene debljine slojeva [7] ..... 13
Slika 8 Troslojni sustav premaza ..... 14
Slika 9 Komponente premaza [1] ..... 15
Slika 10 Spektar elektromagnetskog zračenja [18] ..... 21
Slika 11 Različiti postupci ubrzanog sušenja premaza [19] ..... 21
Slika 12 Podjela IC spektra [24] ..... 23
Slika 13 Plinski IC emiter korišten za provedbu eksperimentalnog dijela rada sa ispitivanim uzorcima, Končar MK ..... 24
Slika 14 Električni IC emiteri [29] ..... 25
Slika 15 Optička svojstva [31] ..... 26
Slika 16 IC sušenje "coil coatinga" [32] ..... 27
Slika 17 IC sušenje limova na automobilu [33] ..... 27
Slika 18 IC sušenje vrata automobila [34] ..... 28
Slika 19 IC sušenje automobila [35] ..... 28
Slika 20 Amplituda i fazni pomak u Nyquistovom dijagramu [41] ..... 30
Slika 21 Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [1] ..... 31
Slika 22 Bodeov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav [1] ..... 31
Slika 23 Elektrokemijska ćelija [43] ..... 32
Slika 24 Ekvivalentni električni krug elektrokemijske ćelije [36] ..... 33
Slika 25 Najčešće korišteni ekvivalentni električni krugovi ..... 35
Slika 26 Ekvivalentni električni krug za porozni premaz [39] ..... 36
Slika 27 Najčešće korišteni ekvivalentni električni krugovi i njihov prikaz u Nyquistovom i Bodeovom dijagramu [44] ..... 36
Slika 28 Elcometer 319 ..... 39
Slika 29 Kabina za pjeskarenje te uzorak za pjeskarenje, Končar MK ..... 39
Slika 30 Usporedba pripremljene površine s fotografijom iz standarda ISO 8501-1 ..... 40
Slika 31 Komparator hrapavosti ..... 40
Slika 32 Usporedba pjeskarene površine s komparatorom hrapavosti prema 8503-1 ..... 41
Slika 33 Ljepljiva traka ..... 41
Slika 34 Zaprašenost površine ..... 42
Slika 35 Nanošenje premaza na uzorke zračnim prskanjem ..... 44
Slika 36 Mjerenje debljine mokrog filma ..... 44
Slika 37 Mjerenje debljine suhog filma premaza uređajem Elcometer 456 ..... 45
Slika 38: Slana komora Ascott S450, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB ..... 48
Slika 39 Uzorci prije slane komore ..... 49
Slika 40 Uzorci nakon 720 h ispitivanja u slanoj komori ..... 49
Slika 41 Vlažna komora C&W, Model AB6, Laboratorij za zasštitu materijala, FSB ..... 51
Slika 42 Uzorci u vlažnoj komori, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB ..... 52
Slika 43 Uzorci nakon 720 h ispitivanja u vlažnoj komori te nakon provođenja ispitivanja prionjivosti premaza ..... 52
Slika 44 Pull-off metoda za ispitivanje prionjivosti, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB ... 58
Slika 45 Ekvivalentni krug korišten za opisivanje impedancijskih spektara u eksperimentu .. 60

Slika 46 Oprema za mjerenje, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB .....60
Slika 47 DSF, grafički prikaz, etaloni .....69
Slika 48 DSF, grafički prikaz, vlažna komora .....69
Slika 49 DSF, grafički prikaz, slana komora .....70
Slika 50 Rezultati ispitivanja korozije oko ureza .....71
Slika 51 Pull-off, grafički prikaz, etaloni .....72
Slika 52 Pull-off, grafički prikaz, vlažna komora .....73
Slika 53 Pull-off, grafički prikaz, slana komora .....74
Slika 54 Sjaj premaza, grafički prikaz .....75
Slika 55 Vrijeme sušenja, grafički prikaz .....76
Slika 56 Vrijeme sušenja, grafički prikaz .....77
Slika 57 Vrijeme sušenja(kategorija B i C), grafički prikaz .....78
Slika 58 Potencijal otvorenog strujnog kruga, grafički prikaz .....79
Slika 59 Sume otpora, grafički prikaz .....80

# POPIS TABLICA

Tablica 1 Troškovi uzrokovani korozijom [5] ....4
Tablica 2 Najčešća veziva i njihova svojstva [16] ....17
Tablica 3 Postupak provođenja Bresle testa ....43
Tablica 4 Debljina suhog filma, µm, slana komora ....46
Tablica 5 Debljina suhog filma, µm, vlažna komora ....46
Tablica 6 Debljina suhog filma, µm, etaloni ....47
Tablica 7 Korozija oko ureza ....50
Tablica 8 Vrijeme sušenja, sustav ....53
Tablica 9 Vrijeme sušenja, sobna temperatura ....53
Tablica 10 Vrijeme sušenja, udaljenost od emitera 40 cm ....54
Tablica 11 Vrijeme sušenja, udaljenost od emitera 60 cm ....54
Tablica 12 Vrijeme sušenja, udaljenost od emitera 80 cm ....54
Tablica 13 Vrijeme sušenja, udaljenost od emitera 100 cm ....54
Tablica 14 Vrijeme sušenja, sobna temperatura ....55
Tablica 15 Vrijeme sušenja, udaljenost od emitera 40 cm ....55
Tablica 16 Vrijeme sušenja, udaljenost od emitera 60 cm ....55
Tablica 17 Vrijeme sušenja, udaljenost od emitera 80 cm ....56
Tablica 18 Vrijeme sušenja, udaljenost od emitera 100 cm ....56
Tablica 19 Vrijeme sušenja, sobna temperatura ....57
Tablica 20 Rezultati ispitivanja prionjivosti ....59
Tablica 21 Potencijal otvorenog strujnog kruga, mV ....61
Tablica 22 EIS, uzorak 1 ....62
Tablica 23 Nyquistov dijagram modela, uzorak 1 ....62
Tablica 24 EIS, uzorak 4 ....62
Tablica 25 Nyquistov dijagram modela, uzorak 4 ....62
Tablica 26 EIS, uzorak 13 ....63
Tablica 27 Nyquistov dijagram modela, uzorak 13 ....63
Tablica 28 EIS, uzorak 19 ....63
Tablica 29 Nyquistov dijagram modela, uzorak 19 ....63
Tablica 30 EIS, uzorak 22 ....64
Tablica 31 Nyquistov dijagram modela, uzorak 22 ....64
Tablica 32 EIS, uzorak 25 ....64
Tablica 33 Nyquistov dijagram modela, uzorak 25 ....64
Tablica 34 EIS, uzorak 28 ....65
Tablica 35 Nyquistov dijagram modela, uzorak 28 ....65
Tablica 36 Sjaj premaza ....66
Tablica 37 Oprema za metalografsko ispitivanje, FSB ....67
Tablica 38 Uzorci pri povećanju 100 i 200 ....68
Tablica 39 Sume otpora, nakon 13 i 19 dana izlaganja 3,5 %-tnoj otopini NaCl ....79

# POPIS OZNAKA I KRATICA

| | | |
|---|---|---|
| BDP | Bruto domaći proizvod | / |
| BNP | Bruto nacionalni proizvod | / |
| BRT | Bruto tona | / |
| VCI | Vollatile corrosion inhibitor (hlapivi inhibitor korozije) | / |
| UV | Ultra violet (ultraljubičasto) | / |
| PUR | Poliuretan | / |
| IC | Infracrveno | / |
| IR | Infra red | / |
| NIR | Near infra red (bliski infracrveni spektar) | / |
| FIR | Far infra red (daleki infracrveni spektar) | / |
| HOS | Hlapivi organski spoj | g/l |
| EIS | Elektrokemijska impedancijska spektroskopija | / |
| AC | Alternating current (izmjenična struja) | / |
| DC | Direct current (istosmjerna struja) | / |
| R | Električni otpor | Ω |
| Z | Električna impedancija | Ω |
| φ | Fazni kut | / |
| ω | Kružna frekvencija | rad/s |
| $Z'$ | Realna komponenta impedancije | $\Omega/m^2$ |
| $Z''$ | Imaginarna komponenta impedancije | $\Omega/m^2$ |
| $R_{el}$ | Otpor elektrolita | $\Omega cm^2$ |
| $R_{ct}$ | Polarizacijski otpor ili otpor prijenosu naboja | $\Omega cm^2$ |
| AFK | Amplitudno-frekvencijske karakteristike | / |
| FFK | Fazno-frekvencijske karakteristike | / |
| $C_{dl}$ | Kapacitet dvosloja | $F/cm^2$ |
| ZKE | Zasićena kalomel elektroda | / |
| CPE | Constant phase element (konstantni fazni element) | $F/cm^2$ |
| $R_u$ | Neizjednačeni otpor | $\Omega cm^2$ |
| $R_r$ | Otpor referentne elektrode | $\Omega cm^2$ |
| $C_r$ | „Parazitski“ gubitak uzemljenja | $F/cm^2$ |
| $C_{sloja}$ | Kapacitet sloja | $F/cm^2$ |
| $R_{pora}$ | Otpor pora | $\Omega cm^2$ |

| | | |
|---|---|---|
| W | Warburgova difuzija | $\Omega cm^2$ |
| Q | Električni naboj | C |
| RH | Relative humidity (relativna vlažnost) | % |
| $T_a$ | Temperatura atmosfere | °C |
| $T_p$ | Temperatura podloge | °C |
| $T_r$ | Temperatura rosišta | °C |
| DSF | Debljina suhog filma | µm |
| M | Ocjena stupnja korozije | mm |
| c | Širina zone korozije | mm |
| w | Širina reza skalpela | mm |
| 2K | Dvokomponentni | / |
| T | Vrijeme | u danima |
| R1 | Otpor elektrolita | $\Omega cm^2$ |
| R2 | Otpor pora (premaza) | $\Omega cm^2$ |
| R3 | Polarizacijski otpor (otpor prijenosu naboja) | $\Omega cm^2$ |
| C1 | Kapacitet premaza | $F/cm^2$ |
| C2 | Kapacitet dvosloja | $F/cm^2$ |
| ΣR | Zbroj otpora | $\Omega cm^2$ |

# SAŽETAK

Diplomski rad sastoji se od teorijskog i eksperimentalnog dijela.

U teorijskom dijelu rada prikazan je pregled literature značaja zaštite od korozije, troškova uzrokovanih korozijom te mehanizama zaštite od korozije. Detaljnije je obrađena zaštita od korozije organskim premazima, mehanizmi sušenja premaza te sušenje premaza infracrvenim (IC) zračenjem. Na kraju, obrađena je teoretska podloga elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS).

U eksperimentalnom dijelu rada opisana je provedba procesa pripreme, nanošenja te sušenja premaza, kao i ispitivanja čistoće površine, ispitivanja hrapavosti površine, ispitivanja debljine suhog filma premaza, ispitivanja otpornosti prema koroziji u slanoj i vlažnoj komori, određivanje vremena sušenja premaza, ispitivanje prionjivosti premaza, ispitivanje sjaja premaza te ispitivanje otpora premaza elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom, zaključno s određivanjem poroznosti premaza metalografskom metodom. Cilj ispitivanja bio je utvrditi razlike u fizikalnim i kemijskim svojstvima premaza sušenim na sobnoj temperaturi i premazima sušenim infracrvenim (IC) emiterom na različitim udaljenostima od istog.

Ključne riječi: korozija, zaštita od korozije, organski premazi, infracrveno (IC) sušenje premaza, elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

# SUMMARY

This graduate thesis consists of two parts: theoretical and experimental.

The theoretical part of the thesis presents a literature review on the importance of corrosion protection, corrosion related costs and corrosion protection mechanisms. The protection against corrosion with organic coatings, coating drying mechanisms and the drying of coating with infrared (IR) radiation are discussed in more detail. Finally, the theoretical background of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is elaborated.

In the experimental part of the thesis, the process of preparation, application and the drying of coatings are described along with several tests which were carried out: cleanliness of uncoated steel substrates test, surface roughness test, dry film thickness test, corrosion tests in salt spray and humid chamber, drying time determination, pull-off adhesion test, determination of gloss value of coatings, coating resistance test by electrochemical impedance spoectroscopy and determination of the porosity of the coating by means of metallographic method. The aim of the study was to determine the differences between the physical and chemical properties of the coatings dried at atmospheric conditions, and the coatings dried by the infra-red (IR) emitter at different distances from the same.

Key words: corrosion, corrosion protection, organic coatings, infrared (IR) curing of coatings, electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

# 1. Uvod

Korozija je fenomen koji nadilazi granice strojarstva kao znanosti i struke. Kako pogađa velik broj materijala koji se svakodnevno koriste, vrlo ju je važno usko teoretski definirati te raditi na razvoju načina za njezino usporavanje, smanjivanje i suzbijanje. Korozija je nedvojbeno jedan od velikih pokazatelja snage prirode i njezine ravnoteže jer je ona spontani proces povratka metala u njihovo prirodno stanje (rude). Upravo zato, pojavu korozije moguće je promatrati isključivo kao trošak, odnosno kao gubitak vrijednosti ili uloženih sredstava u industrijskoj proizvodnji.

Velik napori u zaštiti od korozije usmjeravaju se na zaštitu od korozije premazima. Zaštita premazima temelji se na stvaranju barijere između štićene podloge i agresivnog okoliša. Mnogo je faktora koji mogu utjecati na narušavanje jedne takve barijere.

Ubrzano sušenje premaza zadnjih je nekoliko godina prisutno u svim velikim svjetskim industrijama. Također, sve veća primjena takvih metoda navodi na pretpostavku kako je vrijeme potrebno za sušenje premaza uvelike smanjeno korištenjem neke od metoda ubrzanog sušenja premaza. U posljednje se vrijeme velika pažnja posvećuje optimizaciji procesa proizvodnje, tj. uštedi vremena i prostora, a posljedično i novca, u samom procesu proizvodnje. Infracrveno (IC) sušenje premaza još uvijek je nedovoljno istraženo pa su i sami teoretski i eksperimentalni izvori vrijednih podataka vrlo rijetki.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija spada u elektrokemijska ispitivanja izmjeničnom strujom. Modelom električnog strujnog kruga se simulira sustav podloga-premaz. Tako su dijelovi promatranog modela električnog strujnog kruga najčešće vrijednosti otpora i kapaciteta. Porast kapaciteta navodi na prodiranje elektrolita ispod sloja premaza, dok pad otpora navodi na pad korozijskog otpora premaza.

## 2. Značaj zaštite od korozije i troškovi uzrokovani korozijom

Korozija smanjuje masu i upotrebnu vrijednost materijala u obliku sirovine, poluproizvoda i proizvoda [1]. Ona skraćuje vijek trajanja industrijske i druge opreme te različitih proizvoda, poskupljuje održavanje, uzrokuje zastoje u radu, havarije i nesreće, smanjuje proizvodne kapacitete korodirane i s njom povezane opreme te pogoršava kvalitetu proizvoda. Zbog svega toga u pojedinom poduzeću, privrednoj grani ili u privredi kao cjelini nastaju golemi gubici. Generalno gledajući, kod laika, korozija se poistovjećuje s hrđom, svjetski prepoznatim pojmom „mržnje“. Iako se hrđa jedinstveno odnosi na koroziju željeza, korozija je destruktivan fenomen koji razara skoro sve metale. Rimski filozof Plinije Stariji (23. do 79. g. n. e.) pisao je o „ferrum corrumpitur“ odnosno o „pokvarenom željezu“. U to vrijeme, Rimsko Carstvo je bilo poznato kao vodeća sila u korištenju željeza za proizvodnju oružja i alata. U dugoj povijesti korištenja raznih metala u razne svrhe, posljednjih 170 godina usko je povezano s metalnim legurama kao što su željezo, aluminij i bakar. Naša visoko razvijena civilizacija ne bi mogla opstati bez njih. S druge strane nalazi se korozija, koja je njihova „Ahilova peta“ [2]. Razaranje metalnih materijala većinom je uzrokovano korozijom te se u društvu koje se sve više i više usmjerava i brine o novčanim gubicima naziru konture prave, visoke cijene štete uzrokovane korozijom. Korozija svakako je ekonomski problem. Od isključive je važnosti da inženjeri paze na to kako ekonomski utjecaj njihovih odluka utječe na cjelokupnu proizvodnju, odnosno na cjelokupan posao. Disciplina koja mjeri ekonomski utjecaj inženjerskih odluka zove se „inženjerska ekonomija“. „Inženjerska ekonomija“ povezana je s novcem, i to s novcem kao resursom te novcem kao cijenom drugih resursa. Poslovni uspjeh ovisi o mudroj i efikasnoj upotrebi svih resursa, uključujući i novac [3]. Znanstvene i inženjerske zajednice jako su složene i ovise skoro isključivo o dostupnim financijskim sredstvima. Korozija se nalazi negdje između tradicionalnih znanstvenih disciplina pa često ostane izvan standardnih tema dnevnog reda i razgovora te se tako manifestira manje važnom. Onaj tko se stručno ili znanstveno, ali i sasvim amaterski bavi korozijom u bilo kojem pojmu te riječi zna koliko je korozija zapravo važna. Korozija pogađa skoro sve metale, što znači da su njeni utjecaji vidljivi u skoro svakom aspektu ljudskog djelovanja, a sama ta činjenica čini proučavanje korozije vrlo važnom. Isto tako, korozija često zna biti ignorirana od kemičara i elektrokemičara koji najčešće nisu upoznati sa strojarstvom, znanošću o materijalima i metalurgijom te nisu u doticaju sa stvarnim metalnim legurama koje se koriste u proizvodnji.

Istraživana u uskom dijelu strojarske struke, korozija je glavni razlog zašto će inženjerski sustavi uvjerljivo podbaciti, odnosno, u velikoj većini slučajeva u kojima se koroziji ne pridodaje dovoljna pažnja, rezultirati neuspjehom bilo kojeg tipa [2].

Ekonomsko značenje korozije raste s industrijalizacijom i mehanizacijom privrede. Naime, količina ugrađenoga konstrukcijskog materijala stalno se povećava, a istodobno se pogoršavaju korozijski uvjeti kojima je taj materijal izložen jer se zbog razvoja tehnologije sve češće primjenjuju visoke temperature, tlakovi i naprezanja, velike brzine gibanja i agresivne kemikalije. Osim toga, atmosfera, voda i tlo zagađivanjem postaju sve agresivniji.

Troškovi korozije mogu biti mogu biti izravni, izazvani većim troškovima zbog ranije zamjene korodirane opreme te zbog održavanja i provođenja zaštite, ili neizravni, povezani sa smanjenjem vrijednosti proizvodnje, a time i s manjim prihodima (greška u proizvodnji, greška u pripremnim radovima, greška u rukovanju, nesukladnost s brojnim propisanim regulacijama). Zbog korozije, moraju se iz tehničkih razloga rashodovati mnogo veće količine materijala i to redovito u obliku gotovih konstrukcija. Za izradu tih konstrukcija bilo je potrošeno mnogo energije i radnog vremena pa je jasno da su već izravni gubici od korozije kudikamo veći od cijene korodiranoga sirovog materijala. Neizravni gubici obično premašuju izravne gubitke jer korozija na jednom stroju ili uređaju često poremećuje cijeli proizvodni proces, tj. rad mnogih strojeva i uređaja, i to ne samo u istom poduzeću nego i u drugim, tehnološki povezanim, poduzećima. Osobito velike gubitke u proizvodnji uzrokuju zastoji i havarije korodirane opreme [1, 2].

Ispitivanja, istraživanja i analize troškova uzrokovanih korozijom privukle su pažnju mnogih država kao što su SAD, Velika Britanija, Japan, Australija, Kuvajt, Njemačka, Finska, Švedska, Indija i Kina. Nabrojane države nekoliko su puta provodila vlastita istraživanja o troškovima korozije. Njihova su se istraživanja kretala u rasponu od formalnih i opsežnih nastojanja do neformalnih i skromnih napora. Zajednički nazivnik svih tih istraživanja bio je zaključak da se godišnji troškovi uzrokovani korozijom nalaze u rasponu od 1 do 5 % BDP-a (BDP je kratica od Bruto domaćeg proizvoda - makroekonomski indikator koji pokazuje vrijednost finalnih dobara i usluga proizvedenih u zemlji tijekom dane godine, izraženo u novčanim jedinicama) svake države. Troškovi korozije mogu se dijeliti na troškove koje je moguće izbjeći (10 do 40 % ukupnih troškova) pomoću bolje kontrole korozije i neizbježne troškove koji zahtijevaju novu i naprednu tehnologiju [2].

Većina istraživanja odnosila su se na izravne troškove korozije. Sva istraživanja jednoglasno su zaključila da su neizravni troškovi uzrokovani korozijom značajno veći od izravnih. Također, naglašeno je da je neizravne troškove puno teže procijeniti.

Jedna metoda koja je relativno precizno uračunavala i neizravne troškove nazvana je po Herbert Henry Uhligu, američkom istraživaču koji je proučavao koroziju u drugoj polovici dvadesetog stoljeća. Njegova studija pokušala je mjeriti i izravne i neizravne troškove. Ukupni izravni troškovi prikazani su kao zbroj procijenjenih troškova za prevenciju korozije (proizvodi kao premazi ili inhibitori korozije i usluge kao katodna zaštita) pomnoženi s njihovim realnim cijenama. Kao primjer troškova za procjenu neizravne korozije uzeti su zamjena bojlera u domaćinstvima, zamjena motora s unutrašnjim izgaranjem automobila te zamjena auspuha automobila. U to vrijeme (pedesete godine dvadesetog stoljeća), Uhligova studija je procijenila trošak korozije kao 2,1 % američkog BDP-a. Naknadno je ista studija provedena i u Japanu, a tamo su procjene iznosile između 1 i 2 % BDP-a. Načini izračuna troškova korozije koji su kasnije uvedeni (NBS-BCL studija, BCL Input-Output) mogli su dosta precizno računati troškove uzrokovane korozijom. Prema istraživanjima koje se provodilo u SAD-u od 1991. do 2001., godišnji troškovi iznosili su 3,1% BDP-a (276 milijardi USD). U ovom istraživanju korištene su dvije studije za procjenu troškova uzrokovanih korozijom, prva koja je uključivala troškove metoda i usluga kontrole korozije i druga koja je uključivala korozijske troškove specifičnih dijelova industrije. Pokazano je da druga metoda puno više uključuje izravne troškove korozije, dok prvoj metodi izostaje značajan dio troška koji se odnosi na upravljanje korozijom, trošak direktnih usluga povezanih s izravnim troškovima te gubitak kapitala uzrokovan korozijom [2, 3, 4]. Tablica 1 u kojoj su prikazani troškovi uzrokovani korozijom nalazi se u nastavku.

*Tablica 1 Troškovi uzrokovani korozijom [5]*

| Država | Godišnji trošak uzrokovan korozijom | Postotak BNP-a | Godina |
|---|---|---|---|
| SAD | 5,5 milijardi $ | 2,1 % (BDP) | 1949 |
| Indija | 320 milijuna $ | / | 1960 |
| Finska | 54 milijuna $ | / | 1965 |
| Zapadna Njemačka | 6 milijardi $ | 3 % | 1967 |
| Velika Britanija | 1,365 milijarde £ | 3,5 % | 1970 |
| Japan | 9,2 milijarde $ | 1,8 % | 1974 |
| SAD | 70 milijardi $ | 4,2 % (BDP) | 1975 |
| Australija | 2 milijarde $ | 1,5 % | 1982 |
| Kuvajt | 1 milijarda $ | 5,2 % | 1987 |
| SAD | 276 milijardi $ | 3,1 % (BDP) | 2002 |

U Republici Hrvatskoj prva procjena šteta od korozije provedena je 1954. godine od strane Saveza inženjera i tehničara za zaštitu materijala. Šteta je tada procijenjena na temelju razlike stvarne amortizacijske stope od 3 % i amortizacijske stope koja bi se mogla postići racionalnom zaštitom konstrukcija, od 1,1 %. Dobivena razlika od 1,9 % uzeta je kao koeficijent štete od korozije [6].

U nastavku je prikazan izračun procjene štete od korozije za 2017. godinu na isti takav način.

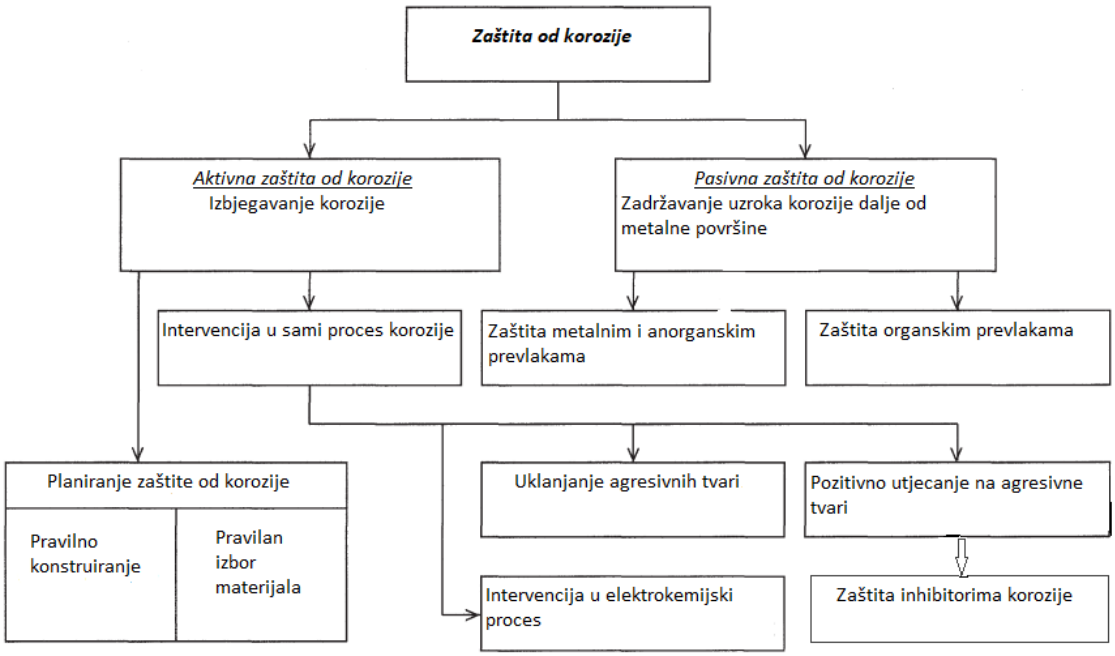
Iz Zakona o porezu na dobit (Nar.nov., br. 177/04., 90/05.,57/06., 146/08., 80/10, i 22/12.), kao amortizacijska stopa za izračun uzeta je amortizacijska stopa za građevinske objekte i brodove veće od 1000 BRT, procjenjenog roka trajanja od 20 godina i amortizacijske stope u vrijednosti od 5 %. Treba uzeti u obzir kako je navedena amortizacijska stopa maksimalna. Iz tog razloga, za stvarnu amortizacijsku stopu uzeta je vrijednost od 4,5 %. Slično gore navedenom izračunu za procjenu štete od korozije, kao amortizacijska stopa koja bi se mogla postići racionalnom zaštitom od korozije, mogla bi se uzeti jedna trećina vrijednosti stvarne amortizacijske stope. U tom slučaju, razlika ili koeficijent štete od korozije iznosio bi 3 %.

Po statističkim podacima Svjetske banke, na ukupnu vrijednost hrvatskog BDP-a za 2017. godinu, šteta od korozije iznosila bi 1,645 milijardi USD.

Rasprave i istraživanja o mogućim uštedama i koracima za postizanje uštede u polju troškova uzrokovanih korozijom rezultirala su dvama važnim zaključcima: bolje širenje dostupnih postojećih znanja i informacija, tehničkih savjeta, istraživanja i metoda razvoja te mogućnost značajne uštede kroz financijski učinkovitiju upotrebu trenutno dostupnih sredstava za smanjivanje korozije [1-6].

# 3. Mehanizmi zaštite od korozije

Sve metode, mjerenja i postupci usmjereni na izbjegavanje štete od korozije zajednički se nazivaju „zaštita od korozije“. Zaštita od korozije može se podijeliti na aktivne i pasivne postupke zaštite od korozije. Na slici 1 prikazana je podjela postupaka zaštite od korozije.




*Slika 1 Podjela zaštite od korozije [7]*

## 3.1 Aktivni postupci

Aktivna zaštita od korozije pomaže smanjiti ili u potpunosti izbjeći koroziju tako da se upravlja odnosno manipulira korozijskim procesom. Načini aktivne zaštite od korozije su:

- pravilan izbor materijala,
- konstrukcijsko-tehnološke mjere,
- elektrokemijska zaštita,
- zaštita inhibitorima korozije.

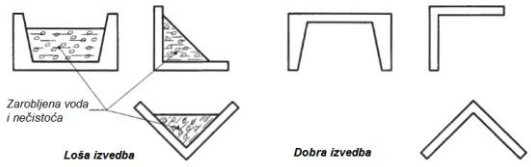
### 3.1.1 Pravilan izbor materijala

Prije samog konstruiranja potrebno je izabrati optimalni konstrukcijski materijal. Uz ostale ekonomske i tehničke kriterije, vrlo je važno fokusirati se na korozijsko ponašanje određenog materijala. Danas se sve više za izradu konstrukcije, njezina djela ili opreme, a koju je teško održavati i štititi, odlučuje za primjenu korozijski postojanih materijala. Korozijski je postojaniji onaj materijal na kojemu u jednakim vanjskim uvjetima dolazi do manje intenzivnog razaranja na površini ili do neželjenih promjena mikrostrukture. Kod čelika, da bi se osigurala njegova korozijska postojanost, moraju istovremeno biti ispunjena dva uvjeta.

Prvi uvjet je minimalnih 12 % kroma u čvrstoj otopini, a drugi je monofazna mikrostruktura. Ako su ova dva uvjeta zadovoljena, čelik je nehrđajući. Čest je slučaj da se neki materijali koji nisu upotrebljivi zbog nepovoljnih mehaničkih ili drugih svojstava, ili zbog visoke cijene, koriste samo zbog svoje otpornosti na koroziju. Jedan od takvih materijala je svakako nehrđajući feritni čelik koji se primjenjuje u slučajevima gdje je otpornost na koroziju važnija od mehaničkih svojstava. Zbog sve strožih zahtjeva za kvalitetu te za pouzdanost i trajnost dijelova, sklopova i postrojenja, odabir materijala je sve složeniji i odgovorniji zadatak konstruktora i tehnologa [1, 8].

### 3.1.2 Konstrukcijsko-tehnološke mjere

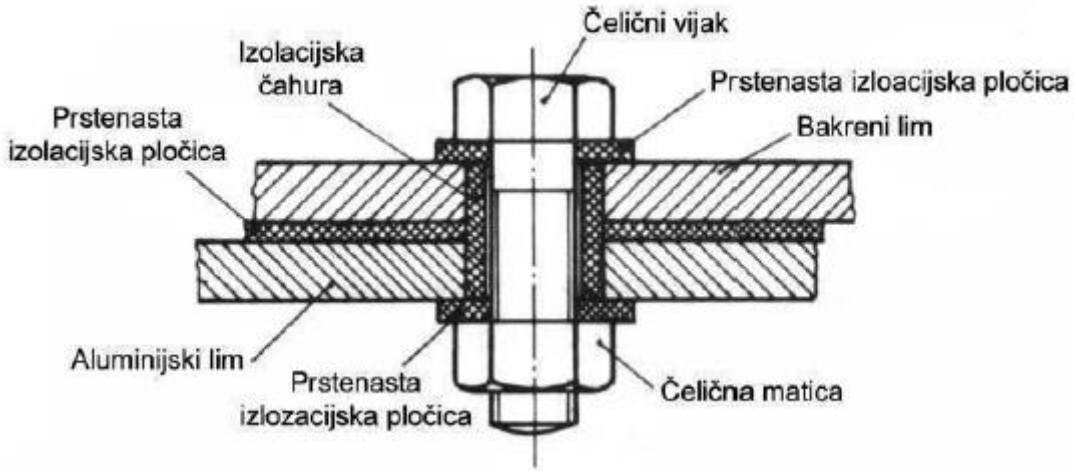
Često je korozijske procese moguće spriječiti i prije same upotrebe i eksploatacije određenog predmeta, stroja ili strojnog dijela, konstruiranjem, odnosno pravilnim oblikovanjem i izborom odgovarajuće tehnologije izrade. O oblikovanju ovisi vrsta, oblik i intenzivnost te tok korozije, što utječe na funkcionalnost, estetski dojam, cijenu i trajnost proizvoda. S korozijskog je gledišta potrebno birati onaj tehnološki proces izrade koji daje proizvode što homogenije strukture i teksture, sa što manje zaostalih napetosti i što glađom površinom. Tijekom procesa konstruiranja, važan je zajednički rad više stručnih ljudi, konstruktora, tehnologa i stručnjaka za koroziju. Također, neke smjernice kod pravilnog konstruiranja i tehnologije oblikovanja su već poznate, pa bi ih se trebalo pridržavati. U pravilu, ispravno izvedeni zavareni spojevi uvijek imaju prednost pred vijčanim ili zakovičnim spojevima zbog nemogućnosti nakupljanja elektrolita u procjepima. Općenito, ako je to moguće, bitno je izbjegavati rješenja koja bi omogućavala zadržavanje vode [1]. Primjeri dobre i loše izvedbe prikazani su na slici 2.




*Slika 2 Primjer utjecaja oblikovanja i montaže konstrukcije na pojavu korozije [9]*

Kod pojedinih komponenti i dijelova za koje se očekuje da će korodirati treba osigurati mogućnost njihove brze i jednostavne zamjene. Kad je riječ o odabiru materijala za izradu neke konstrukcije, najčešće se govori o pojavi galvanske korozije koja nastaje zbog dodira dvaju različitih metala i prisutnosti elektrolita. U tom slučaju je potrebno koristiti materijale koji su u vidu rizika pojave galvanske korozije nerizični.

To znači da ti materijali imaju približno isti korozijski potencijal za medij kojem su izloženi. Primjer zaštite od galvanske korozije prikazan je na slici 3.




*Slika 3 Vijčani spoj različitih materijala s izolacijskim umecima [1]*

### 3.1.3 Elektrokemijska zaštita

Temelj elektrokemijskih metoda zaštite je održavanje metala u pasivnom ili imunom stanju. Po Pourbauxovom dijagramu, postoji i treće, aktivno stanje, tj. postoji pokretačka sila za nastanak korozije. Ovisno o načinu polarizacije, elektrokemijska zaštita može biti katodna i anodna. Za razliku od katodne zaštite, gdje se snižavanjem potencijala metal prevodi u imuno stanje, kod anodne zaštite potencijal metala se povisuje kako bi se doveo u pasivno stanje kada korozijski produkti tvore barijeru i djeluju zaštitno prema mediju u kojem se konstrukcija nalazi [1].

#### *3.1.3.1 Katodna zaštita*

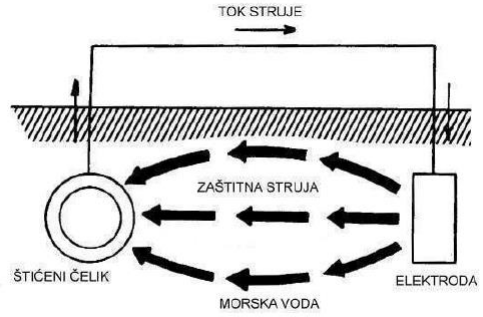
Katodna zaštita je postupak koji se temelji na privođenju elektrona metalu, bilo iz negativnog pola izvora istosmjerne struje (zaštita narinutom strujom), ili iz neplemenitijeg metala (tzv. protektora, protektorska zaštita, zaštita žrtvovanom anodom), sve dok potencijal objekta ne padne niže od zaštitne vrijednosti jednake ravnotežnu potencijalu anode korozijskog članka. Time nestaje afinitet za koroziju, tj. metal postaje imun [1, 10]. Uz zaštitu premazima, katodna je zaštita najčešća metoda zaštite od korozije ukopanih i uronjenih konstrukcija. Najbolje rezultate daje u kombinaciji sa sustavima premaza u kojima zaštitni sloj prevlake odvaja materijal od okoline, a katodna zaštita mijenja vanjske čimbenike oštećivanja materijala (obilježja okoline) smanjenjem pokretačke sile korozijskih procesa.
Izbor katodne zaštite ovisi o svakom konkretnom slučaju:

- kod stacionarnih objekata primjenjuje se zaštita s vanjskim izvorom
- protektori se upotrebljavaju na pokretnim objektima i na mjestima gdje prijeti opasnost da iskra izazove požar ili eksploziju.

Katodna zaštita obično se koristi kao sekundarni zaštitni sustav koji počinje djelovati nakon oštećenja primarnog [1, 8].

#### 3.1.3.1.1 Protektorska zaštita

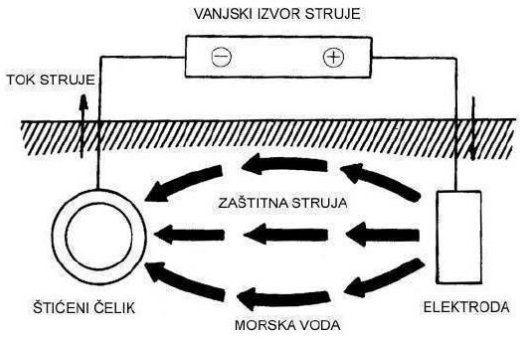
Protektorska zaštita (slika 4) se provodi spajanjem konstrukcije s neplementijim metalom u galvanski članak u kojem je protektor anoda. Ona se ionizacijom otapa (korodira) dajući katione i elektrone koji odlaze na štićenu konstrukciju. Protektori se troše, pa se iz tog razloga nazivaju i žrtvovanim anodama. Za zaštitu čeličnih konstrukcija primjenjuju se protektori od Zn, Mg, Al i njihovih legura, a za zaštitu konstrukcija od bakra i Cu- legura rabe se protektori od gotovo čistog Fe [1, 10].




*Slika 4 Protektorska zaštita [1]*

#### 3.1.3.1.2 Katodna zaštita narinutom strujom

Pri katodnoj zaštiti narinutom strujom (slika 5) konstrukcija se preko regulatora/ ispravljača (10-20 V) spaja na minus pol izvora struje, dok su na plus pol spojene pomoćne anode koje mogu biti trajne i potrošne. Potrošne su najčešće od konstrukcijskog ugljičnog čelika, a trajne se izrađuju od ferosilicija, grafita, ugljena, magnetita, nikla, olova i njegovih legura, platiniranog titana, vodljivih poliplasta itd. Bitno je naglasiti da se anode u sustavu zaštite narinutom strujom ne troše, ili se troše neznatno, za razliku od zaštite žrtvovanom anodom. Suvremeni uređaji za katodnu zaštitu narinutom strujom djeluju obično kao potenciostati koji automatski održavaju zaštitni potencijal, a istodobno sprječavaju prezaštićenost [1, 10].




*Slika 5 Katodna zaštita narinutom strujom [1]*

#### *3.1.3.2 Anodna polarizacija metala u elektrolitu*

Anodna polarizacija metala u elektrolitu, odnosno pomak njegova potencijala u pozitivnom smjeru, načelno ubrzava koroziju ionizacijom u katione jer oduzima metalu elektrone. Međutim, iznad određene vrijednosti potencijala u nekim sustavima metal/elektrolit gustoća korozijske struje opada za nekoliko redova veličine, tj. metal se pasivira, što znači da se može anodno zaštititi. Ova metoda zaštite primjenjuje se samo kod metala kod kojih postoji prijelaz u pasivno stanje, npr. čelici, nehrđajući čelici, aluminijeve, kromove i titanove legure. Anodna se reakcija ne zbiva jednostavnom ionizacijom nego tvorbom pasivnoga filma i njegovim vrlo sporim otapanjem. U mnogim se primjerima metali uz djelovanje elektrolita i kisika iz zraka samopasiviraju tako da anodna zaštita služi samo za održavanje pasivnoga stanja. Jedan od najčešćih primjera primjene anodne zaštite je zaštita čeličnog spremnika za čuvanje koncentrirane 93-99 %-tne sumporne kiseline. Anodna se zaštita zbog svojih ograničenja i skupe instalacije (potenciostata) ne upotrebljava često. Često se kombinira s emajliranjem kao sekundarna zaštita [1, 8, 10].

### 3.1.4 Zaštita inhibitorima

Inhibitori korozije su kemijske tvari anorganskog ili organskog podrijetla koje u vrlo malim količinama smanjuju brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih vrijednosti (0,1 mm/god). Primjena inhibitora potvrdila se na mnogim tehničkim područjima gdje se druge zaštitne metode nisu pokazale djelotvornima. Najčešće se primjenjuju kod zaštite materijala od korozije u elektrolitima te u zatvorenim atmosferskim uvjetima. Veliku primjenu inhibitori su našli u skladištenju oružja i vojne opreme; njihovom se uporabom u tu svrhu postigla kvalitetnija zaštita i trenutačna spremnost takve opreme za uporabu. Princip djelovanja inhibitora korozije temelji se na stvaranju barijere između okoline i metala, ili na smanjenju korozivnosti, odnosno promjene okoline materijala koji se štiti. Korozijsko djelovanje agresivnih komponenata u elektrolitu u praksi se vrlo često smanjuje primjenom inhibitora korozije metala. U okviru metoda zaštite od korozije inhibitori zauzimaju posebno mjesto i po specifičnosti zaštite i po raširenosti primjene. Inhibitori su, u pravilu, efektivni, ako se koriste u malim količinama. Prema načinu djelovanja dijele se na anodne, katodne i mješovite (anodno- katodne), ovisno o tome koče li ionizaciju metala (anodnu reakciju), redukciju oksidansa (katodnu reakciju) ili oba ta procesa [1, 11, 12].

#### *3.1.4.1 Anodni inhibitori*

Anodni inhibitori sprječavaju ionizaciju metala. Anodni inhibitori pasivatori, tj. topljive soli oksidativnih iona anodnom pasivacijom na površini osnovnog metala stvaraju tanke oksidne slojeve. To rezultira kočenjem procesa korozije.

Pri korištenju ove vrste anodnih inhibitora, potrebno je voditi računa o njihovoj količini odnosno koncentraciji, jer uz nedovoljnu koncentraciju anodnih inhibitora, ne pasivira se čitava površina metala. U tom slučaju, smanjuje se anodna, a povećava se katodna površina, te dolazi do nastanka rupičaste korozije. Kontrolom otopine nije teško izbjeći tu pojavu. Iz ovog razloga, anodni inhibitori pasivatori često se nazivaju i „opasnima“. Također, osim pasivatora, u anodne inhibitore ubrajaju se i tzv. taložni inhibitori. Oni reakcijom s ionima konstrukcijskog metala na anodi daju slojeve netopljivih korozijskih produkata [1, 10].

#### *3.1.4.2 Katodni inhibitori*

Katodni inhibitori sprječavaju ili usporavaju koroziju tako da izravno koče katodnu reakciju (reakciju vodika ili kisika) povišenjem aktivacijskog prenapona ili djeluju kao taložni inhibitori i pri tom uzrokuju taloženje netopljivih produkata na katodama. Pri dekapiranju i kiselinskom čišćenju postrojenja i uređaja često se rabe inhibitori koji povećavaju prenapon redukcije $H^+$ i izlučivanja vodika (npr. spojevi As, Sb, Sn, Bi, itd.). U slabo kiselim, neutralnim i lužnatim otopinama, u kojima je katodna reakcija korozijskog procesa redukcija kisika apsorbiranog iz zraka (redukcija kisika), rabe se katodni taložni inhibitori. Takvo djelovanje imaju cinkove i kalcijeve soli. Za razliku od anodnih, katodni inhibitori dodani u bilo kojoj količini smanjuju brzinu korozije i nisu opasni [1, 10].

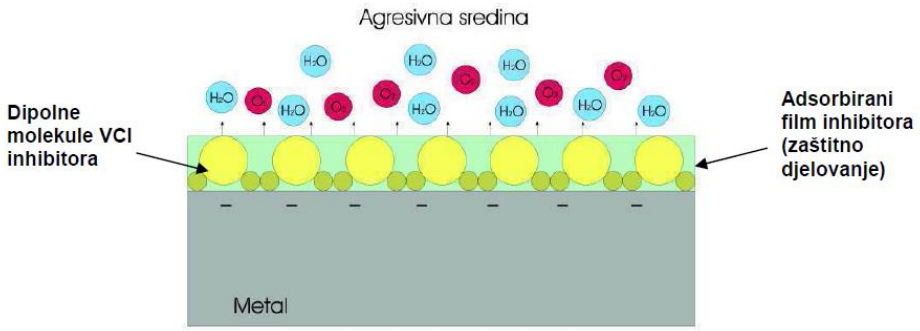
#### *3.1.4.3 Mješoviti inhibitori*

Naziv mješoviti nose zbog dvostrukog (mješovitog) djelovanja, i anodnog i katodnog. Talože se na metalnoj površini, tvoreći spojeve u obliku zaštitnih monomolekulskih molekula pa se nazivaju i adsorpcijskim inhibitorima. Takvi nataloženi filmovi mogu biti hidrofilni ili hidrofobni. Za ovu vrstu inhibitora najčešće se koriste prirodni organski spojevi kao što su želatina, agar-agar, škrob, tanin, K-glukonat itd, a nešto rjeđe i derivati acetilena, soli organskih kiselina, spojevi s dušikom (amini) itd. [1, 10].

#### *3.1.4.4 Hlapivi inhibitori korozije*

Ova posebna skupina inhibitora koristi se za zaštitu od atmosferske korozije. To su organske tvari koje se koriste u čvrstom stanju, a imaju dovoljno visok tlak para da sublimiraju. Pogodni su za zaštitu zatvorenih prostora, kontejnera i slično.

Tlak sublimacije vrlo je bitan. Ako je previsok, inhibitor će težiti izlasku iz kontejnera, a ako je prenizak, "snaga širenja inhibitora" neće biti dovoljna da osigura zaštitu inhibitorom u potrebnom radijusu. Rabe se u obliku praha ili se njihovom alkoholnom otopinom natapaju papiri, odnosno spužvaste tvari (najčešće spužvasti poliplasti). Mehanizam njihovog djelovanja temelji se na isparavanju. Molekule VCI-a (eng. Volatile corrosion inhibitor, hlapivi inhibitor korozije) putuju prema svim dijelovima metalne površine gdje se adsorbiraju.
Na površini metala, kondenzirane pare VCI-a stvaraju tanki monomolekulski film koji putem ionskog djelovanja štiti metal [1, 10, 13]. Mehanizam djelovanja prikazan je na slici 6.




*Slika 6 Mehanizam djelovanja hlapivog inhibitora korozije [1]*

## 3.2 Pasivni postupci

Kod pasivne zaštite od korozije, korozija se sprječava ili usporava postupcima izolacije (barijernom zaštitom) metalnog materijala od korozivne okoline korištenjem zaštitnih prevlaka. Velika pažnja posvećuje se upravo ovoj vrsti zaštite od korozije zbog toga što svojstva površinskih slojeva konstrukcijskih metala često određuju njihovu vrijednost. Tehnički preduvjeti zaštitnih prevlaka su [7]:

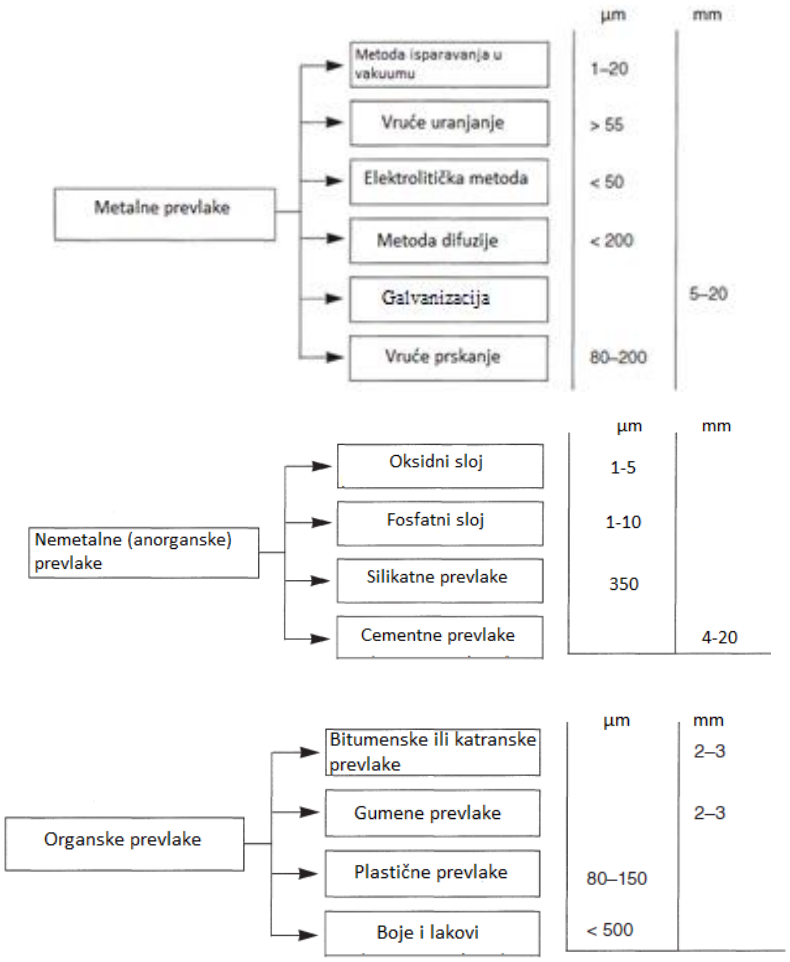
- zaštitna prevlaka mora biti neporozna,
- mora biti vrlo adhezivna,
- mora biti otporna na vanjska mehanička naprezanja,
- mora posjedovati određenu duktilnost,
- mora biti otporna na koroziju.

Prevlake mogu biti anorganske (metalne ili nemetalne) i organske (nemetalne).
U ovom poglavlju biti će kratko opisane metalne i nemetalne anorganske prevlake, dok će se u sljedećem poglavlju veća pažnja pridodati organskim prevlakama. Danas se u zaštiti čeličnih konstrukcija najviše primjenjuju nemetalne organske prevlake.

Iako im je primarno svojstvo zaštita od korozije, prevlake se mogu primjenjivati i za zaštitu od mehaničkog trošenja, postizanje određenih fizikalnih svojstava, popravak loših dijelova ili pak zbog estetskog dojma.

*Metalne prevlake* na površinu se nanose fizikalnim ili kemijskim postupcima metalizacije ili platiranja, ovisno o tome događaju li se pri prevlačenju samo fizikalne promjene ili su prevlake produkt kemijskih reakcija. Za zaštitu strojarskih konstrukcija najviše se primjenjuju postupci prevlačenja galvanizacijom, vrućim uranjanjem i prskanjem metala. Prema zaštitnim svojstvima metalne prevlake dijele se na katodne i anodne.

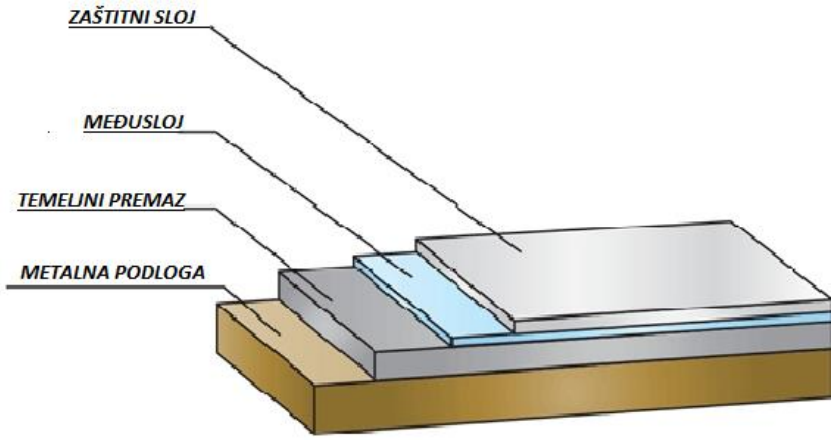
*Nemetalne anorganske prevlake* nanose se fizikalnim ili kemijskim postupcima. Fizikalnim postupkom prevlake se nanose izvana, tj. bez sudjelovanja podloge (prevlake emajla, betona). Kemijskim postupkom prevlake se najčešće oblikuju procesom u kojem sudjeluje i površina podloge (konverzijske prevlake). Površinski sloj metala se mijenja u novi sloj jednog ili više oksida koji ima bolja antikorozivna svojstva. Novonastali sloj može poslužiti kao podloga za daljnje prevlačenje. Nemetalne anorganske prevlake dijele se na oksidne, fosfatne, kromatne, itd. [10]. Preporučene debljine slojeva ovisno o vrsti prevlake prikazane su na slici 7.




*Slika 7 Preporučene debljine slojeva [7]*

# 4. Zaštita organskim premazima

Organski premazi sastoje se od pigmenata, punila, aditiva i otapala u matrici veziva. Osnovna funkcija organskog premaza je da odvoji metalnu površinu od korozivnog okoliša te da služi kao barijera koja onemogućuje ili usporava difuziju agresivnih kemikalija i korozijskih produkata. Kad se ta barijera probije, zaštita više ne postoji [5]. Organski se premazi nanose na metalne površine obično u dva ili više slojeva te tako čine sustav premaza. Temeljni premazi osiguravaju adheziju na podlogu i sprječavaju koroziju, međupremazi daju neprozirnost, povećavaju debljinu filma i poboljšavaju zaštitni učinak sustava, a završni premazi zadovoljavaju zahtjeve u vezi s nijansom boje, sjajem, lakoćom čišćenja, otporom na abraziju te štite prethodne premaze od utjecaja okoline [1]. Primjer jednog troslojnog sustava premaza dan je na slici 8.

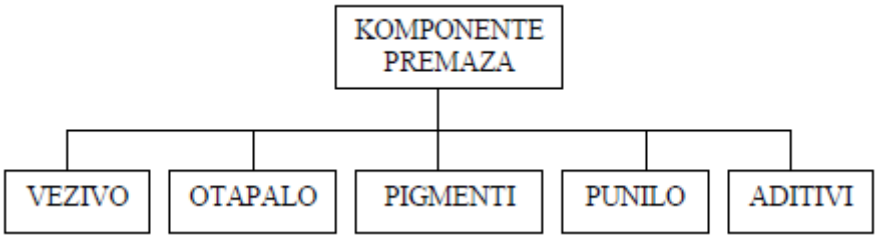



*Slika 8 Troslojni sustav premaza*

Izraz boje i lakovi rabe se za premazna sredstva i za gotove prevlake nastale njihovim sušenjem. One se također nazivaju naličima ili premazima. Na osnovni materijal nanose se radi korozijske zaštite, ali i kao dodatna zaštita na metalne ili nemetalne anorganske prevlake. Boje, lakovi i slični premazi nedvojbeno štite više metalnih površina nego sve ostale metode zaštite od korozije zajedno. Relativni troškovi premazivanja neusporedivi su s troškovima zamjene korozijom oštećenih metala [1, 13].

## 4.1 Komponente premaza

Sva organska premazna sredstva sadržavaju vezivo koje čini opnu prevlake, i otapalo/razrjeđivač koji obično otapa vezivo, a regulira viskoznost. Osim toga, premazna sredstva mogu sadržavati netopljive praškove (pigmente i punila) koji daju nijansu i čine premaze neprozirnima, kao i različite dodatke (aditive) [1]. Komponente premaza prikazane su na slici 9.




*Slika 9 Komponente premaza [1]*

### 4.1.1 Vezivo

Vezivo tvori matricu premaza u koju mogu biti dodane sve ostale komponente. Najčešće se veziva sastoje od jednog ili više organskih polimera. Veziva tvore fizičku barijeru koju svaki premaz osigurava kako bi zaštitio podlogu. Vezivo u pravilu određuje kemijsku otpornost, UV otpornost i propusnost svakog premaza. Kao veziva za boje i lakove služe mnoge neisparljive organske tvari u obliku viskoznih kapljevina ili smola. U određenom premaznom sredstvu često se kombiniraju različita veziva kako bi se postigla željena svojstva premaza. Valja istaknuti da se vezivo premaznog sredstva bitno razlikuje od tvari koja čini opnu prevlake ako ona nastaje kemijskim otvrdnjavanjem. O načinima i vrstama sušenja i otvrdnjavanja premaza bit će riječi naknadno. Važna su veziva na osnovi sušivih masnih ulja, poliplasta, derivata celuloze, prirodnih smola, prirodnog ili sintetičkog kaučuka i bituminoznih tvari [1, 10].

*Sušiva ulja* pripadaju najstarijim vezivima. Po kemijskom sastavu to su esteri glicerola i masnih (karboksilnih) kiselina. Dobivaju se iz sjemenki lana (laneno ulje) i nekih vrsta tropskog drveća (drvno, npr. tungovo ulje), a suše se, odnosno otvrdnjavaju, oksidativnom polimerizacijom djelovanjem kisika iz zraka. Zbog bržeg sušenja dodaju se manje količine katalizatora, tzv. sikativa, tj. soli Co, Mn, Pb itd. Uljni su premazi primjenjivi za metale i drvo.

Žilavi su i postojani u atmosferskim uvjetima, čak i uz nagle promjene temperature i vlažnosti, ali su meki, neotporni na visoke temperature i nepostojani u mnogim kapljevinama (osobito u lužnatim otopinama i organskim otapalima) pri trajnom uranjanju [1, 10, 14]

*Nezasićene poliesterske smole* nastaju sintezom nezasićenih dikarbonskih kiselina (maleinska i fumarna) s dvovalentnim alkoholima (etilglikol i propilenglikol). Kao sredstvo za umrežavanje koristi se stiren. Suše se uz dodatak parafinskog voska na zraku, UV sušenjem ili s aminskim ubrzivačima. Poliesterska se veziva koriste još od 1960.- ih. Slabo podnose jako lužnate uvjete. Premazi koje sadrže poliesterska veziva mogu biti formulirani tako da tvore vrlo tanak film pa su iz tog razloga popularni kod linijske aplikacije i nalaze primjenu u proizvodnji tzv. „coil coating“ premaza za limene trake namotane u rolu.

Postojani su u atmosferi, u vodi, u slabo kiselim i slabo lužnatim otopinama te mnogim otapalima. Imaju dobru otpornost na mehaničko trošenje i ne mijenjanju boju prilikom izloženosti Sunčevoj svjetlosti [1, 5, 15].

Zbog svoje izvanredne čvrstoće, visokih mehaničkih svojstava te adhezije na površinu, *epoksidna veziva* su najvažnija vrsta veziva. Epoksidne smole su polieteri viševalentnih alkohola i fenola koji sadržavaju etilenoksidne prstene i slobodne OH-skupine. Epoksidni premazi uobičajeno su dvokomponentni. Prva komponenta je epoksidna smola koja sadržava pigmente, a druga otvrdnjivači. Epoksidni premazi vrlo dobro prianjaju na sve podloge, čvrsti su i glatki. Na suncu su epoksidni slojevi skloni kredanju zbog djelovanja ultraljubičastih zraka koji rastvaraju vezivo. Postojani su i u atmosferi i u vodi, kiselim i lužnatim vodenim otopinama, u tlu i u organskim otapalima, do temperature od 120 °C [1, 10, 15].

*Poliuretanska veziva* imaju sljedeće karakteristike: odlična otpornost na vodu, kiseline i otopine, odlična otpornost na trošenje te generalno dobra mehanička svojstva. Premazna sredstva na osnovi poliuretana mogu biti jednokomponentna ili dvokomponentna. Jednokomponentna sredstva otvrdnavaju djelovanjem vlage iz zraka, pečenjem na temperaturi višoj od 85 °C ili su veziva modificirana sušivim uljima i alkidima, odnosno katranskom smolom. Najkvalitetnije prevlake daju dvokomponentna sredstva od izocijanatnog i/ili poliesterskog dijela koja reaktivno otvrdnjavaju u premaze s lijepim izgledom, postojane nijanse i sjaja na suncu, otporne na abraziju i na temperature do 170 °C [1, 10, 15].

*Silikonske smole* baziraju se na vrlo stabilnoj anorganskoj vezi (Si-O-Si), poznatoj kao siloksan ili polisiloksan. Glavna svojstva silikonskih veziva su vodoodbojnost, trajnost i paropropusnost. Ne mijenjaju izgled na zraku ni pod utjecajem svjetlosti te imaju dobru prionjivost.

Izvrsna toplinska stabilnost svrstava silikone u nezamjenjiva veziva u termootpornim premazima, npr. za zaštitu dimnjaka, koji podnose temperaturu primjene do 600 °C [1, 10, 14].

*Akrilna veziva* mogu biti termoplastična i duromerna, a osnivaju se na polimerizatima akrilne kiseline, $H_2C=CHCOOH$, i njezinih derivata kao što su metakrilna kiselina, $H_2C=C(CH_3)COOH$, esteri navedenih kiselina i akrilnitril, $H_2C=CHCN$. Premazna sredstva na osnovi termoplastičnih akrilata otvrdnjavaju isparavanjem otapala u slojeve dobrih mehaničkih svojstava i otpornosti na UV- svjetlo. Nisu otporni na temperature više od oko 70 °C. Postojana su u vodi i u razrijeđenim kiselinama i lužinama. Duromerni su slojevi tvrđi od termoplastičnih, ali su nešto manje postojani u kiselim i lužnatim otopinama. Akrilati čvrsto prianjaju na metale, uključujući Zn i Al. Akrilna veziva imaju odlična mehanička svojstva, posebno žilavost. Mogu se koristiti i u otapalnim premazima i u premazima na bazi vode [1, 10, 15].

Treba još spomenuti i *bitumene i katranske smole*. Potječu iz nafte (bitumeni), odnosno iz ugljenoga katrana (katranske smole). Suše se isparavanjem otapala. Postojani su u vodi i tlu te u slabo kiselim i slabo lužnatim otopinama. Nedostatak im je što su primjenjivi samo u uskom temperaturnom području, od -10 °C do 40 °C. Pri niskim temperaturama su krhki, a pri visokima su meki i ljepljivi. Crne su ili tamnosmeđe boje pa njihova primjena nije moguća za premaze svjetlijih nijansa. Zbog niskih cijena, primjenjuju se za zaštitu podova, krovova, silosa itd. [1, 10].

U tablici 2 prikazana su važnija kemijska i fizikalna svojstva nekih vrsta veziva.

*Tablica 2 Najčešća veziva i njihova svojstva [16]*

| Vezivo | | Trošak primjene | Tolerancija na loše pripremljenu površinu | Kemijska otpornost | Otpornost na otapala | Vodootpornost | Ponovno nanošenje | Komentar |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Katranski premazi | | - | + | ± | - | + | + (samo na isti tip premaza) | Crne, tamne boje, omekšavaju pri višim temp. |
| Alkidi | | - | ± | - | - | ± | + | Dobra dekorativna svojstva |
| Poliakrilati | | + | + | + | + | + | + | Ostaju meki, ljepljivi |
| Epoksidi | Za nanošenje na loše pripremljenu površinu | + | + | + | + | + | + | Primjena na različite površine |
| | Visoke performanse | + | - | + | + | + | - | Nisu otporni na UV zračenje |
| Uretani i poliuretani | | + | - | + | + | + | - | Dekorativniji od epoksida |
| Organski i neorganski silikati | | + | - | ± | + | + | ± | Zahtijevaju posebnu pripremu površine |

### 4.1.2 Otapalo

Otapala se koriste kako bi privremeno smanjila viskoznost premaza. Smanjenje viskoznosti je neizbježno kako bi se omogućilo umješavanje veziva i ostalih dijelova premaza. Nadalje, smanjena viskoznost omogućuje aplikaciju premaza u vidu tankog, finog i kontinuiranog filma na određenu površinu. Obično se otapalo koristi kako bi se optimirala viskozna svojstva te kako bi se kontrolirao proces sušenja premaza. Izbor otapala je vrlo važan.

U tekućem stanju prije aplikacije, premaz bi trebao formirati stabilnu smjesu veziva, pigmenata i aditiva u otapalu. Sve čvrste tvari moraju biti homogeno raspoređene u tekućoj smjesi, pa je tako kompatibilnost između otapala i ostalih komponenata premaza nužna. Otapala su hlapivi 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 površinu materijala. Redovito je riječ o niskoviskoznim i lako hlapivim smjesama na osnovi alifatskih, aromatskih i kloriranih ugljikovodika, alkohola, ketona i estera. Iste organske kapljevine često služe i kao razrjeđivači, tvari koji se dodaju po potrebi radi snižavanja viskoznosti premaza, neposredno prije nanošenja [1].

Kad je riječ o otapalima, važno je napomenuti da se pri hlapljenju otapala u zrak otpuštaju pare koje su štetne za zdravlje ljudi i vrlo zapaljive pa postoji opasnost od eksplozije. Zbog toga je danas tendencija, ali i EU direktiva, zamjena takvih premaza najprije premazima s većim sadržajem suhe tvari (manje otapala), a u konačnici zamjena klasičnih boja sa standardnim otapalima bojama s vodom kao otapalom. Neka od najbitnijih otapala su alifatski ugljikovodici koji dobro otapaju mineralna i masna ulja, voskove i parafin, zatim aromatski ugljikovodici koji imaju još veću sposobnost otapanja, a koriste se i kao razrjeđivači. Alkoholi (butanol, propanol, benzilni alkohol, cikloheksanol, butil glikol) kao otapala imaju odličnu sposobnost otapanja većine prirodnih i sintetskih smola, masti i ulja. Zanimljiv predstavnik alkoholnih otapala je butil glikol koji je neutralna, bezbojna tekućina vrlo blagog mirisa. Miješa se s vodom i organskim otapalima pa mu je primjena vrlo široka. Najvažniji esteri u proizvodnji boji i lakova su acetati. Imaju dovoljno visoku hlapljivost da brzo ispare iz boje, ali dovoljno nisku da spriječe kratere, magljenje i nedostatke u razlijevanju [1, 5, 17].

### 4.1.3 Pigmenti

Pigmenti doprinose raznim svojstvima organskih premaza. Štoviše, različiti pigmenti mogu se dodavati u isti premaz i svaki od njih doprinosi premazu različitim karakteristikama. Pigmenti su organske ili anorganske, obojene ili neobojene, netopljive čestice u obliku praha, paste ili vlakana koje su obično već u proizvodnji raspršene u premaznom sredstvu.

Pigmenti se ne otapaju u vezivu. Njima se postiže neprozirnost i obojenje naliča (boje, premaza), a redovito se poboljšava i njihovo zaštitno djelovanje, otpornost na svjetlo i grijanje te mehanička svojstva. Mogu biti dekorativni, antikorozijski te pigmenti koji imaju obje funkcije.

Neke vrste anorganskih pigmenata su bijeli pigmenti (titanov oksid, olovni karbonat, cinkov oksid, cinkov sulfid), pigmenti željezovog oksida, olovni i kromatni pigmenti, metalni cink, aluminijski listići, listići nehrđajućeg čelika i čađa [1].

Organski pigmenti su azo pigmenti (najzastupljeniji od svih organskih pigmenata zbog širokog niza boja), ftalocijanin pigmenti (odlična svjetlostalnost, intenzitet, kemijska otpornost, toplinska stabilnost i izuzetno visoka moć bojenja) te kinakridon pigmenti (postojanost na otapala završnih premaza, toplinska i kemijska otpornost te svjetlostalnost) [5, 10, 14].

### 4.1.4 Punila

Punila su bijele ili slabo obojene anorganske tvari netopljive u primijenjenu mediju. S obzirom da su noviji pigmenti uglavnom skupi, koriste se u minimalnim količinama. Punila mogu dodatno povisiti volumen samog premaza dodatkom jeftinijih materijala (kalcijev karbonat, tinjac, glina itd.). Dobivaju se ili iz prirodnih minerala ili sintetskim taloženjem iz vodenih otopina. Prema kemijskom sastavu mogu se razvrstati u sulfate, karbonate, okside i silikate. Punila se koriste kako bi poboljšali svojstva premaza kao što su mazivost, otpornost trošenju, vodonepropusnost te otpornost filma prema difuziji vode i agresivnih plinova. Kod poliesterskih premaza, punila se dodaju kako bi se smanjila unutrašnja naprezanja premaza. To je vrlo važno jer se poliesterski premazi pri ubrzanom sušenju toplinom skupljaju, a osušeni sloj ima vrlo visok koeficijent toplinskog istezanja [1, 5, 10].

### 4.1.5 Aditivi

Aditivi se odnose na veliku grupu komponenata s različitim svojstvima, a u premaze se najčešće dodaju u malim količinama, te imaju različita svojstva. Dodaju se kako bi se spriječili nedostatci u premazima (npr. pjena, loše razlijevanje, sedimentacija), ili da daju specifična svojstva (npr. klizavost, vatrousporenje, svjetlostabilnost) koja se inače dosta teško postižu. Tiksotropna sredstva dodaju se kako bi kontrolirala viskoznost premaza. Sljedeća važna grupa aditiva su surfaktanti. Surfaktanti se koriste kako bi kontrolirali površinsku napetost premaza. Pri dodavanju aditiva mora se paziti na njihovu koncentraciju jer, ako je ona veća, imaju više nuspojava koje su vrlo nepoželjne. Poznati su aditivi koji su biocidi, UV apsorberi te antioksidansi [1, 5, 14].

# 5. Mehanizmi sušenja organskih premaza

Nakon što je premaz nanesen, slijedi proces sušenja. Razlikuje se fizikalno sušenje i kemijsko sušenje. Kod fizikalno sušenih boja filmovi se formiraju hlapljenjem otapala. Slijedi da je izbor otapala vrlo važan. Ovim načinom mogu se sušiti boje na bazi otapala i boje na bazi vode. Najčešće se primjenjuje za sušenje visokomolekulski termoplastičnih polimera kao što su nitroceluloza, klorkaučuk, termoplastične akrilne smole, vinilne smole i bitumeni. Kemijsko sušenje može se podijeliti na [10]:

- oksidacijsko sušenje - film nastaje reakcijom kisika i veziva koja stvara konačan film. Ovoj vrsti sušenja podvrgnuta su ulja odnosno nezasićene masne kiseline kao njihov sastavni dio,
- dvokomponentno sušenje - boje koje se suše na ovakav način sastoje se od osnove (baze) i sredstva za otvrdnjavanje (komponente). Dodano sredstvo za otvrdnjavanje u kemijskoj reakciji s vezivom tvori film. Osnova i sredstvo za otvrdnjavanje zamiješaju se neposredno prije upotrebe. Vrijeme u kojem je premaz ovog tipa upotrebljiv za upotrebu nakon miješanja nazivamo radno vrijeme (eng. pot life). Ovim postupkom otvrdnjuju epoksidi, PUR epoksi smole, PUR akrilne smole, PUR polieteri, epoksi-akrili, epoksi-vinili,
- druge polimerizirajuće reakcije - film nastaje reakcijom veziva s vlagom u zraku (jednokomponentni poliuretan i etil cinksilikat), reakcijom s ugljičnim dioksidom u zraku (alkalni cinksilikat) ili polimerizacijom pri povišenim temperaturama (200 °C).

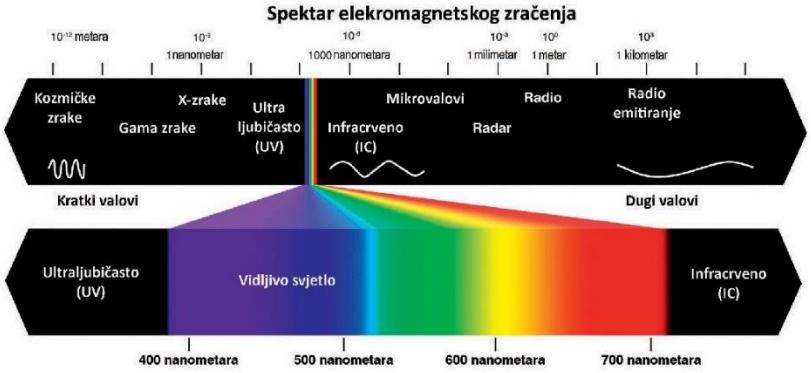
Treba napomenuti da se u praksi sušenje boja i lakova (osim kod fizikalnog sušenja) ne događa samo jednom metodom. I kod otapalnih i kod vodenih sustava, koji suše pri povišenoj temperaturi, fizikalno sušenje (isparavanje otapala) uvijek prethodi kemijskom [1, 10]. Sušenje odnosno stvrdnjavanje premaza, bilo ono fizikalno ili kemijsko, može se ubrzati korištenjem jednog od dva navedena načina:

- sušenje prijenosom toplog zraka (konvekcija),
- sušenje radijacijom (infracrveni (IC) valovi, UV valovi, mikrovalovi, električni snop itd.).

Glavna razlika je u načinu prijenosa topline, odnosno, kod sušenja premaza toplim zrakom, najprije se mora zagrijati zrak, a onda taj ugrijani zrak prenosi toplinu na premaz. Kod sušenja koje je ubrzano nekim od postupaka sušenja radijacijom, energija, u ovom slučaju toplina, direktno se prenosi od emitera radijacije do premaza. Povećanje temperature (toplinskom energijom) uzrokuje brže isparavanje otapala i ubrzava kemijske reakcije koje su potrebne da bi došlo do stvrdnjavanja premaza.

Glavna prednost konvekcijskog sušenja naspram sušenja radijacijom također je uzrokovana samom prirodom različitosti ova dva načina ubrzavanja sušenja. Naime, kako se premaz zagrijava samo na mjestu do kojega dopire emiter radijacije, nemoguće je doprijeti do mjesta koja nisu u radijusu emitera. S druge strane, sušenje cirkulacijom toplog zraka omogućuje sušenje i najkompleksnijih geometrija dijelova.

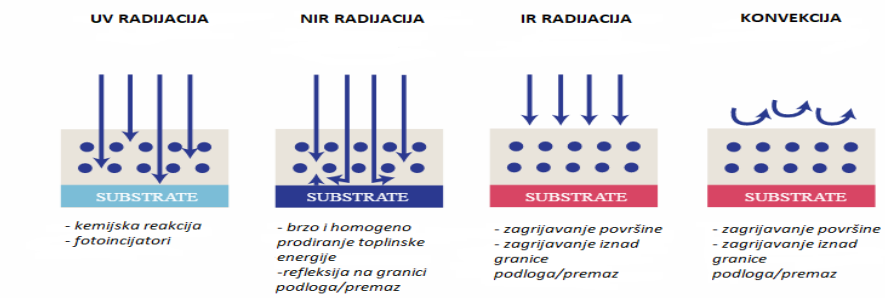
Na slici 10 prikazan je spektar elektromagnetskog zračenja.




*Slika 10 Spektar elektromagnetskog zračenja [18]*

Također, bitno je naglasiti da fizikalno sušenje (isparavanje otapala) ubrzavaju postupci konvekcije i grijanje tj. sušenje IC postupkom (iako u novije vrijeme ova vrsta sušenja ubrzava i kemijsko sušenje), dok kemijsko sušenje ubrzavaju postupci sušenja UV spektrom i neki ostali, sofisticiraniji postupci radijacijskog sušenja (ubrzana polimerizacija).

Neke od različitosti standardnih postupaka ubrzanog sušenja prikazane su na slici 11.



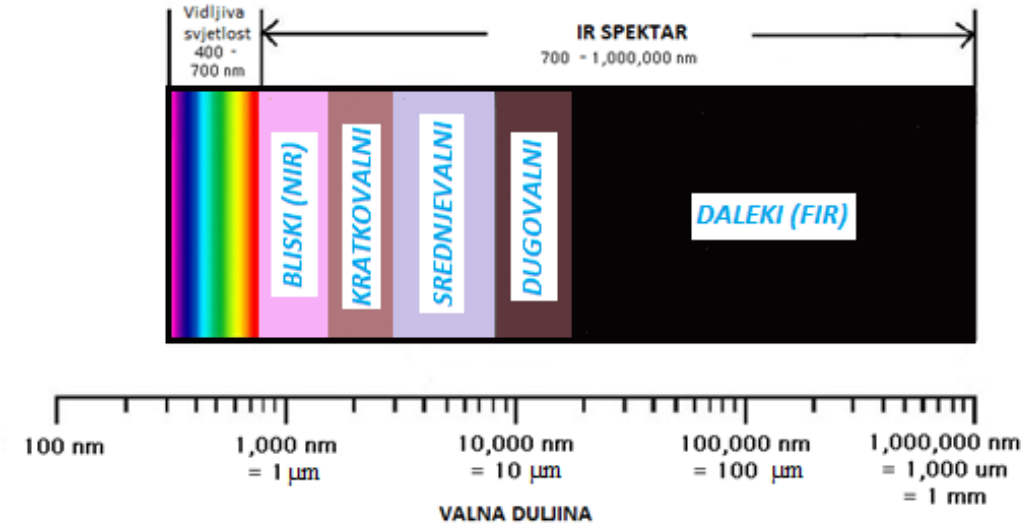

*Slika 11 Različiti postupci ubrzanog sušenja premaza [19]*

# 6. Infracrveno (IC) sušivi premazi

Infracrvena energija (IC, od eng. Infra red, IR) je vrsta radijacije, a spada između područja vidljive svjetlosti i mikrovalova u elektromagnetskom spektru. Kao i drugi oblici elektromagnetske energije, IC putuje u valovima i postoji poznata veza između valne duljine, frekvencije i razine energije, a to je sljedeće: kako se energija (u ovom slučaju toplina) povećava, tako valna duljina pada. Najčešće se IC emiteri kombiniraju s konvekcijskim sušenjem. IC emiteri mogu biti pogonjeni elektricitetom (ugljični i wolframovi emiteri) ili se temelje na zagrijavanju keramičkih ploča sagorijevanjem plina. Za razliku od konvekcije, koja prvo grije zrak kako bi prenijela energiju do dijela zaštićenog organskim premazom, IC energija može biti apsorbirana direktno na premaz, a naknadno može biti transmitirana odnosno prenesena i do podloge [20, 21]. Kada je oprema za IC sušenje ispravno podešena za upotrebu, i absorpcija (zagrijavanje premaza) i transmisija odnosno prijenos (u obliku radijacije) mogu postati primarne vrijednosti za postizanje ubrzanog sušenja. Upravo iz tog razloga, razni pigmenti koji se dodaju u organske premaze koje će biti ubrzano sušeni IC emiterima služe upravo da bi povećali apsorpciju i transmisiju. Kod sušenja premaza konvekcijom mnogo se energije troši kako bi se podigla i zadržala temperatura u „pečnici“, što donosi visoke proizvodne troškove. S druge strane, IC emiteri koriste energijske valove kako bi podigli temperaturu i gotovo odmah kreće sušenje. Za to je potrebno puno manje energije što posljedično umanjuje proizvodne troškove. Dodatna prednost IC sušenja izražava se u mogućnosti sušenja određenih dijelova premazima zaštićenih površina. Kako IC emiteri odašilju valove, moguće je sušiti samo određena mjesta. To može biti korisno kod reparacija oštećenih dijelova premaza, kada se želi ubrzati sušenje. S druge strane, IC sušenje je moguće primjeniti samo na nekim vrstama premaza. Razlog je tomu sposobnost prolaska IC valova kroz određeni tip premaza i refleksija od podloge. Ako premaz ima visok sjaj i time se od njegove površine reflektiraju IC valovi, tada IC valovi nisu u mogućnosti prodrijeti kroz premaz te samim time sušenje neće biti uspješno. Isto tako, neke podloge će apsorbirati IC valove, odnosno smanjiti refleksiju IC vala nazad kroz premaz, što može značajno smanjiti efektivnost IC sušenja [22, 23].

IC elektromagnetski spektar može se dijeliti na kratki (eng. short), srednji (eng. mid) i dugovalni (eng. long) spektar. Kod kratkih valnih duljina, intenzitet radijacije je visok i moguće je postići visoke temperature na površini bez zagrijavanja podloge.

Srednje valne brzine poznate su kao vrlo produktivne za ubrzavanje isparavanja otapala. Kratke valne duljine IC spektra se ne koriste za sušenje iz jednostavnog razloga prevelikog gubitka energije. U novije vrijeme postoji i još jedna dodatna podjela, koja dodaje još i bliski (eng. Near, NIR) IC te daleki (eng. Far, FIR) IC spektar elektromagnetskih valova. Danas se najčešće koriste emiteri NIR spektra. Podjela elektromagnetskog infracrvenog spektra prikazana je na slici 12 [20, 22, 24 - 26].




*Slika 12 Podjela IC spektra [24]*

IC radijacija može biti dobivena iz električnih ili plinskih „izvora“. U slučaju *električnog IC emitera*, wolframova vlakna uglavnom proizvode kratke valove (temperature površine 1500 – 2200 °C), a nikromova vlakna proizvode valove srednje valne dužine (od 450 do 650 °C). Vlakna se najčešće nalaze u kvarcnim cijevima. Svjetiljke i vlakna tvore IC emiter koji je najčešće združen i s nekom vrstom reflektora koji služi za fokusiranje energije. Također, i zidovi odnosno oplate komore za sušenje koriste se kao sekundarni reflektor. Reflektori mogu biti načinjeni od plemenitih metala kao što je zlato kako bi se postigla optimalna refleksija i čistoća IC zraka. *Plinski IC emiteri* koriste plamen da bi zagrijale keramički emiter koji stvara IC radijaciju. Postoje i sistemi koji rade bez plamena, tzv. „flameless systems“ koji katalitički oksidiraju gorivo. Plinski IC emiteri mogu emitirati valove srednje i duge valne dužine, a emisijski spektar je često širi nego kod IC emitera električnih izvedbi. Plinski IC emiteri obično se uparuju s grijalicama koje rade na principu plinske konvekcije da bi bilo moguće postići ubrzanu sušenje koje konvekcija sama ne može postići [20, 21].

Posebna vrsta plinskih IC emitera su plinski katalitički IC emiteri. Plinsko katalitičko IC sušenje je tehnologija bez plamena. Dolazi do egzotermnog kemijskog procesa (izgaranje) plina koji se pretvara u energiju, odnosno katalitičkim procesom postaje energija IC vala. Materijali od kojih se izrađuju katalizatori su najčešće platina i paladij [27].

Na primjeru plinskog katalitičkog IC emitera proizvođača Netek, dimenzija 60 x 60 cm, koji je korišten kod provođenja prvog dijela eksperimenta u ovom radu, objašnjen je nastanak infracrvenih valova koji zagrijavaju zaštićenu površinu.

Proizvođač tako navodi valnu duljinu od 3 – 10 µm, sušenje premaza iznutra prema van, smanjenje HOS-a sagorijevanjem (HOS, hlapivi organski spoj), nisku potrošnju energije te uštedu vremena između 70 i 80 % u usporedbi s konvencionalnim metodama sušenja. Također, njihov proizvod je u skladu s ATEX direktivom što znači da se uređaj može koristiti u potencijalno eksplozivnom okruženju [28].

Katalizator je električnom energijom nužno zagrijati na temperaturu nešto iznad 100 °C, nakon čega se u sistem IC emitera pušta plin. Nakon što se katalizator stabilizira, kreće IC zračenje. Količina zračenja se može kontrolirati količinom puštenog plina, koji se zagrijava i sagorijeva na temperaturama između 300 °C i 500 °C. Na slici 13 prikazan je plinski IC emiter koji je korišten pri provođenju eksperimentalnog dijela ovog rada u tvrtki Končar MK.



*Slika 13 Plinski IC emiter korišten za provedbu eksperimentalnog dijela rada sa ispitivanim uzorcima, Končar MK*

Primjer komore s električnim IC emiterima prikazan je na slici 14.



*Slika 14 Električni IC emiteri [29]*

Kao što je već navedeno, danas se dosta koriste NIR emiteri te zaštitni organski premazi minimalno modificirani za sušenje takvim emiterima, pa će u daljnjem pregledu literature uglavnom biti riječi upravo o tome, NIR emiterima i NIR zaštitnim premazima. Ovom vrstom ubrzanog sušenja mogu se sušiti otapalni zaštitni premazi (bez obzira dali je otapalo neko od standardnih ili je otapalo voda) te premazi s vrlo malim i nikakvim udjelom otapala (npr. praškasti premazi) [23]. Često se, uslijed loše formulacije premaza ili uslijed lošeg rukovanja emiterima, na osušenim premazima dešavaju greške. Energija NIR zračenja nije dovoljna da mijenja strukturu materijala. Srednje i kratkovalna IC radijacija godinama se koristila za ubrzavanje sušenja premaza. Iako sušenje takvim emiterima traje samo nekoliko minuta, i dalje je neusporedivo s NIR emiterima koje premaz suše u roku od nekoliko sekundi. Većina materijala koja se koristi u formulacijama standardnih premaza je polu-propusna za NIR spektar radijacije. To dopušta zrakama da prolaze kroz premaz i dolaze do podloge. Mnoge metalne podloge reflektiraju NIR zračenje te preusmjeravaju energiju u zaštitni sloj premaza. Nadalje, mnogi organski materijali pokazuju izrazito veliku apsorpciju u kratkovalnom i srednjevalnom IC zračenju, ali ne i u NIR zračenju.

Iako se mnogi inženjeri slažu da NIR emiteri puno brže suše premaz nego konvekcijske grijalice, mehanizmi stvrdnjavanja premaza i ključni parametri za stabilno sušenje i stvrdnjavanje i dalje su kontroverzni i nedovoljno istraženi.

Za bolje razumijevanje mehanizma stvrdnjavanja i energijskih okolnosti u uvjetima visoke radijacije, ključno je poznavanje uloge granice između premaza i podloge, te utjecaja optičkih svojstava premaza na utjecaj temperature. NIR apsorpcija u premazu jako ovisi o izboru anorganskih ili/i organskih pigmenata. Svjetlije nijanse pigmenata apsorbiraju malu količinu IC radijacije. Neka istraživanja su pokazala da se dodatkom NIR apsorbera, kao što su $TiO_2$ i ugljen u originalnu formulaciju premaza, povećava apsorpcija svjetla, a samim time, premaz se suši brže. U istraživanju se nije raspravljalo o tome kako apsorbcija utječe na finalna, zaštitna svojstva premaza, na hrapavost, pore i površinsku adheziju. Čak štoviše, dokazano je da apsorpcija svjetla uzrokovana dodatkom određenih pigmenata uzrokuje lokalna oštećenja na površini premaza. U tom slučaju, kod prevelike apsorpcije svjetlosti, procesi polimerizacije i formacije filma događaju se brže od isparavanja otapala. Boja (pigmentacija) premaza uvelike ovisi o apsorpciji svjetlosti, a samim time i o brzini sušenja. Optička svojstva različitih boja premaza prikazana su na slici 15 [22, 30, 31].

| Optička svojstva (%) | Crna | Smeđa | Zelena | Crvena | Siva | Bijela |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Refleksija | 4.7 | 43.6 | 40.9 | 54.2 | 52.6 | 68.3 |
| Transmisija | 0.15 | 6.9 | 47.3 | 9.2 | 5.3 | 0.3 |
| Absorpcija | 95.4 | 53.1 | 33.8 | 41.7 | 45.1 | 31.8 |
| Refleksija na površinskom sloju | 4.7 | 43.6 | 40.9 | 54.2 | 52.6 | 68.3 |
| Radijacija u sloj premaza | 95.3 | 56.4 | 59.1 | 45.8 | 47.4 | 31.7 |
| Absorpcija unutar premaza | 95.2 | 52.5 | 31.1 | 41.6 | 44.9 | 31.6 |
| Transmisija kroz premaz | 0.1 | 3.9 | 28.0 | 4.2 | 2.5 | 0.1 |
| Absorpcija u podlogu | 0.0005 | 0.0237 | 0.2875 | 0.0325 | 0.0180 | 0.0011 |

*Slika 15 Optička svojstva [31]*

Primjena ove vrste ubrzanog sušenja (sušenje IC emiterima, sušenje NIR emiterima) te premaza koji se modificiraju baš za tu vrstu sušenja u zadnje vrijeme raširila se u skoro sve grane industrije. Velika je upotreba ovih postupaka u grafičkoj i tiskarskoj industriji.

U strojarskoj industriji ove tehnologije i dalje su ograničene uglavnom na postupke sušenja dijelova ravnih, pločastih geometrija, zbog gore navedenih nedostataka. Primjenjuju se kod sušenja plastičnih dijelova te kod sušenja mjesta zaštićenih premazima koji su bili reparirani. Tako IC i NIR emiteri nalaze primjenu u proizvodnji limenih traka namotanih u rolu, koje se zaštićuju tzv. „coil coating“ organskim premazom, a premaz se suši IC ili NIR tehnologijom, prikazano na slici 16 [23].



*Slika 16 IC sušenje "coil coatinga" [32]*

Ne smije se zanemariti primjena IC emitera u autoindustriji, gdje se emiteri ovog tipa koriste za sušenje organskih premaza raznih dijelova karoserije, felgi, tankova za gorivo, branika, ali i sitnijih dijelova.

Neke od primjena IC emitera u autoindustriji vidiljive su na slikama 17, 18 i 19.



*Slika 17 IC sušenje limova na automobilu [33]*



*Slika 18 IC sušenje vrata automobila [34]*



*Slika 19 IC sušenje automobila [35]*

# 7. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) spada u metode elektrokemijskih korozijskih ispitivanja izmjeničnom (AC) strujom. U elektrokemijskim tehnikama s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava, što je slučaj pri uporabi elektrokemijskih polarizacijskih tehnika koje se temelje na istosmjernoj (DC) struji. Iz tog razloga, AC metodama, u ovom slučaju EIS metodi daje se prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza [1]. EIS se uspješno koristi za ocjenu zaštitnih svojstava različitih premaza u elektrolitičkim otopinama. Metode elektrokemijskih korozijskih ispitavanja s izmjeničnom strujom često se koriste kod organskih premaza koji su u doticaju s agresivnim tekućim medijem zbog toga što izmjereni kapacitet premaza raste s vremenom zbog prodiranja tekućine. Jedno-frekvencijska metoda ispitivanja izmjeničnom strujom može ponuditi samo ograničene informacije o mehanizmu uništavanja premaza zbog toga što su pravi otpor premaza i kapacitet ovisni o frekvenciji. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je metoda u kojoj je impedancija nekog elektrokemijskog sustava promatrana kao funkcija frekvencije primijenjenog vala izmjenične struje [36].

Osnovni principi ove tehnike elektrokemijskog ispitivanja počivaju na odašiljanju izmjeničnog signala male amplitude (5 do 20 mV) te širokog opsega frekvencija (1 mHz do 1 MHz) do elektrode (ispitni uzorak) koja je uronjena u elektrolit (agresivni korozivni medij) [1].

Impedancija je mjera mogućnosti električnog kruga da pruži otpor struji.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija primjenjuje se u frekvencijskom području i temeljena je na zamisli da se sustav može promatrati kao kombinacija dijelova električnog kruga (otpor, kapacitet, indukcija). Kada se odgovarajuća izmjenična struja pusti kroz odabrane dijelove modela strujnog kruga, rezultirajuća struja dobivena je pomoću Ohmovog zakona [37]:

$$R = E/ I. \quad (1)$$

R je otpor, E je potencijal, a I je jakost struje. Kod istosmjernih struja nema pomaka frekvencije i frenkvencija je jednaka nuli, dok je kod izmjenične struje frekvencija različita od nule, pa vrijedi:

$$Z = E/ I. \quad (2)$$

U ovom slučaju impedancija Z zamjenjuje otpor R.

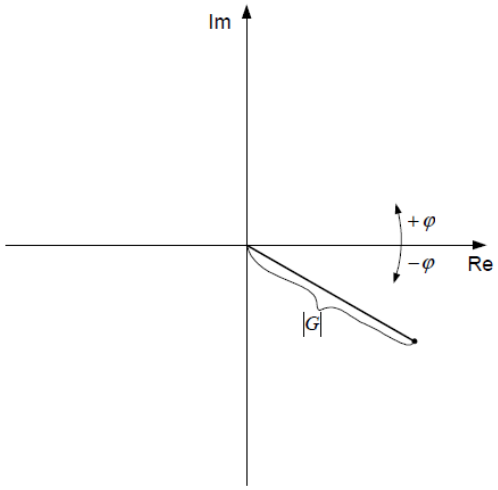
Promatrana primijenjena početna pobuda i odgovarajući odziv sustava (elektrode) uspoređuje se tako da se mjere fazni pomaci i amplitude strujnih i naponskih komponenti. Kada je ustaljeni sustav pertumbiran tj. pobuđen (valom izmjenične struje), on postaje novi ustaljeni sustav.

Početna pobuda je potencijal (ΔE), sinusni signal, a odziv je struja (ΔI), također sinusni signal, ali s različitom fazom (φ) od početnog signala.

Pobudna funkcija je oblika x= X(sinωt), dok je odziv oblika y= Y(sinωt+φ). X i Y su amplitude, dok je φ fazni pomak. Ovaj prikaz pobudne i odzivne funkcije je transformiran iz vremenskog u frekvencijsko područje. Pobuda i odziv transformiraju se iz funkcija vremena u funkciju frekvencije pomoću Laplacove transformacije.

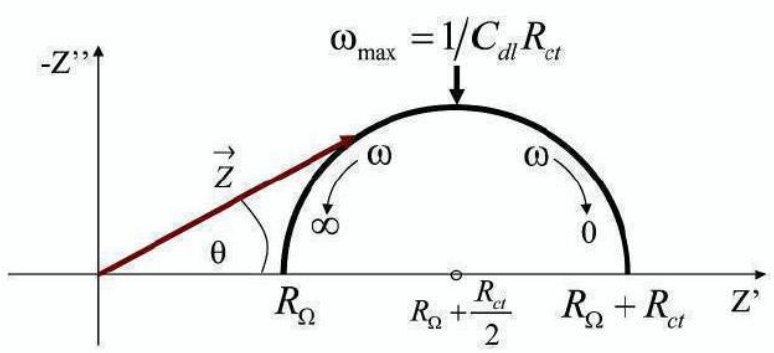
Promjene amplitude i faznog pomaka najbolje se analiziraju kada je taj pomak moguće promatrati grafički. Grafički prikaz frekvencijskog odziva moguće je pratiti u Nyquistovom i Bodeovom dijagramu [37-40].

Nyquistov dijagram je polarni dijagram u Gaussovoj ravnini. Udaljenost polarne krivulje od ishodišta Gaussove ravnine predstavlja amplitudu sinusne prijenosne funkcije, dok je njen fazni pomak predstavljen otklonom od pozitivne realne osi. Nyquistov dijagram prikazan je na slici 20 [41, 42].




*Slika 20 Amplituda i fazni pomak u Nyquistovom dijagramu [41]*

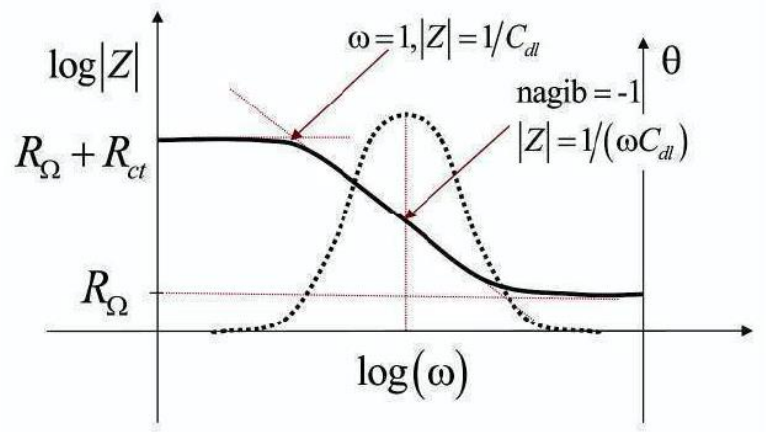
Kada govorimo o impendanciji koja je bitna za korozijska ispitivanja, tada Nyquistov prikaz impedancijskog spektra prikazuje ovisnost imaginarne komponente impedancije Z'' u odnosu prema realnoj komponenti *Z*' za svaku pobudnu frekvenciju. Na slici 21 je prikazan Nyquistov dijagram koji se za jednostavni elektrokemijski sustav sastoji od jedne kapacitivne petlje u obliku polukruga. Na najvišim frekvencijama (ω teži u ∞), gdje kapacitivna petlja sječe os *Z*', impedancija je uvjetovana omskim otporom, tj. otporom elektrolita $R_{el}$, dok se na nižim frekvencijama (ω teži u 0) nalaze ukupno otpor elektrolita i otpor prijenosu naboja ($R_{el}$ + $R_{ct}$). Vrijednost otpora prijenosu naboja jednaka je polumjeru polukruga [39, 40]. Na slici 21 prikazan je Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav.




*Slika 21 Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [1]*

Bodeovi dijagrami sastoje se od amplitudno-frekvencijskog i fazno-frekvencijskog dijagrama koji se crtaju jedan ispod drugog. Tradicionalni naziv Bodeovih dijagrama su frekvencijske karakteristike, pa se dva dijagrama i nazivaju amplitudno-frekvencijska karakteristika (AFK), te fazno-frekvencijska karakteristika (FFK). Na ordinati gornjeg dijagrama (AFK) prikazuje se amplituda u logaritamskom mjerilu. Na ordinati donjeg dijagrama (FFK) prikazuje se fazni pomak, ili kraće faza, u linearnom mjerilu. Na apscisi oba dijagrama kružna frekvencija je prikazana u logaritamskom mjerilu [41, 42].

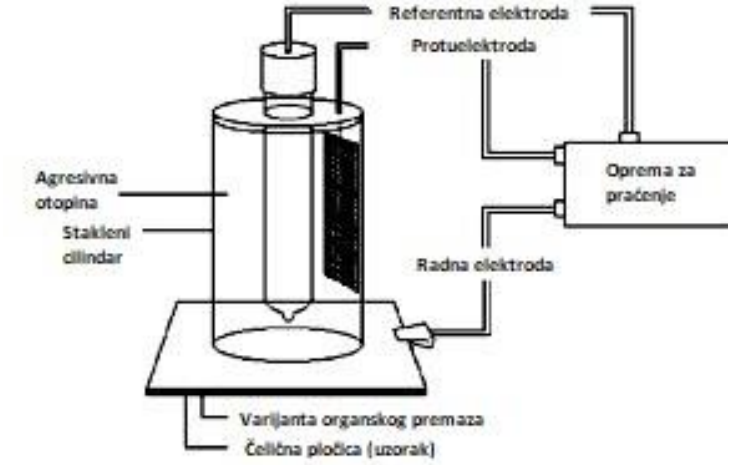
Bodeov dijagram (slika 22) prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije log |Z| i faznoga kuta φ, o logaritmu frekvencije log (ω). Pri najvišim frekvencijama omski otpor je dominantna komponenta impedancije i log $R_{el}$ može se očitati iz viših frekvencijskih raspona. Pri nižim frekvencijama dominira otpor prijenosu naboja koji se može očitati iz nižega frekvencijskog nivoa kao log ($R_{el}$ + $R_{ct}$), dok pri srednjim frekvencijama krivulja ima oblik pravca s nagibom -1. Ekstrapolacija pravca log |Z| u slučaju kad je ω = 1, odnosno log (ω) teži u 0, daje vrijednost kapaciteta dvosloja $C_{dl}$, iz odnosa: |Z|= 1/ $C_{dl}$ [1, 39, 40].




*Slika 22 Bodeov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav [1]*

Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od 3 elektrode : radne (ispitivani metal/uzorak), referentne ($Hg_2/Hg_2Cl_2$, Ag/AgCl, Cu/Cu$SO_4$ ili dr.) i pomoćne elektrode (grafit ili platina). Elektrode se spajaju na potenciostat ili galvanostat.

Radna elektroda je ispitni uzorak, najčešće pripremljen u obliku valjka promjera 16 mm što odgovara veličini držača radne elektrode. Elektrolitu je izložena površina od 1 $cm^2$ [1]. U nekim izvedbama, elektrokemijska ćelija može izgledati kao na slici 23.




*Slika 23 Elektrokemijska ćelija [43]*

Referentna elektroda je elektroda poznatog potencijala koja ne sudjeluje u strujnom krugu već se pomoću nje samo mjeri potencijal radne elektrode. U laboratorijskim se uvjetima uglavnom primjenjuje zasićena kalomel elektroda, ZKE, standardnoga elektrodnog potencijala +0,242 V s obzirom na vodikovu elektrodu. Nije direktno uronjena u ispitni elektrolit, već se pomoću Lugginova mosta približava radnoj elektrodi.

Pomoćna elektroda ili protuelektroda je vodič koji zatvara strujni krug. Izrađuje se od korozijski postojanog materijala koji mora biti dobre vodljivosti. U strujnom krugu nalaze se dvije protuelektrode najčešće od grafita između kojih je simetrično postavljena radna elektroda [1].

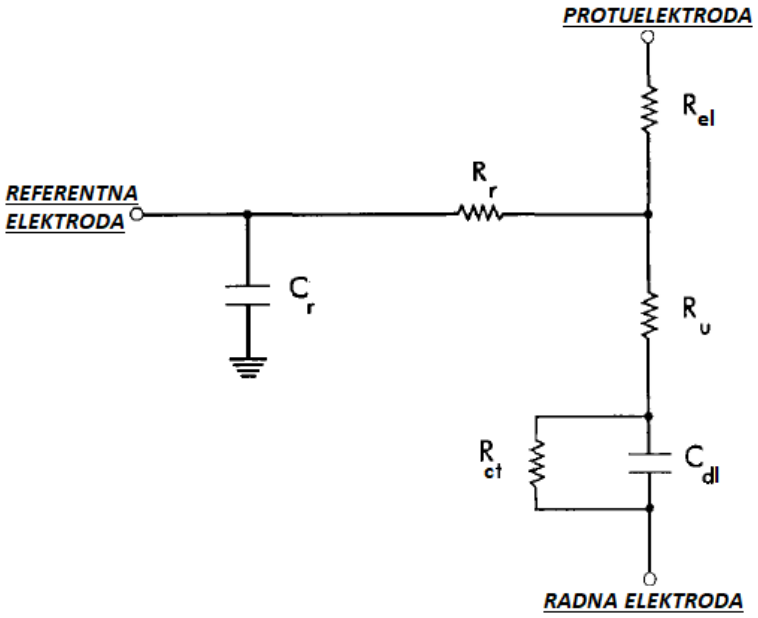
Modeli (ekvivalentni električni krugovi) pomažu objasniti rezultate elektrokemijske impedancijske spektroskopije uz pomoć kombinacije otpora, kapaciteta i ostalih elemenata kao što su CPE elementi (eng. Constant phase elements, konstantni fazni elementi) koji opisuju ponašanje duplog sloja ili Warburgovi elementi koji simuliraju proces difuzije. Umjesto kapaciteta, često se uzimaju konstantni fazni elementi (CPE) ili (Q). CPE se može opisati kao nesavršeni kapacitet. Korištenje CPE često bolje odgovara modelima. Glavni problem koji se javlja kod korištenja ekvivalentnih električnih krugova je odluka o tome koji specifičan krug, usprkos nebrojenim mogućnostima izbora, treba izabrati [36].

Model mora ispunjavati dva uvjeta [38]:

- svi elementi predloženog ili izabranog kruga moraju imati jasno fizičko značenje. Moraju biti povezani s fizičkim svojstvima sustava koji može ostvariti tu vrstu električne reakcije,
- ekvivalentni električni krug mora stvoriti spektar koji se, s odgovarajućim vrijednostima elemenata kruga, vrlo malo razlikuje od eksperimentalnih rezultata, te isto tako, ekvivalentni električni krug mora biti što je moguće jednostavniji .

Ako uvjet dva nije zadovoljen, tada model nije u skladu s eksperimentalnim rezultatima, odnosno model nije dobar. Ako uvjet jedan nije zadovoljen, model nije povezan s realnim stanjem [38].

Prije nego se počnu detaljnije opisivati ekvivalentni električni krugovi te sami dijelovi kruga, na slici 24 prikazan je model ekvivalentnog električnog kruga za elektrokemijsku ćeliju.




*Slika 24 Ekvivalentni električni krug elektrokemijske ćelije [36]*

Ekvivalenti krug elektrokemijske ćelije sastoji se od radne, pomoćne (ili protuelektrode) i referentne elektrode. $R_{el}$ je otpor elektrolita, $R_u$ je neizjednačeni otpor, $R_{ct}$ je otpor prijenosu naboja (polarizacijski otpor), $R_r$ je otpor referentne elektrode, $C_{dl}$ je kapacitet dvostrukog sloja i $C_r$ je „parazitski“ gubitak uzemljenja [36].

Dijelovi ekvivalentnih električnih krugova [36, 38, 39]:

Otpor elektrolita ($R_{el}$)

Otpor između radne i referentne elektrode. Kod ispitivanja organskih premaza, elektrolit je vrlo vodljiv, tako da je otpor elektrolita najčešće vrlo nizak i često se zanemaruje.

Polarizacijski otpor ili otpor prijenosu naboja ($R_{ct}$)

Brzina korozije metalne površine ispod premaza opisana je polarizacijskim otporom. Za metal koji nije zaštićen premazom, brzina korozije može biti određena iz polarizacijskog otpora. Polarizacijski otpor je obrnuto proporcionalan brzini korozije.

Kapacitet dvosloja ($C_{dl}$)

Premaz nije jedina strukturalna jedinica ekvivalentnog kruga koja stvara kapacitet. Postoji naboj na radnoj elektrodi i naboj elektrolita koji su odijeljeni granicom metal-elektrolit. Kako je ova granica poznata kao dvosloj, kapacitet se naziva kapacitet dvosloja. Kapacitet dvosloja je uvijek puno veći od kapaciteta sloja.

Kapacitet sloja ($C_{sloja}$)

Može se definirati kao kapacitet neoštećenog premaza. Kapacitet sloja (ili kapacitet premaza) je važan parametar za mjerenje tokom degradacije premaza. Iz razloga što je većina premaza nanesena u relativno debelom sloju, kapacitet sloja teži biti prilično nizak, u rasponu od 1nF/$cm^2$.

Otpor pora ($R_{pora}$)

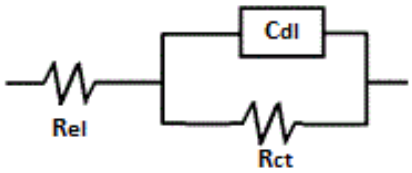
Otpor u ionski vodljivim područjima nastalim u premazu nakon izlaganja elektrolitu. Parametar koji je obrnuto proporcionalan veličini pora (greške u filmu premaza). Porastom količine unosa vode u premaz kapacitet sloja raste, a otpor pora pada. Naziva se i otpor premaza.

Warburgova difuzija (W)

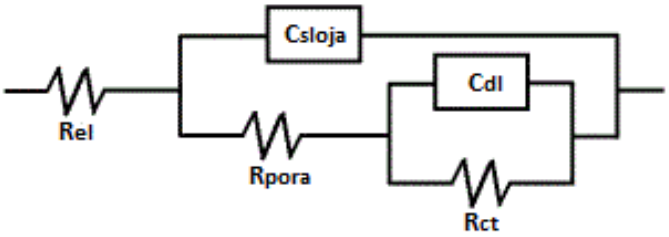
Difuzija može stvoriti impedanciju poznatu kao Warburgova difuzija. Ova impedancija ovisi o frekvenciji odziva. Na visokim frekvencijama, Warburgova impedancija je mala zbog toga što se difuzijski reaktanti „ne miču“ previše. Na niskim frekvencijama reaktanti moraju difuzirati više, te tako povećavaju Warburgovu impedanciju.

Na Nyquistovom dijagramu, beskonačna Warburgova impedancija izgleda kao dijagonalna linija s nagibom 0,5 dok na Bodeovom dijagramu Warburgova impedancija ima fazni kut od 45°.

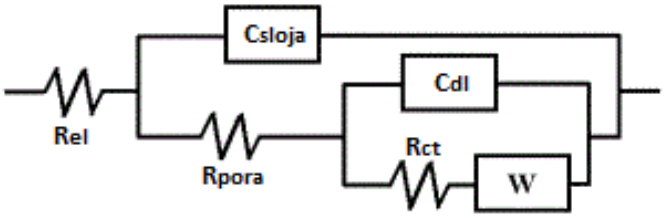
Najčešće korišteni ekvivalentni električni krugovi su Randlesov krug, krug za opisivanje poroznog premaza te krug za opisivanje poroznog premaza s Warburgovim elementom difuzije. Randlesov električni krug se koristi za opisivanje jednostavne elektrokemijske ćelije metala u elektrolitu. Također, koristi se za opisivanje zaštitnih svojstava premaza koji čvrsto prianja na površinu prije početka korozije.
Nakon nekog vremena izlaganja uzorka (radne elektrode) agresivnom mediju (elektrolitu), elektrolit prodire u premaz i tvori novi dvosloj ispod premaza. Tada se za opisivanje zaštitnih svojstava premaza koristi ekvivalentni električni krug za porozni premaz.
Na slici 25 dan je prikaz najčešće korištenih ekvivalentnih električnih krugova.




Randlesov ekvivalentni električni krug



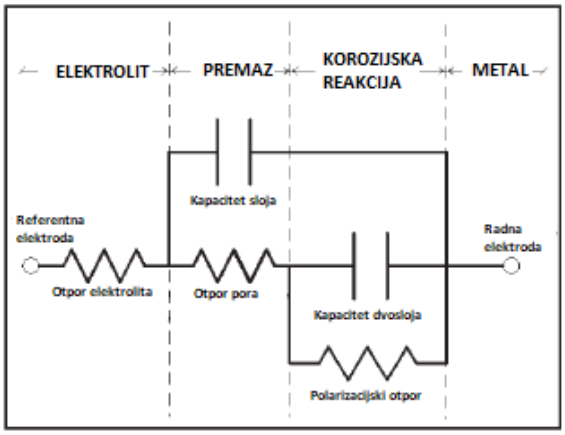

Ekvivalentni krug za opisivanje poroznog premaza




Ekvivalentni krug za opisivanje poroznog premaza s Warburgovim elementom difuzije

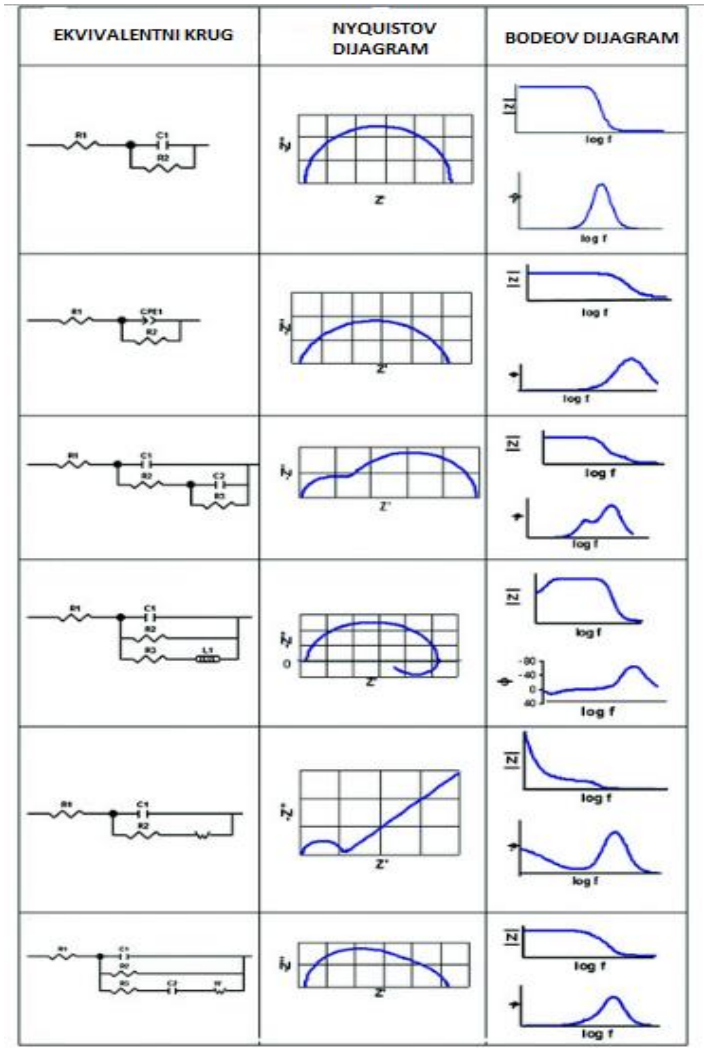
*Slika 25 Najčešće korišteni ekvivalentni električni krugovi*

Detaljniji prikaz ekvivalentnog kruga za porozne premaze prikazan je na slici 26 u nastavku.




*Slika 26 Ekvivalentni električni krug za porozni premaz [39]*

Na slici 27 prikazani su najčešće korišteni ekvivalenti električni krugovi, te njihovi grafički prikazi u Nyquistovom i Bodeovom dijagramu.




*Slika 27 Najčešće korišteni ekvivalentni električni krugovi i njihov prikaz u Nyquistovom i Bodeovom dijagramu [44]*

# 8. Eksperimentalni dio

Cilj ispitivanja bio je utvrditi razlike u fizikalnim i kemijskim svojstvima premaza sušenim na sobnoj temperaturi i premazima sušenim infracrvenim (IC) emiterom na različitim udaljenostima od istog. Također, praćena je i opisana promjena vremena sušenja. Premazi su naneseni i sušeni u tvrtki KONČAR - Metalne konstrukcije. Sva ispitivanja provedena su u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

Korišteni su premazi na bazi otapala tvrtke Hempel, i to redom:

- kategorija A : Hempadur AvantGuard 750,
  dvokomponentni cink-epoksi temelj kod kojega dolazi do aktivacije cinka (Prilog),
- kategorija B: Hempadur Mastic 4588W,
  dvokomponentan epoksi premaz sa visokim sadržajem suhe tvari koji je formuliran za nanošenje u debelom sloju, stvara otporan i izdržljiv premaz i svojstveno mu je dobro kvašenje podloge te otvrdnjava na niskim temperaturama (Prilog),
- kategorija C : Hempathane HS 55610, dvokomponentan poliuretanski završni premaz kojemu je svojstveno dobro zadržavanje sjaja i nijanse, sadrži cink-fosfate te se preporuča kao završni premaz za nanošenje u debelom sloju na konstrukcijskom čeliku u korozivnim uvjetima (Prilog).

Uzorci iz kategorije A sušeni su IC emiterom na udaljenosti od 40 cm, dok su uzorci iz kategorije B i C sušeni IC emiterom na udaljenostima od 40, 60, 80 i 100 cm. Sve skupine uzoraka imale su i referentne uzorke, odnosno uzorke sušene na sobnoj temperaturi radi mogućnosti usporedbe dviju vrsta sušenja.
Ukupan broj uzoraka je 33, podijeljenih:

- kategorija A: 3 uzorka sušena IC emiterom, 3 referentna uzorka,
- kategorija B i C: 24 uzorka sušena IC emiterom (12 uzoraka tehnikom „mokro na mokro“, 12 uzoraka tehnikom IC+IC) te 3 referentna uzorka.

U eksperimentalnom dijelu rada provedeno je:

- određivanje stupnja čistoće površine (ISO 8501-1),
- određivanje hrapavosti površine (ISO 8503-1),
- test prašine (ISO 8502-3),
- Bresle test (ISO 8502-9),
- ispitivanje debljine suhog filma premaza (ISO 2808),
- ispitivanje otpornosti prema koroziji u slanoj komori te ispitivanje korozije oko ureza (ISO 9227, ISO 12944-6),
- ispitivanje otpornosti prema koroziji u vlažnoj komori (ISO 6270-2),
- ispitivanje prionjivosti premaza (ISO 4624),
- ispitivanje sjaja premaza (ISO 2813),
- određivanje vremena sušenja premaza,
- ispitivanje otpora premaza elektromagnetskom impedancijskom spektroskopijom te
- ispitivanje poroznosti premaza metalografskom metodom.

## 8.1 Mikroklimatski uvjeti

Prije nanošenja premaza na uzorke, ispitani su klimatski uvjeti. Podatci dobiveni mjerenjem su: RH (relativna vlažnost, eng. relative humidity)= 50%, temperatura atmosfere $T_a$= 24°C , temperatura podloge $T_p$= 23°C te temperatura rosišta $T_r$= 14,4°C. Mjerenje je provedeno uređajem Elcometer 319 prikazanom na slici 28.




*Slika 28 Elcometer 319*

## 8.2 Priprema površine

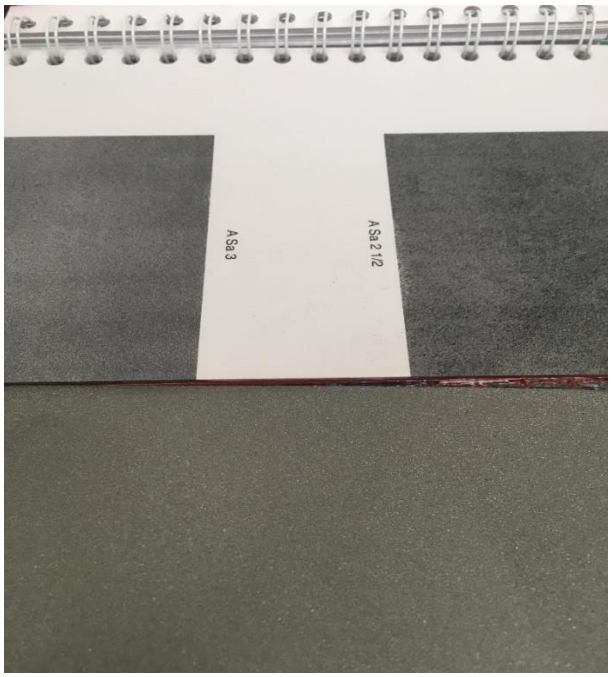
Podloga je opći konstrukcijski čelik debljine 8 mm. Uzorci su izrezani na dimenziju 15 cm x 10 cm te pjeskareni u kabini za pjeskarenje. Pjeskarenje u tvrtki Končar MK prikazano je na slici 29.



*Slika 29 Kabina za pjeskarenje te uzorak za pjeskarenje, Končar MK*

## 8.3 Određivanje čistoće površine

Vizualnim uspoređivanjem pripremljene površine i fotografijom iz standarda HRN EN ISO 8501-1:1998 utvrđeno je da pripremljena površina odgovara stupnju čistoće Sa 3, prikazano na slici 30.




*Slika 30 Usporedba pripremljene površine s fotografijom iz standarda ISO 8501-1*

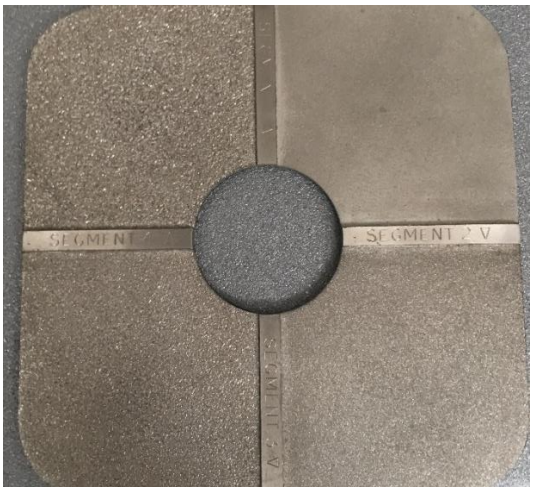
## 8.4 Određivanje hrapavosti površine

Hrapavost pripremljene površine ispitana je prema normi HRN EN ISO 8503-1:1998. Ispitivanje se provodi usporedbom pripremljene površine i komparatora hrapavosti (prikazan na slici 31).




*Slika 31 Komparator hrapavosti*

Komparator je podijeljen u 3 područja, fina površina (uključuje segment 1 i 2), srednje hrapava površina (uključuje segment 2 i 3) i jako hrapava površina (uključuje segment 3 i 4).
Usporedbom, zaključeno je da uzorci spadaju u srednju hrapavu površinu.
Postupak uspoređivanja pripremljene površine s komparatorom hrapavosti prikazan je na slici 32.




*Slika 32 Usporedba pjeskarene površine s komparatorom hrapavosti prema 8503-1*

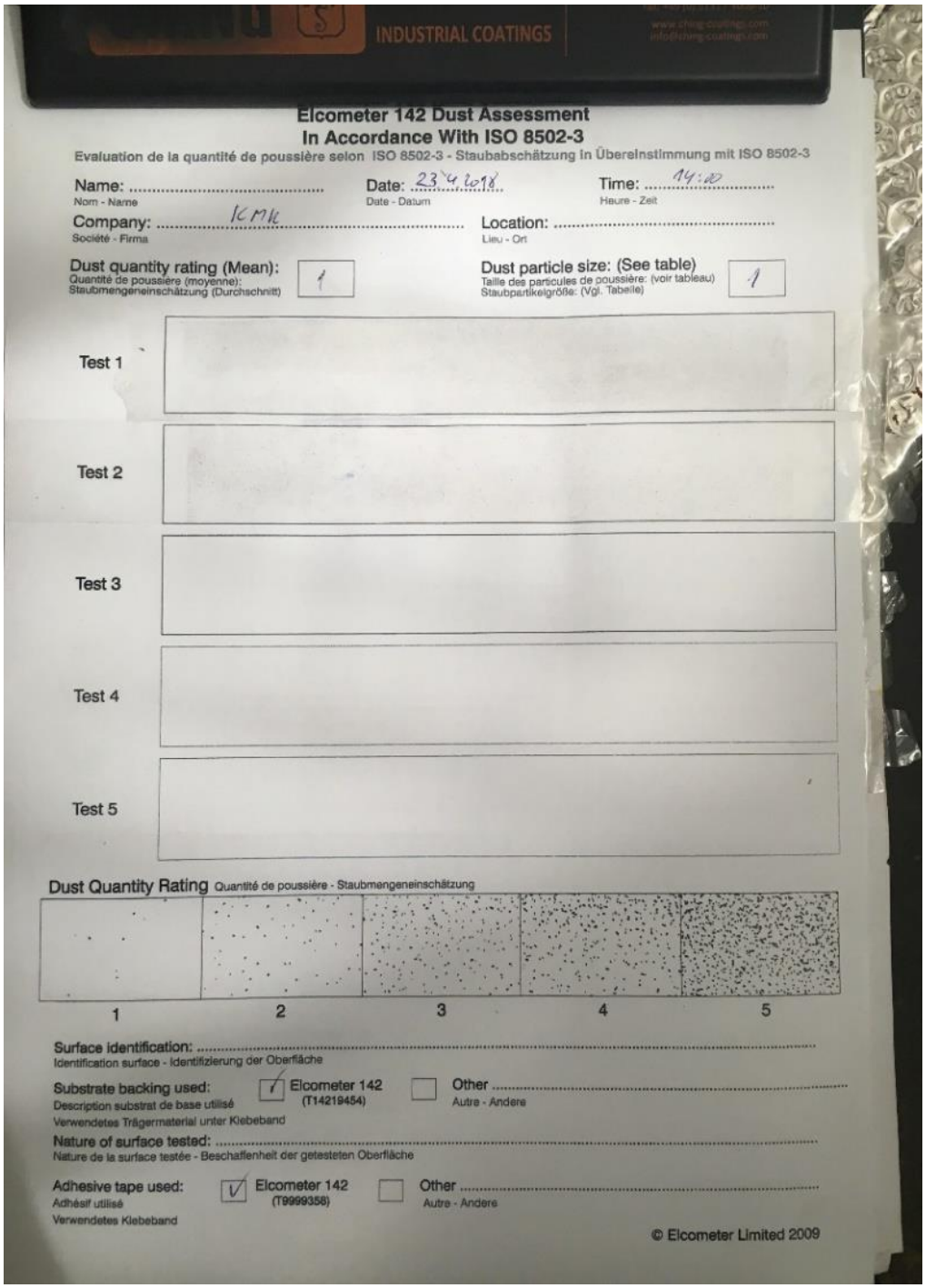
## 8.5 Test prašine

Čistoća pripremljene površine ispitana je prema normi HRN EN ISO 8502-3. Metoda se provodi tako da se na površinu lijepi ljepljiva traka (slika 33) te se odlijepi i ponovo zalijepi na bijeli normirani etalon.




*Slika 33 Ljepljiva traka*

Nakon toga, usporedbenom metodom zaključujemo o zaprašenosti površine (slika 34).



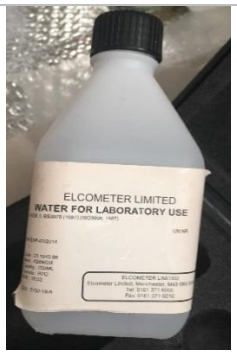

*Slika 34 Zaprašenost površine*

Određena je količina prašine kategorije 1, te veličina čestica prašine kategorije 1.

## 8.6 Bresle test

Prema normi HRN EN ISO 8502-9 provjerava se kontaminiranost površine solima. Ispitivanje se sastoji od lijepljenja Bresle-ovih jastučića na pripremljenu površinu, punjenja umetaka destiliranom vodom (volumena 3 ml) koja ima provodljivost 2 µS/cm, miješanja te na kraju izvlačenja kontaminirane destilirane vode i ponovnog mjerenja njezine provodljivosti. Postupak je prikazan na slikama u tablici 3.

*Tablica 3 Postupak provođenja Bresle testa*

| | |
|---|---|
|  |  |
| 1. Jastučići za provođenje Bresle testa | 2. Destilirana voda |
|  |  |
| 3. Početna vrijednost provodljivosti destilirane vode | 4. Miješanje destilirane vode u jastučiću |
|  |  |
| 5. Izvlačenje kontaminirane destilirane vode | 6. Konačna vrijednost provodljivosti |

Od 25 µS/cm oduzme se početnih 2 µS/cm, te dobivamo vrijednost 23 µS/cm. Prema uputi proizvođača premaza Hempel, dozvoljena vrijednost vodljivosti za konstrukciju koja je izložena atmosferskim uvjetima iznosi 80 µS/cm.

## 8.7 Nanošenje premaza

Svi premazi korišteni u ovom eksperimentalnom radu su dvokomponentni (2K). Prije nanošenja premaza bilo je potrebno zamiješati dvije komponente, bazu i otvrdnjivač. Premaz se priprema prema tehničkoj uputi za određeni premaz.

Na slikama u nastavku (slike 35 i 36) je prikazano nanošenje premaza kao i mjerenje debljine mokrog filma premaza češljem prema normi ISO 2808.



*Slika 35 Nanošenje premaza na uzorke zračnim prskanjem*



*Slika 36 Mjerenje debljine mokrog filma*

## 8.8 Mjerenje debljine suhog filma

Mjerenje debljine suhog filma (DSF) provedeno je uređajem Elcometer 456 (prikazano na slici 37 u nastavku) prema normi ISO 2808. Ovaj uređaj funkcionira na principu magnetske indukcije, te spada u nerazorne metode ispitivanja.




*Slika 37 Mjerenje debljine suhog filma premaza uređajem Elcometer 456*

U tablicama 4 i 5 prikazani su rezultati mjerenja vrijednosti debljine suhog filma kod uzoraka ispitivanima u slanoj i vlažnoj komori.

*Tablica 4 Debljina suhog filma, µm, slana komora*

| DSF, µm | Uzorci: | Minimum | Maximum | Σ, standardna devijacija | Srednja vrijednost, µm |
|---|---|---|---|---|---|
| Sustav, IC, 40 cm | 3 | 270 | 324 | 15,7 | 295 |
| Sustav, sobna temp. | 6 | 237 | 285 | 15,8 | 255,9 |
| Mastic, sobna temp. | 15 | 200 | 286 | 22,9 | 251,6 |
| IC+IC Mastic, 40 cm | 21 | 278 | 311 | 11,6 | 290,6 |
| IC+IC Mastic, 60 cm | 24 | 296 | 346 | 14,8 | 327,5 |
| IC+IR Mastic, 80 cm | 27 | 274 | 310 | 12,1 | 295,8 |
| IR+IC Mastic, 100 cm | 30 | 247 | 323 | 28 | 282,1 |
| Mokro na mokro, Mastic, 40 cm | 45 | 293 | 357 | 25,3 | 330,9 |
| Mokro na mokro, Mastic, 60 cm | 48 | 307 | 395 | 32 | 356,3 |
| Mokro na mokro, Mastic, 80 cm | 51 | 347 | 514 | 47 | 384,8 |
| Mokro na mokro, Mastic, 100 cm | 54 | 325 | 403 | 26,9 | 369,8 |

*Tablica 5 Debljina suhog filma, µm, vlažna komora*

| DSF, µm | Uzorci: | Minimum | Maximum | Σ, standardna devijacija | Srednja vrijednost, µm |
|---|---|---|---|---|---|
| Sustav, IC, 40 cm | 2 | 273 | 340 | 23 | 303,6 |
| Sustav, sobna temp. | 5 | 239 | 343 | 32,9 | 280,1 |
| Mastic, sobna temp. | 14 | 240 | 287 | 14,4 | 266,6 |
| IR+IC Mastic, 40 cm | 20 | 250 | 344 | 29,3 | 301,6 |
| IC+IC Mastic, 60 cm | 23 | 282 | 318 | 12,7 | 298 |
| IC+IC Mastic, 80 cm | 26 | 274 | 326 | 19,3 | 299,3 |
| IC+IC Mastic, 100 cm | 29 | 270 | 330 | 22,5 | 293,7 |
| Mokro na mokro, Mastic, 40 cm | 44 | 285 | 392 | 37,9 | 356,2 |
| Mokro na mokro, Mastic, 60 cm | 47 | 290 | 373 | 27,5 | 337,3 |
| Mokro na mokro, Mastic, 80 cm | 50 | 298 | 363 | 18,7 | 333,1 |
| Mokro na mokro, Mastic, 100 cm | 53 | 284 | 332 | 15,4 | 309,7 |

U tablici 6 prikazani su rezultati ispitivanja vrijednosti debljine suhog filma premaza kod uzoraka koji nisu bili izloženi agresivnom djelovanju slane i vlažne komore.

*Tablica 6 Debljina suhog filma, µm, etaloni*

| DSF, µm | Uzorci: | Minimum | Maximum | Σ, standardna devijacija | Srednja vrijednost, µm |
|---|---|---|---|---|---|
| Sustav, IC, 40 cm | 1 | 270 | 326 | 17,5 | 300,5 |
| Sustav, sobna temp. | 4 | 186 | 290 | 34,3 | 250,4 |
| Mastic, sobna temp. | 13 | 159 | 253 | 28,1 | 215,2 |
| IC+IC Mastic, 40 cm | 19 | 240 | 340 | 28,9 | 302 |
| IC+IC Mastic, 60 cm | 22 | 234 | 309 | 24,6 | 278,6 |
| IC+IC Mastic, 80 cm | 25 | 244 | 335 | 31,8 | 297,2 |
| IC+IC Mastic, 100 cm | 28 | 282 | 347 | 20,4 | 306,6 |
| Mokro na mokro, Mastic, 40 cm | 43 | 316 | 372 | 17,6 | 351,6 |
| Mokro na mokro, Mastic, 60 cm | 46 | 336 | 399 | 19,7 | 353 |
| Mokro na mokro, Mastic, 80 cm | 49 | 283 | 406 | 39,6 | 365,3 |
| Mokro na mokro, Mastic, 100 cm | 52 | 236 | 300 | 18,4 | 268,5 |

## 8.9 Ispitivanje u slanoj komori

Ispitivanjem u slanoj komori simulira se izlaganje morskoj atmosferi pri čemu se razrijeđena otopina NaCl raspršuje u vidu magle na ispitne uzorke. Ispitivanje je provedeno u Laboratoriju za zaštitu materijala, sukladno normi HRN EN ISO 9227:2012. Temperatura u slanoj komori je 35 ± 2 °C, tlak komprimiranog zraka je 0,7-0,14 bara, a koncentracija NaCl otopine je 5 %. Ispitivanje je provedeno u slanoj komori Ascott S450 (slika 38). Uzorci su prije stavljanja u slanu komoru zarezani skalpelom radi promatranja širenja korozije ispod nezaštićenog, odnosno oštećenog dijela premaza. Za kategoriju korozivnosti okoliša i trajnost C4 – H (od 15 do 25 godina), prema normi HRN EN ISO 12944-6:2018, uzorci su ispitivani u slanoj komori 720 h (30 dana).

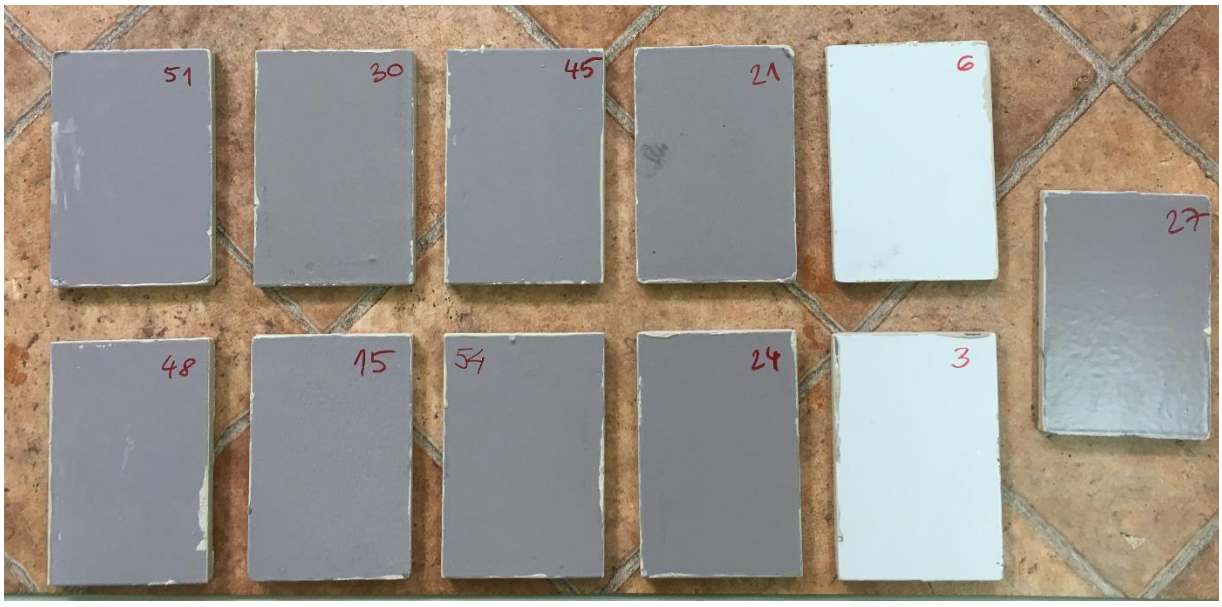



*Slika 38: Slana komora Ascott S450, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB*

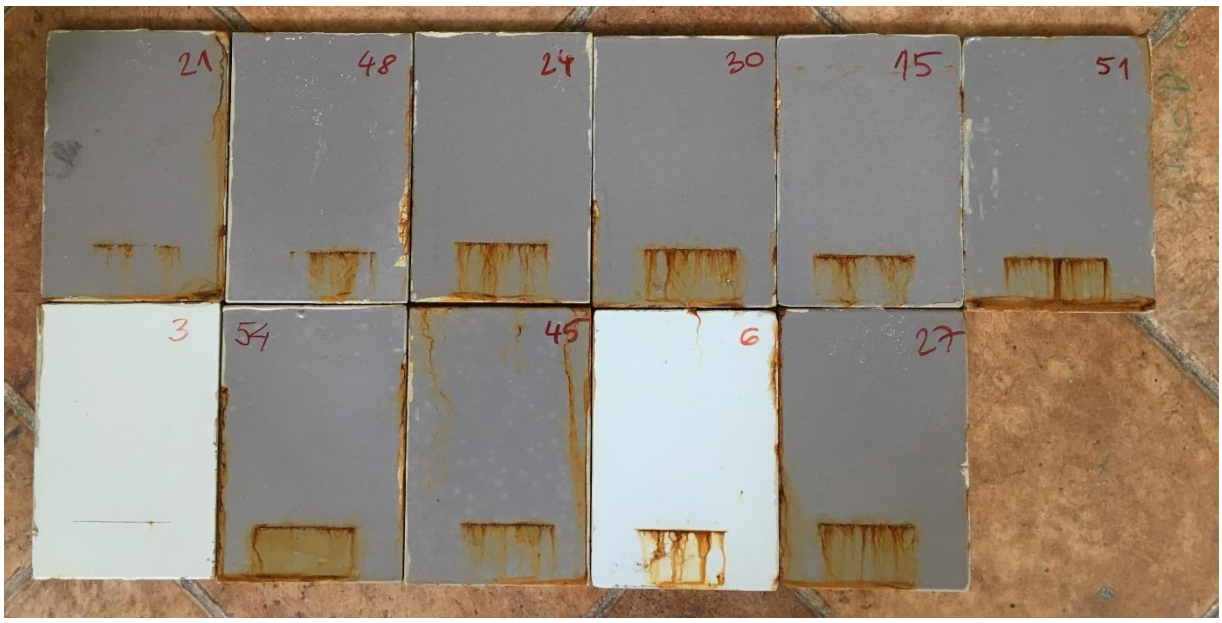
Uzorci na kojima je provedeno ispitivanje u slanoj komori su:

- uzorak 3 (sustav premaza, sušen IC emiterom, udaljenost 40 cm),
- uzorak 6 (sustav premaza, sobna temperatura),
- uzorak 15 (Hempel Mastic, sobna temperatura),
- uzorak 21 (IC+IC Hempel Mastic, 40 cm),
- uzorak 24 (IC+IC Hempel Mastic, 60 cm),
- uzorak 27 (IC+IC Hempel Mastic, 80 cm),
- uzorak 30 (IC+IC Hempel Mastic, 100 cm),
- uzorak 45 (Hempel Mastic, mokro na mokro, 40 cm),
- uzorak 48 (Hempel Mastic, mokro na mokro, 60 cm),
- uzorak 51 (Hempel Mastic, mokro na mokro, 80 cm),
- uzorak 54 (Hempel Mastic, mokro na mokro, 100 cm).

Svi uzorci su prije stavljanja u slanu komoru zarezani skalpelom kako bi se kasnije mogao odrediti stupanj korozije uz urez. Na slikama 39 i 40 prikazani su uzorci prije i nakon izlaganja u slanoj komori.




*Slika 39 Uzorci prije slane komore*




*Slika 40 Uzorci nakon 720 h ispitivanja u slanoj komori*

Sukladno normi ISO 12944-6 ocijenjen je stupanj korozije uz urez. Stupanj korozije računa se po jednadžbi:

$$M = (c - w)/ 2 \quad (3)$$

- *M* – ocjena stupnja korozije,
- *c* – širina zone korozije, mm,
- *w* – širina ureza, mm.

Širina ureza dobivena je mjerenjem debljine oštrice skalpela, a iznosi 0,2 mm. Širina zone korozije mjerena je električnim milimetarskim mjerilom. Provedeno je 6 mjerenja, te je izračunom aritmetičke sredine dobivena širina zone korozije, za svaki uzorak.

U tablici 7 prikazani su rezultati korozije oko ureza.

*Tablica 7 Korozija oko ureza*

| KOROZIJA OKO UREZA | Uzorci: | Mjerenje: | | | | | | C, aritm. sredina | M |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | |
| Sustav, IC, 40 cm | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Sustav, sobna temp. | 6 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,35 | 0,075 |
| Mastic, sobna temp. | 15 | 1,1 | 2 | 2,2 | 0,7 | 2,2 | 1 | 1,53 | 0,665 |
| IC+IC Mastic, 40 cm | 21 | 1 | 0,5 | 0,3 | 0,2 | 0 | 0,3 | 0,38 | 0,09 |
| IC+IC Mastic, 60 cm | 24 | 1,2 | 1,1 | 0,5 | 0,3 | 0,4 | 1,4 | 0,81 | 0,305 |
| IC+IC Mastic, 80 cm | 27 | 1,2 | 0,5 | 1,1 | 0,9 | 1,2 | 1,7 | 1,1 | 0,45 |
| IC+IC Mastic, 100 cm | 30 | 1,1 | 1 | 2 | 2,3 | 2,6 | 2,1 | 1,85 | 0,825 |
| Mokro na mokro, Mastic, 40 cm | 45 | 2 | 2,1 | 1,6 | 1 | 2,7 | 3,2 | 2,1 | 0,95 |
| Mokro na mokro, Mastic, 60 cm | 48 | 0,3 | 0,8 | 0,5 | 0,6 | 1 | 1,2 | 0,73 | 0,265 |
| Mokro na mokro, Mastic, 80 cm | 51 | 2,7 | 2,1 | 2,2 | 2,3 | 1,4 | 2,2 | 2,15 | 0,975 |
| Mokro na mokro, Mastic, 100 cm | 54 | 1,8 | 1,2 | 2 | 2,7 | 3,6 | 1,5 | 2,13 | 0,965 |

## 8.10 Ispitivanje u vlažnoj komori

Ispitivanjem u vlažnoj komori simulira se ponašanje materijala u vlažnoj i toploj atmosferi uz kondenziranje vode. Ispitivanje je provedeno u Laboratoriju za zaštitu materijala, sukladno normi HRN EN ISO 6270-2:2007. Temperatura ispitivanja je 40 ± 3 °C, a relativna vlažnost zraka je oko 100 % s orošavanjem uzoraka. Ispitivanje je provedeno u vlažnoj komori proizvođača C&W, Humidity Cabinet Model AB6 (slika 41). Za kategoriju korozivnosti okoliša i trajnost C4 – VH (više od 25 godina), prema normi HRN EN ISO 12944-6:2018, uzorci su ispitivani u vlažnoj komori 720 h (30 dana).




*Slika 41 Vlažna komora C&W, Model AB6, Laboratorij za zasštitu materijala, FSB*

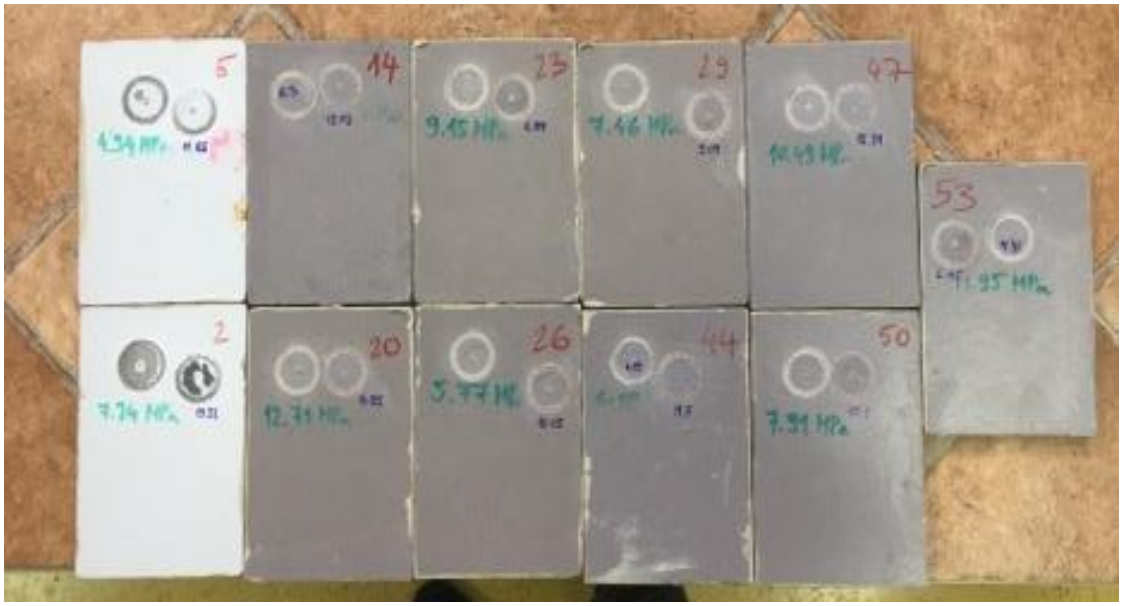
Uzorci na kojima je provedeno ispitivanje u vlažnoj komori su:

- uzorak 2 (sustav premaza, sušen IC emiterom, udaljenost 40 cm),
- uzorak 5 (sustav premaza, sobna temperatura),
- uzorak 14 (Hempel Mastic, sobna temperatura),
- uzorak 20 (IC+IC Hempel Mastic, 40 cm),
- uzorak 23 (IC+IC Hempel Mastic, 60 cm),
- uzorak 26 (IC+IC Hempel Mastic, 80 cm),
- uzorak 29 (IC+IC Hempel Mastic, 100 cm),
- uzorak 44 (Hempel Mastic, mokro na mokro, 40 cm),
- uzorak 47 (Hempel Mastic, mokro na mokro, 60 cm),
- uzorak 50 (Hempel Mastic, mokro na mokro, 80 cm),
- uzorak 53 (Hempel Mastic, mokro na mokro, 100 cm).

Na slikama 42 i 43 prikazani su uzorci u komori na početku ispitivanja, te uzorci nakon ispitivanja u vlažnoj komori.




*Slika 42 Uzorci u vlažnoj komori, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB*



*Slika 43 Uzorci nakon 720 h ispitivanja u vlažnoj komori te nakon provođenja ispitivanja prionjivosti premaza*

## 8.11 Vrijeme sušenja premaza

### 8.11.1 Uzorci iz kategorije A (sustav premaza)

Vrijeme sušenja uzoraka zaštićenih sustavom premaza prikazano je tablici 8.

*Tablica 8 Vrijeme sušenja, sustav*

| Uzorak: | Tip premaza: | Vrijeme sušenja (min): | Ukupno vrijeme sušenja (min): |
|---|---|---|---|
| 1 | Hempadur Avantguard 750 | 12 | 72 |
| | Hempadur Mastic 4588W | 28 | |
| | Hempathane HS 55610 | 32 | |
| 2 | Hempadur Avantguard 750 | 12 | 72 |
| | Hempadur Mastic 4588W | 28 | |
| | Hempathane HS 55610 | 32 | |
| 3 | Hempadur Avantguard 750 | 12 | 72 |
| | Hempadur Mastic 4588W | 29 | |
| | Hempathane HS 55610 | 31 | |

Vrijeme potrebno za sušenje istog sustava približne debljine suhog filma na sobnoj temperaturi, prema tehničkoj specifikaciji navedenih proizvoda navedeno je u tablici 9 (Prilog).

*Tablica 9 Vrijeme sušenja, sobna temperatura*

| Uzorak: | Tip premaza: | Vrijeme sušenja (min): | Ukupno vrijeme sušenja (min): |
|---|---|---|---|
| 4; 5; 6 | Hempadur Avantguard 750 | 60 | 840 |
| | Hempadur Mastic 4588W | 420 | |
| | Hempathane HS 55610 | 360 | |

### 8.11.2 Uzorci iz kategorije B (tehnika „mokro na mokro“)

U tablicama 10, 11, 12 i 13 u nastavku prikazana su vremena sušenja.

*Tablica 10 Vrijeme sušenja, udaljenost od emitera 40 cm*

| Uzorak: | Tip premaza: | Vrijeme sušenja (min): |
|---|---|---|
| 43 | 2x Hempadur Mastic 4588W | 45 |
| 44 | 2x Hempadur Mastic 4588W | 45 |
| 45 | 2x Hempadur Mastic 4588W | 45 |

*Tablica 11 Vrijeme sušenja, udaljenost od emitera 60 cm*

| Uzorak: | Tip premaza: | Vrijeme sušenja (min): |
|---|---|---|
| 46 | 2x Hempadur Mastic 4588W | 60 |
| 47 | 2x Hempadur Mastic 4588W | 60 |
| 48 | 2x Hempadur Mastic 4588W | 60 |

*Tablica 12 Vrijeme sušenja, udaljenost od emitera 80 cm*

| Uzorak: | Tip premaza: | Vrijeme sušenja (min): |
|---|---|---|
| 49 | 2x Hempadur Mastic 4588W | 70 |
| 50 | 2x Hempadur Mastic 4588W | 70 |
| 51 | 2x Hempadur Mastic 4588W | 70 |

*Tablica 13 Vrijeme sušenja, udaljenost od emitera 100 cm*

| Uzorak: | Tip premaza: | Vrijeme sušenja (min): |
|---|---|---|
| 52 | 2x Hempadur Mastic 4588W | 100 |
| 53 | 2x Hempadur Mastic 4588W | 100 |
| 54 | 2x Hempadur Mastic 4588W | 100 |

Vrijeme potrebno za sušenje oba sloja 2K epoksidnog premaza Hempadur Mastic 4588W ukupne debljine 300 µm na sobnoj temperaturi, prema tehničkoj specifikaciji proizvoda, iznosi 14 h, odnosno po 7 h za svaki sloj i prikazano je u tablici 14 (Prilog).

*Tablica 14 Vrijeme sušenja, sobna temperatura*

| Uzorci: | Tip premaza: | Vrijeme sušenja (min): | Ukupno vrijeme sušenja (min): |
|---|---|---|---|
| 13; 14; 15 | Hempadur Mastic 4588W | 420 | 840 |
| | Hempadur Mastic 4588W | 420 | |

### 8.11.3 Uzorci iz kategorije C (IC + IC)

U tablicama 15, 16, 17 i 18 u nastavku prikazana su vremena sušenja.

*Tablica 15 Vrijeme sušenja, udaljenost od emitera 40 cm*

| Uzorak: | Tip premaza: | Vrijeme sušenja 1. sloja (min)/ 2. sloja (min): | Ukupno vrijeme sušenja (min): |
|---|---|---|---|
| 19 | 1x Hempadur Mastic 4588W | 29 | 59 |
| | 1x Hempadur Mastic 4588W | 30 | |
| 20 | 1x Hempadur Mastic 4588W | 29 | 59 |
| | 1x Hempadur Mastic 4588W | 30 | |
| 21 | 1x Hempadur Mastic 4588W | 29 | 59 |
| | 1x Hempadur Mastic 4588W | 30 | |

*Tablica 16 Vrijeme sušenja, udaljenost od emitera 60 cm*

| Uzorak: | Tip premaza: | Vrijeme sušenja 1. sloja (min)/ 2. sloja (min): | Ukupno vrijeme sušenja (min): |
|---|---|---|---|
| 22 | 1x Hempadur Mastic 4588W | 38 | 78 |
| | 1x Hempadur Mastic 4588W | 40 | |
| 23 | 1x Hempadur Mastic 4588W | 39 | 79 |
| | 1x Hempadur Mastic 4588W | 40 | |
| 24 | 1x Hempadur Mastic 4588W | 38 | 78 |
| | 1x Hempadur Mastic 4588W | 40 | |

*Tablica 17 Vrijeme sušenja, udaljenost od emitera 80 cm*

| Uzorak: | Tip premaza: | Vrijeme sušenja 1. sloja (min)/ 2. sloja (min): | Ukupno vrijeme sušenja (min): |
|---|---|---|---|
| 25 | 1x Hempadur Mastic 4588W | 55 | 110 |
| | 1x Hempadur Mastic 4588W | 55 | |
| 26 | 1x Hempadur Mastic 4588W | 53 | 108 |
| | 1x Hempadur Mastic 4588W | 55 | |
| 27 | 1x Hempadur Mastic 4588W | 55 | 110 |
| | 1x Hempadur Mastic 4588W | 55 | |

*Tablica 18 Vrijeme sušenja, udaljenost od emitera 100 cm*

| Uzorak: | Tip premaza: | Vrijeme sušenja 1. sloja (min)/ vrijeme sušenja 2. sloja (min): | Ukupno vrijeme sušenja (min): |
|---|---|---|---|
| 28 | 1x Hempadur Mastic 4588W | 88 | 156 |
| | 1x Hempadur Mastic 4588W | 68 | |
| 29 | 1x Hempadur Mastic 4588W | 88 | 159 |
| | 1x Hempadur Mastic 4588W | 69 | |
| 30 | 1x Hempadur Mastic 4588W | 88 | 156 |
| | 1x Hempadur Mastic 4588W | 68 | |

Vrijeme potrebno za sušenje oba sloja 2K epoksidnog premaza Hempadur Mastic 4588W ukupne debljine 300 µm na sobnoj temperaturi, prema tehničkoj specifikaciji proizvoda, iznosi 14 h, odnosno po 7 h za svaki sloj i prikazano je u tablici 19 (Prilog).

*Tablica 19 Vrijeme sušenja, sobna temperatura*

| Uzorci: | Tip premaza: | Vrijeme sušenja (min): | Ukupno vrijeme sušenja (min): |
|---|---|---|---|
| 13; 14; 15 | Hempadur Mastic 4588W | 420 | 840 |
| | Hempadur Mastic 4588W | 420 | |

## 8.12 Ispitivanje prionjivosti

Ispitivanje prionjivosti provedeno je Pull-off metodom (vlačna metoda). Ispitivanje prionjivosti vlačnom metodom provodi se sukladno normi ISO 4624, lijepljenjem čunjića na premazanu podlogu. Nakon što su nalijepljeni, treba proteći 30 minuta dok se ljepilo ne osuši i ne stvrdne. Kroz sredinu čunjića, ljepilo koje se još nije stvrdnulo posebnim se alatom ukloni kako se vrh mjernog uređaja ne bi zalijepio za površinu uzorka. Nakon što se ljepilo osušilo u potpunosti, mjerni uređaj se pričvršćuje na nalijepljene čunjiće, odnosno na uzorke. Postupnim povećanjem sile, čunjići se odvajaju od površine uzorka. Mjeri se sila (naprezanje) odvajanja u MPa. Mjerenje je prikazano na slici 44.




*Slika 44 Pull-off metoda za ispitivanje prionjivosti, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB*

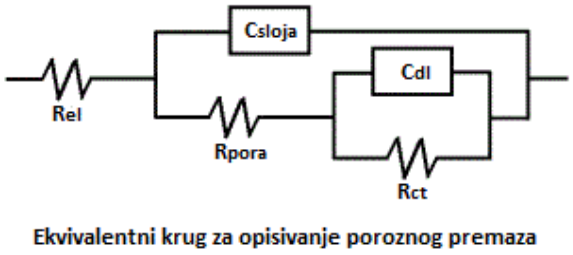
U tablici 20 u nastavku dani su rezultati mjerenja prionjivosti premaza za osnovni materijal Pull- off metodom.

*Tablica 20 Rezultati ispitivanja prionjivosti*

| PULL-OFF | Uzorci, slana komora | Izmjerena vrijednost (MPa) | Uzorci, vlažna komora | Izmjerena vrijednost (MPa) | Uzorci, etaloni | Izmjerena vrijednost (MPa) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Sustav, IC, 40 cm | 3 | 13,81 | 2 | 13,23 | 1 | 11,43 |
| Sustav, sobna temp. | 6 | 14,925 | 5 | 8,1 | 4 | 9,60 |
| Mastic, sobna temp. | 15 | 12,27 | 14 | 10,51 | 13 | 7,3 |
| IC+IC Mastic, 40 cm | 21 | 13,615 | 20 | 14,83 | 19 | 11 |
| IC+IC Mastic, 60 cm | 24 | 12,615 | 23 | 7,76 | 22 | 12,63 |
| IC+IC Mastic, 80 cm | 27 | 10,555 | 26 | 7,91 | 25 | 7,655 |
| IC+IC Mastic, 100 cm | 30 | 13,65 | 29 | 8,275 | 28 | 7,12 |
| Mokro na mokro, Mastic, 40 cm | 45 | 6,83 | 44 | 8,945 | 43 | 15,32 |
| Mokro na mokro, Mastic, 60 cm | 48 | 9,33 | 47 | 12,85 | 46 | 10,96 |
| Mokro na mokro, Mastic, 80 cm | 51 | 9,69 | 50 | 8,96 | 49 | 11,38 |
| Mokro na mokro, Mastic, 100 cm | 54 | 7,55 | 53 | 9,2 | 52 | 8,985 |

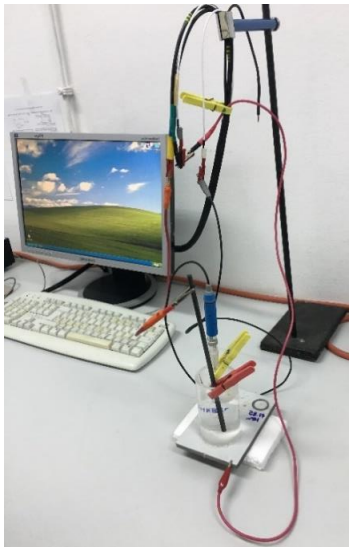
## 8.13 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Za opisivanje impedancijskih spektara korišten je model ekvivalentnog električnog kruga za porozne premaze, koji je prikazan na slici 45.




*Slika 45 Ekvivalentni krug korišten za opisivanje impedancijskih spektara u eksperimentu*

Uzorci su ispitivani 26 dana u 3,5% - tnoj otopini NaCl. U daljnjem prikazu prikazani su rezultati ispitivanja nakon 13 dana te nakon 19 dana za mjerenje otpora premaza, dok se potencijal otvorenog kruga promatrao nakon 1 dana, 5 dana, 13 dana, 19 dana te nakon 26 dana. Ispitivanja su provedena na uređaju VersaSTAT 3, proizvođača AMTEK, USA, uz prikladan software VersaSTUDIO v2.44. Podaci dobiveni iz programa VersaSTUDIO obrađuju se u programu ZsimpWin primjenom odgovarajućeg ekvivalentnog električnog kruga (modela).
Otpor elektrolita je poznat. Izmjeren je odvojeno, a iznosi 29 Ω. Taj je otpor korišten kao početni, a praktički je nezamjetan s obzirom na ostale otpore (jer je elektrolit vrlo vodljiv). Mjerenja su provedena na sobnoj temperaturi, za područje frekvencija od 100 mHz do 100 kHz te amplitudu promjene potencijala od 10 mV. Sva ispitivanja provedena su u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.
Prije mjerenja impedancije, provedeno je mjerenje vrijednosti potencijala otvorenog kruga. Oprema za mjerenje prikazana je na slici 46 u nastavku.



*Slika 46 Oprema za mjerenje, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB*

### 8.13.1 Potencijal otvorenog strujnog kruga

U tablici 21 prikazane su vrijednosti potencijala otvorenog kruga.

*Tablica 21 Potencijal otvorenog strujnog kruga, mV*

| POTENCIJAL OTVORENOG KRUGA | Uzorci: | 1. dan | 5. dan | 13. dan | 19.dan | 26. dan |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Sustav, IC, 40 cm | 1 | 224,508 | 953,549 | -418,347 | -202,36 | -168,688 |
| Sustav, sobna temp. | 4 | -537,963 | -619,547 | -414,667 | -460,673 | -461,286 |
| Mastic, sobna temp. | 13 | -94,466 | -120,842 | -46,619 | -96,919 | -80,97 |
| IC+IC Mastic, 40 cm | 19 | 1260 | -60,114 | -56,741 | -61,341 | -64,715 |
| IC+IC Mastic, 60 cm | 22 | 88,637 | -68,089 | -60,728 | -59,501 | -53,367 |
| IC+IC Mastic, 80 cm | 25 | -120,842 | -140,471 | -152,126 | -147,219 | -153,666 |
| IC+IC Mastic, 100 cm | 28 | -29,75 | -105,814 | -104,894 | -106,12 | -98,453 |

### 8.13.2 Otpor premaza

Oznake izmjerenih vrijednosti i simboli modela:

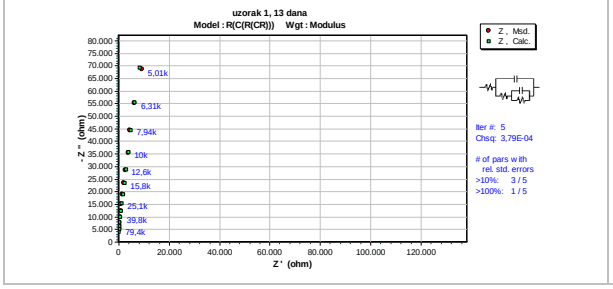
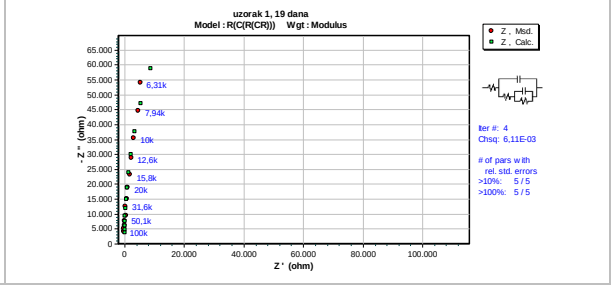
- T- vrijeme izlaganje elektrolitu, [dani],
- R1- otpor elektrolita, [$\Omega cm^2$],
- R2- otpor pora (premaza), [$\Omega cm^2$],
- R3- polarizacijski otpor (otpor prijenosu naboja), [$\Omega cm^2$],
- C1- kapacitet premaza, [F/$cm^2$],
- C2- kapacitet dvosloja, [F/$cm^2$],
- ΣR- zbroj otpora, [$\Omega cm^2$].

U tablicama 22 do 35 prikazane su izmjerene vrijednosti kapaciteta i otpora, kao i sume otpora. Također, za svaki uzorak Nyquistovi dijagrami svakog modela nakon izlaganja 3,5 %-tnoj otopini NaCl u trajanju od 13 i 19 dana prikazani su na slikama u tablicama 22 do 35.

*Tablica 22 EIS, uzorak 1*

| UZORAK 1, sustav, IC, 40 cm | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| T, dan | R1, $\Omega cm^2$ | C1, F/$cm^2$ | R2, $\Omega cm^2$ | C2, F/$cm^2$ | R3, $\Omega cm^2$ | $\Sigma$R, $\Omega cm^2$ |
| 13 | 29 | $3{,}992*10^{-10}$ | $1{,}430*10^{5}$ | $8{,}687*10^{-11}$ | $6{,}879*10^{5}$ | $8{,}309*10^{5}$ |
| 19 | 29 | $3{,}911*10^{-10}$ | $7{,}549*10^{4}$ | $2{,}883*10^{-11}$ | $4{,}069*10^{5}$ | $4{,}824*10^{5}$ |

*Tablica 23 Nyquistov dijagram modela, uzorak 1*

| UZORAK 1, EIS nakon 13 i 19 dana | |
|---|---|
|  |  |

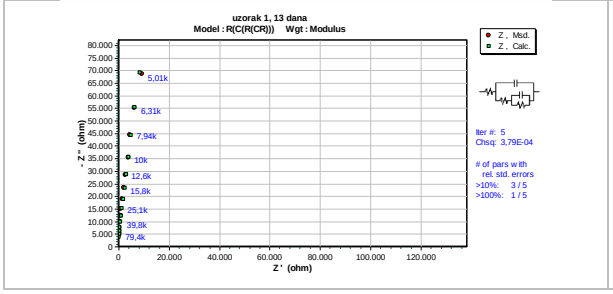
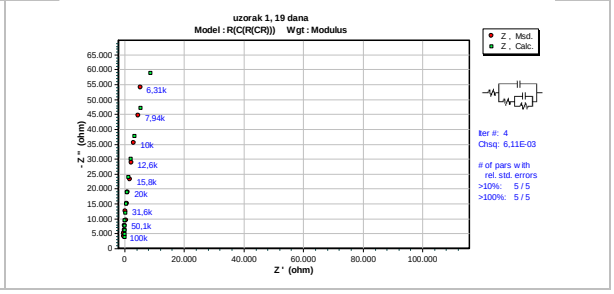




*Tablica 24 EIS, uzorak 4*

| UZORAK 4, sustav, sobna temp. | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| T, dan | R1, $\Omega cm^2$ | C1, F/$cm^2$ | R2, $\Omega cm^2$ | C2, F/$cm^2$ | R3, $\Omega cm^2$ | $\Sigma$R, $\Omega cm^2$ |
| 13 | 29 | $5{,}697*10^{-10}$ | $3{,}553*10^{5}$ | $2{,}455*10^{-10}$ | $2{,}001*10^{6}$ | $2{,}356*10^{6}$ |
| 19 | 29 | $5{,}339*10^{-10}$ | $1{,}677*10^{5}$ | $1{,}931*10^{-10}$ | $1{,}256*10^{6}$ | $1{,}423*10^{6}$ |

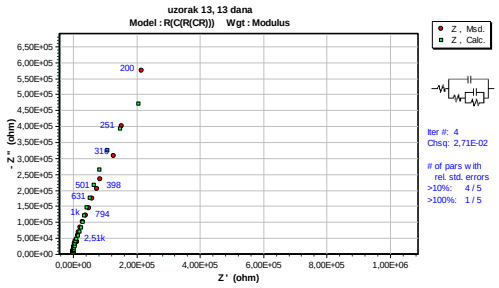
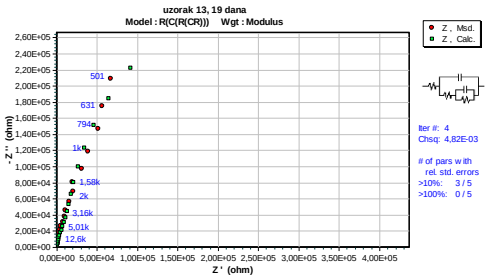
*Tablica 25 Nyquistov dijagram modela, uzorak 4*

| UZORAK 1, EIS nakon 13 i 19 dana | |
|---|---|
|  |  |

*Tablica 26 EIS, uzorak 13*

| UZORAK 13, Mastic, sobna temp. | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| T, dan | R1, $\Omega cm^2$ | C1, F/$cm^2$ | R2, $\Omega cm^2$ | C2, F/$cm^2$ | R3, $\Omega cm^2$ | $\Sigma$R, $\Omega cm^2$ |
| 13 | 29 | 9,292* $10^{-10}$ | 2,280*$10^5$ | 7,057*$10^{-10}$ | 1,259*$10^6$ | 1,487*$10^6$ |
| 19 | 29 | 7,794* $10^{-10}$ | 7,840*$10^4$ | 5,699*$10^{-10}$ | 6,334*$10^5$ | 7,118*$10^5$ |

*Tablica 27 Nyquistov dijagram modela, uzorak 13*

| UZORAK 13, EIS nakon 13 i 19 dana | |
|---|---|
|  |  |

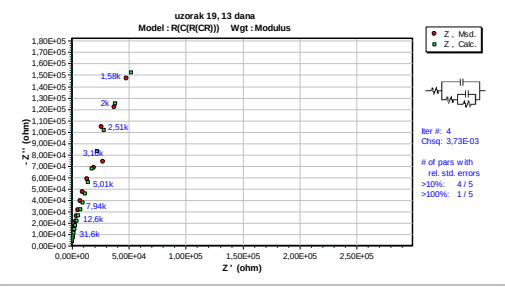
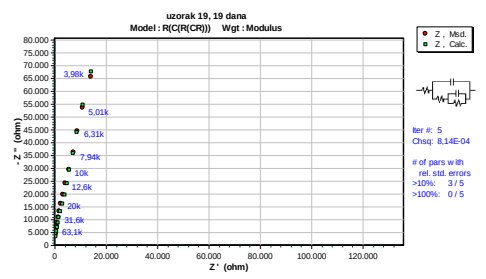




*Tablica 28 EIS, uzorak 19*

| UZORAK 19, IC+IC Mastic, 40 cm | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| T, dan | R1, $\Omega cm^2$ | C1, F/$cm^2$ | R2, $\Omega cm^2$ | C2, F/$cm^2$ | R3, $\Omega cm^2$ | $\Sigma$R, $\Omega cm^2$ |
| 13 | 29 | 4,253* $10^{-10}$ | 1,138*$10^5$ | 2,612*$10^{-10}$ | 5,122*$10^5$ | 6,261*$10^5$ |
| 19 | 29 | 4,137* $10^{-10}$ | 7,262*$10^4$ | 1,952*$10^{-10}$ | 4,470*$10^5$ | 5,196*$10^5$ |

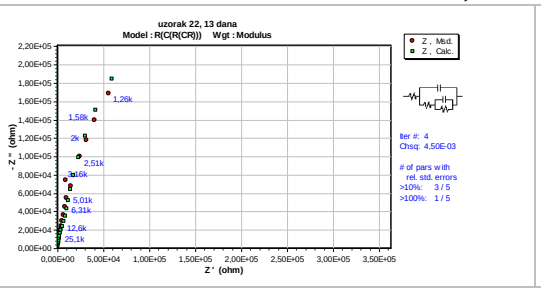
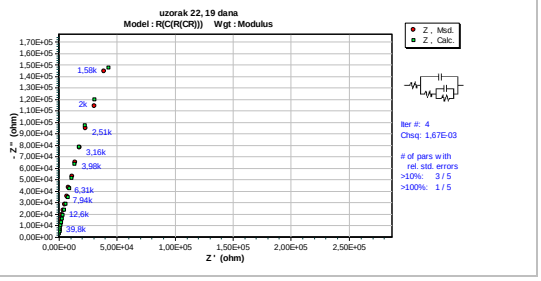
*Tablica 29 Nyquistov dijagram modela, uzorak 19*

| UZORAK 19, EIS nakon 13 i 19 dana | |
|---|---|
|  |  |

*Tablica 30 EIS, uzorak 22*

| UZORAK 22, IC+IC Mastic, 60 cm | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| T, dan | R1, $\Omega cm^2$ | C1, F/$cm^2$ | R2, $\Omega cm^2$ | C2, F/$cm^2$ | R3, $\Omega cm^2$ | $\Sigma$R, $\Omega cm^2$ |
| 13 | 29 | 4,454* $10^{-10}$ | 9,686*$10^4$ | 2,377*$10^{-10}$ | 6,493*$10^5$ | 7,462*$10^5$ |
| 19 | 29 | 4,402* $10^{-10}$ | 9,459*$10^4$ | 2,356*$10^{-10}$ | 5,791*$10^5$ | 6,737*$10^5$ |

*Tablica 31 Nyquistov dijagram modela, uzorak 22*

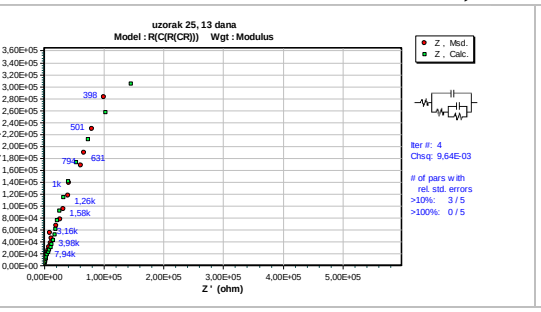
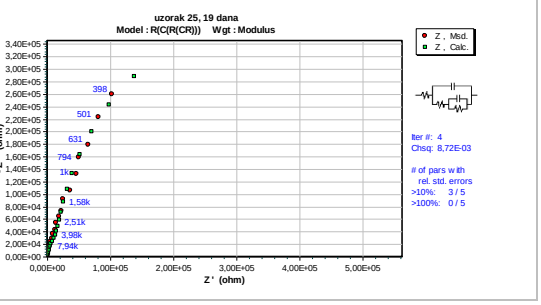
| UZORAK 22, EIS nakon 13 i 19 dana | |
|---|---|
|  |  |



*Tablica 32 EIS, uzorak 25*

| UZORAK 25, IC+IC Mastic, 80 cm | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| T, dan | R1, $\Omega cm^2$ | C1, F/$cm^2$ | R2, $\Omega cm^2$ | C2, F/$cm^2$ | R3, $\Omega cm^2$ | $\Sigma$R, $\Omega cm^2$ |
| 13 | 29 | 6,067* $10^{-10}$ | 7,907*$10^4$ | 5,675*$10^{-10}$ | 7,837*$10^5$ | 8,628*$10^5$ |
| 19 | 29 | 6,037* $10^{-10}$ | 7,707*$10^4$ | 5,534*$10^{-10}$ | 7,418*$10^5$ | 8,227*$10^5$ |

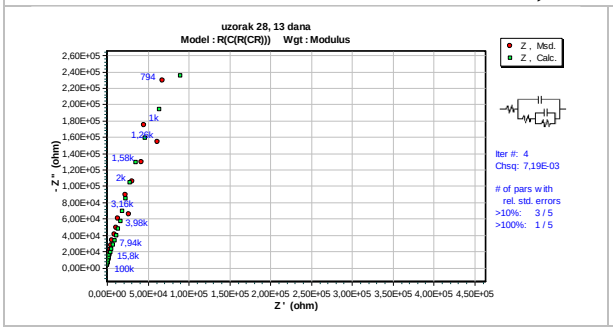
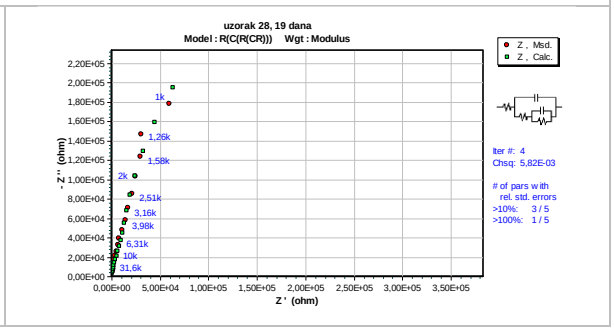
*Tablica 33 Nyquistov dijagram modela, uzorak 25*

| UZORAK 25, EIS nakon 13 i 19 dana | |
|---|---|
|  |  |

*Tablica 34 EIS, uzorak 28*

| UZORAK 28, IC+IC Mastic, 100 cm | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| T, dan | R1, $\Omega cm^2$ | C1, F/$cm^2$ | R2, $\Omega cm^2$ | C2, F/$cm^2$ | R3, $\Omega cm^2$ | $\Sigma$R, $\Omega cm^2$ |
| 13 | 29 | 4,770* $10^{-10}$ | 9,947*$10^4$ | 3,505*$10^{-10}$ | 7,268*$10^5$ | 8,263*$10^5$ |
| 19 | 29 | 4,661* $10^{-10}$ | 8,044*$10^4$ | 3,094*$10^{-10}$ | 7,037*$10^5$ | 7,842*$10^5$ |

*Tablica 35 Nyquistov dijagram modela, uzorak 28*

| UZORAK 28, EIS nakon 13 i 19 dana | |
|---|---|
|  |  |

## 8.14 Ispitivanje sjaja premaza

Sjaj površine može se karakterizirati stupnjem njegova približavanja zrcalnoj površini. Uređaji za mjerenje sjaja baziraju se najčešće na mjerenju količine reflektiranog svjetla s prevlake. Prevlaka se osvjetljava izvorom svjetlosti pod kutom 20, 60 ili 85˚. Za ispitivanje se koristio mjerni kut od 60˚. Kut od 60˚ koristi se za mjerenje sjaja kod objekata koji imaju niske do visokih vrijednosti, između 10 i 70 mjernih jedinica GU. Ispitivanje je provedeno prema normi HRN EN ISO 2813:2004. Rezultati ispitivanja sjaja premaza dani su u tablici 36 u nastavku.

*Tablica 36 Sjaj premaza*

| SJAJ PREMAZA | Uzorci, slana komora | Vrijednosti (GU) | Uzorci, vlažna komora | Vrijednosti (GU) | Uzorci, etaloni | Vrijednosti (GU) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Sustav, IC, 40 cm | 3 | 55,3 | 2 | 65,6 | 1 | 66,3 |
| Sustav, sobna temp. | 6 | 67,5 | 5 | 65,1 | 4 | 76,6 |
| Mastic, sobna temp. | 15 | 10,7 | 14 | 8,2 | 13 | 10 |
| IC+IC Mastic, 40 cm | 21 | 29,1 | 20 | 17,9 | 19 | 33,3 |
| IC+IC Mastic, 60 cm | 24 | 23,3 | 23 | 22,1 | 22 | 28 |
| IC+IC Mastic, 80 cm | 27 | 27,8 | 26 | 22,4 | 25 | 24,8 |
| IC+IC Mastic, 100 cm | 30 | 22,8 | 29 | 21,1 | 28 | 28,1 |
| Mokro na mokro, Mastic, 40 cm | 45 | 26,5 | 44 | 28,2 | 43 | 34 |
| Mokro na mokro, Mastic, 60 cm | 48 | 33,2 | 47 | 25,9 | 46 | 28,3 |
| Mokro na mokro, Mastic, 80 cm | 51 | 21,7 | 50 | 17,4 | 49 | 27,1 |
| Mokro na mokro, Mastic, 100 cm | 54 | 19,2 | 53 | 15,1 | 52 | 20,6 |

## 8.15 Određivanje poroznosti premaza metalografskom metodom

Ispitivanje poroznosti premaza provedeno je u Laboratoriju za metalografiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Od svih ispitanih uzoraka izrezan je mali dio koji je nakon toga bio podvrgnut daljnjoj obradi kako bi se mogao promatrati na mikroskopu. Uzorci su najprije brušeni na stroju za mokro brušenje brusnim papirima različitih granulacija, i to redom G320, G500, G1000, G2400 te G4000. Brusni stroj se hladi vodom, a radi brzinom 300 okretaja u minuti. Nakon brušenja, uzorci su podvrgnuti postupku poliranja, poliranje se izvodi na polirnom stroju uz pomoć tkanina za poliranje, 150 okretaja u minuti. Sam proces se dijeli u 2 koraka, prvo poliranje dijamantnom pastom granulacije 3 µm, a zatim poliranje dijamantnom pastom granulacije 1 µm. Nakon pripreme uzoraka (tablica 37), uzorci su promatrani na svjetlosnom mikroskopu Olympus GX51.

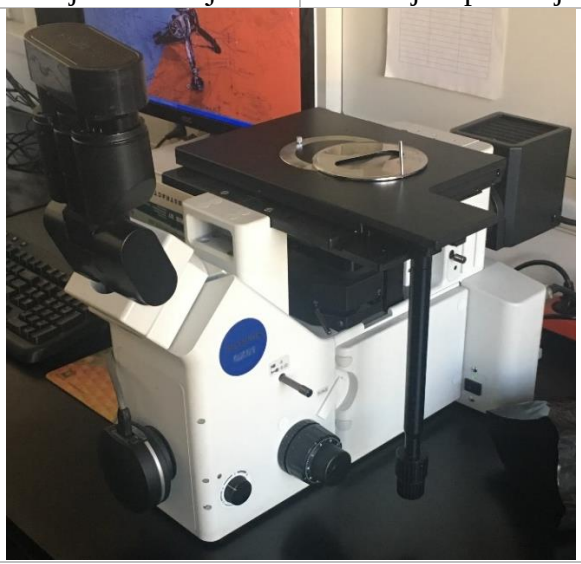
*Tablica 37 Oprema za metalografsko ispitivanje, FSB*



Stroj za brušenje



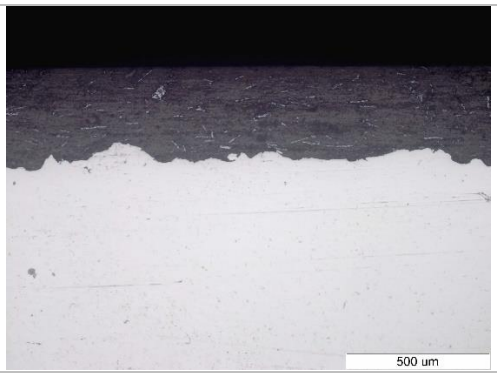
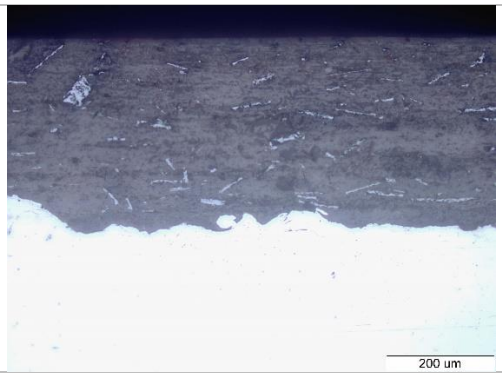
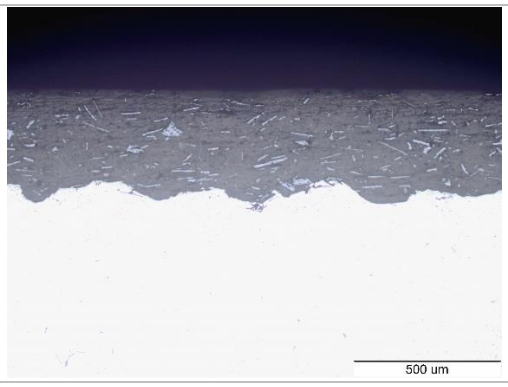
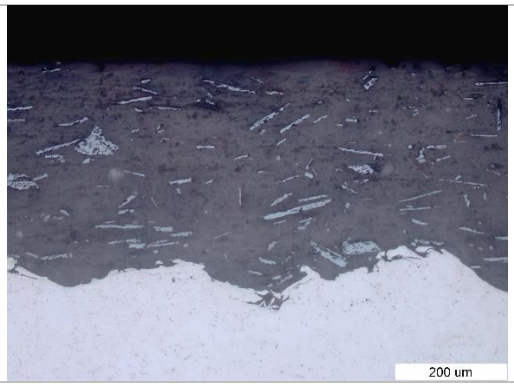
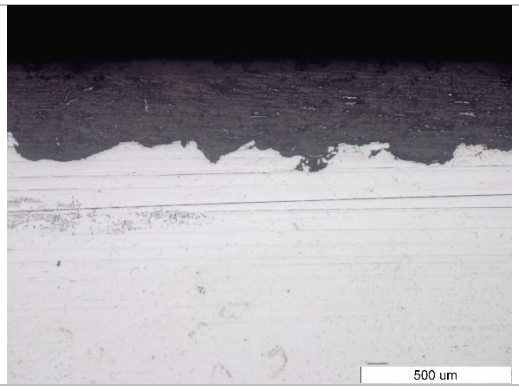
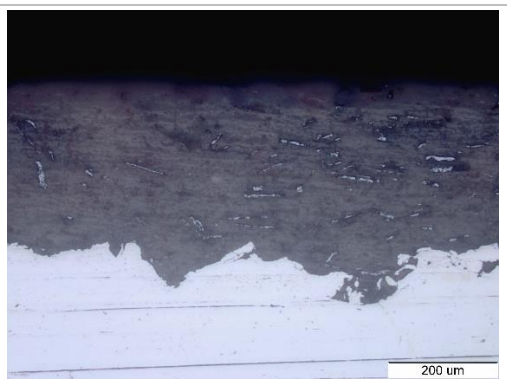
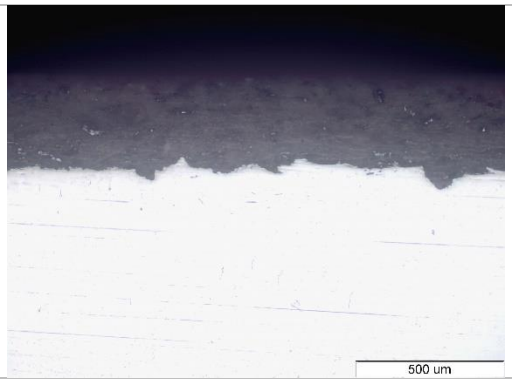
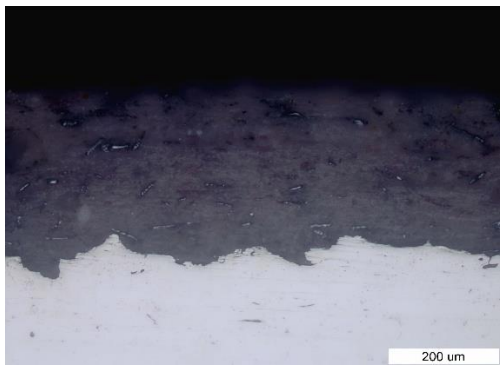
Stroj za poliranje



Svjetlosni mikroskop Olympus GX51

Određivanje poroznosti premaza provedeno je na uzorcima koji su osušeni IC emiterom tehnikom “mokro na mokro”. Analiza je provedena pri povećanju 100 i 200, slike prikazane u tablici 38 u nastavku.

*Tablica 38 Uzorci pri povećanju 100 i 200*

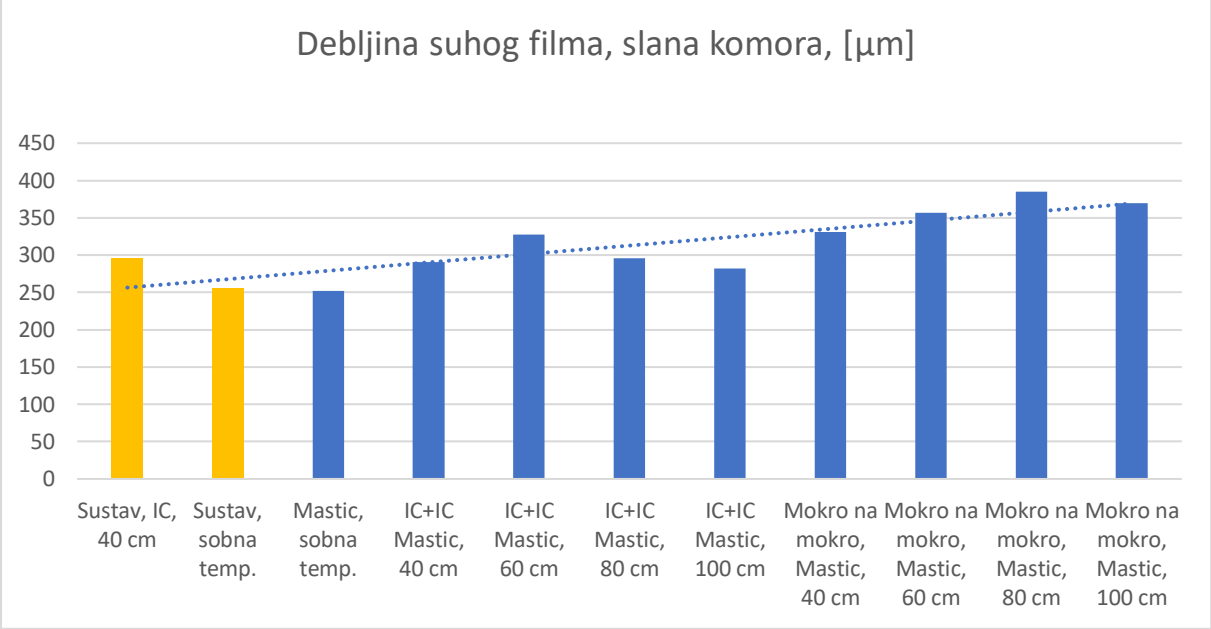
| POVEĆANJE x100 | POVEĆANJE x200 |
|---|---|
|  |  |
| Uzorak 43 | |
|  |  |
| Uzorak 46 | |
|  |  |
| Uzorak 49 | |
|  |  |
| Uzorak 52 | |

# 9. Analiza rezultata

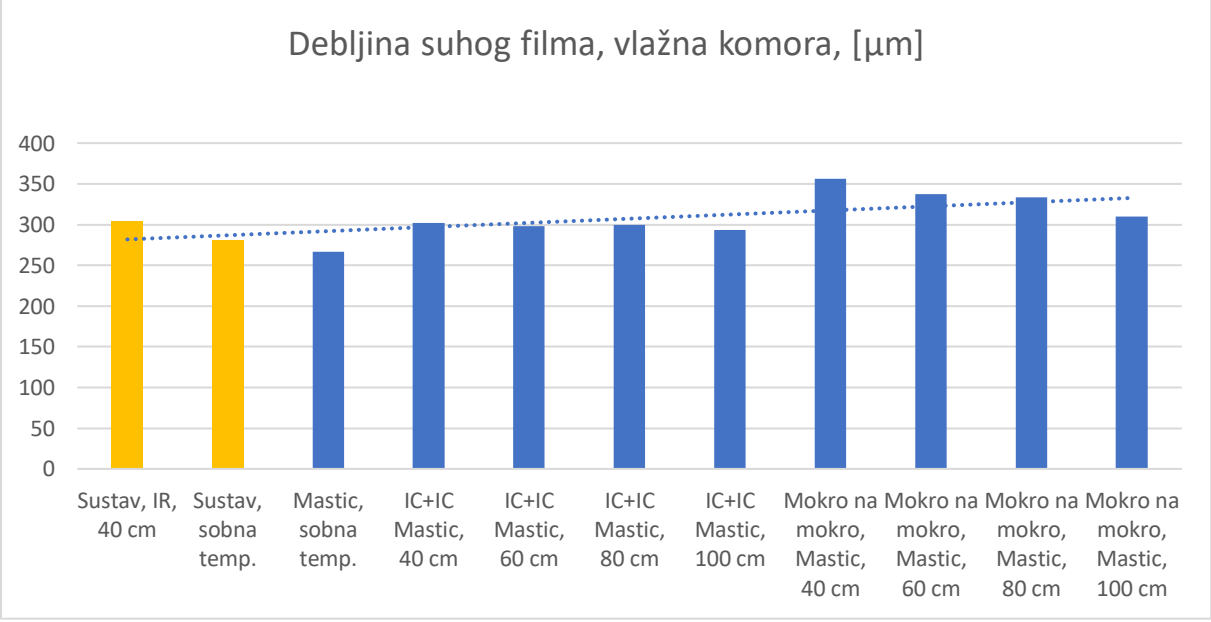
U ovom je poglavlju provedena analiza rezultata provedenih ispitivanja. Korišteni su grafički prikazi podataka, radi preglednosti i bolje mogućnosti analize.

## 9.1 Ispitivanje debljine suhog filma

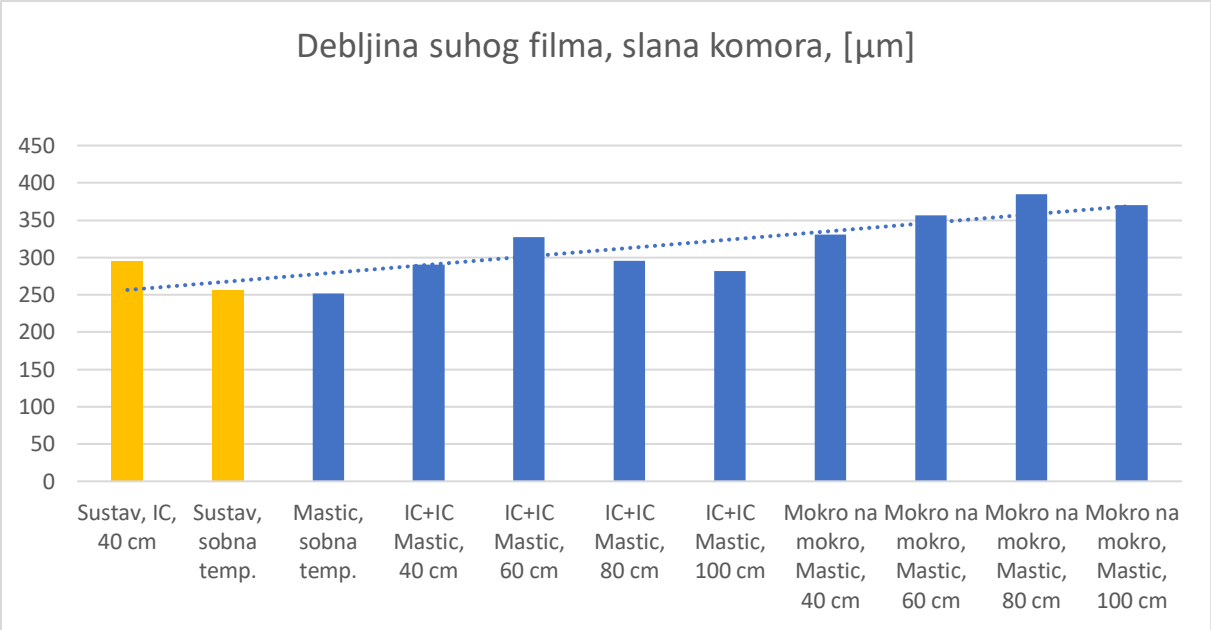
Na slikama 47, 48 i 49 prikazani su rezultati mjerenja debljine suhog filma premaza.




*Slika 47 DSF, grafički prikaz, etaloni*




*Slika 48 DSF, grafički prikaz, vlažna komora*

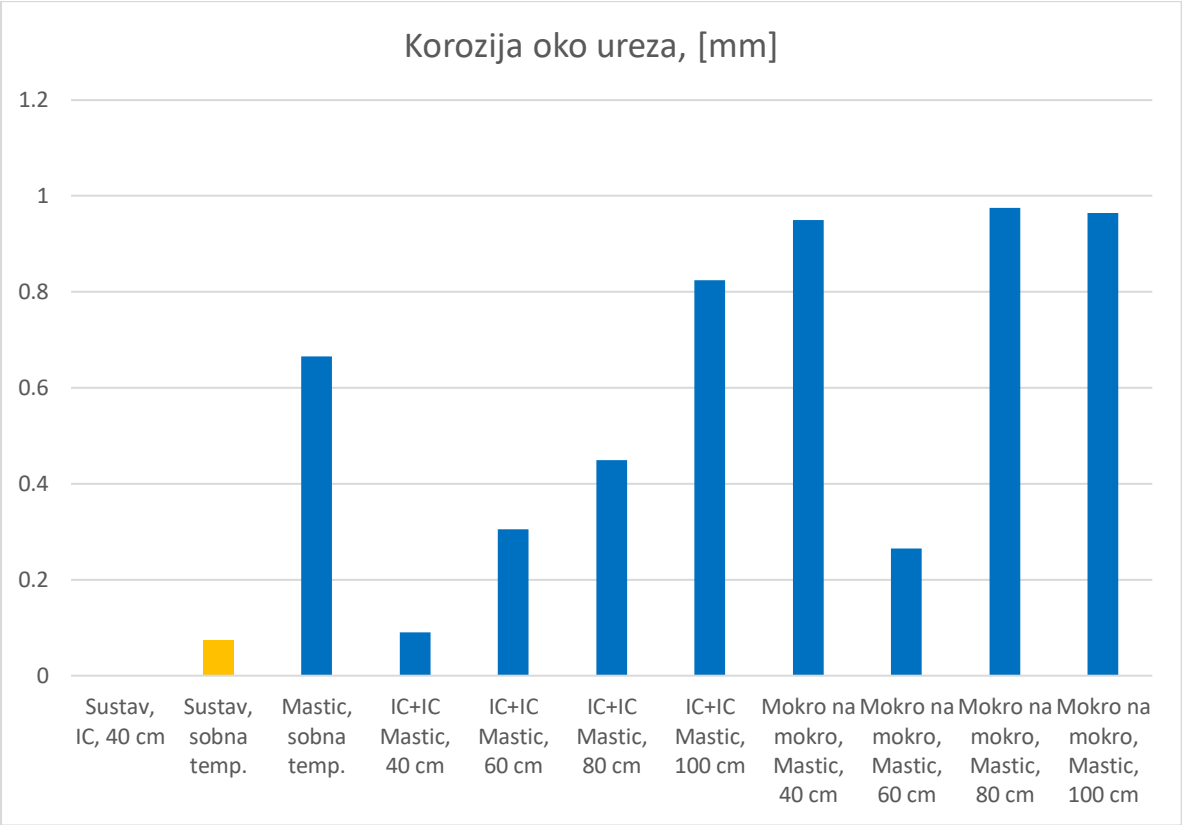



*Slika 49 DSF, grafički prikaz, slana komora*

Iz podataka prikazanih u grafovima, kao i iz vizualnog pregleda uzoraka, može se zaključiti da su svi premazi naneseni vrlo temeljito i savjesno. Prije nanošenja, zahtjev je bio 300 µm suhog filma, a dobiveni rezultati ukazuju na rasipanje vrijednosti u rasponu ± 50 µm, što se smatra prihvatljivim. Također, kod svih uzoraka vidljiv je blagi porast vrijednosti debljine suhog filma povećanjem broja uzoraka.

## 9.2 Ispitivanje u slanoj komori

Analiza rezultata nakon izlaganja slanoj komori pokazala je kako nema vidljivog bubrenja, pucanja niti ljuštenja premaza, prema normi HRN EN ISO 4628. Hrđanje premaza oko ureza je vidljivo. Rezultati ispitivanja korozije oko ureza prikazani su na sljedećem grafu (slika 50).




*Slika 50 Rezultati ispitivanja korozije oko ureza*

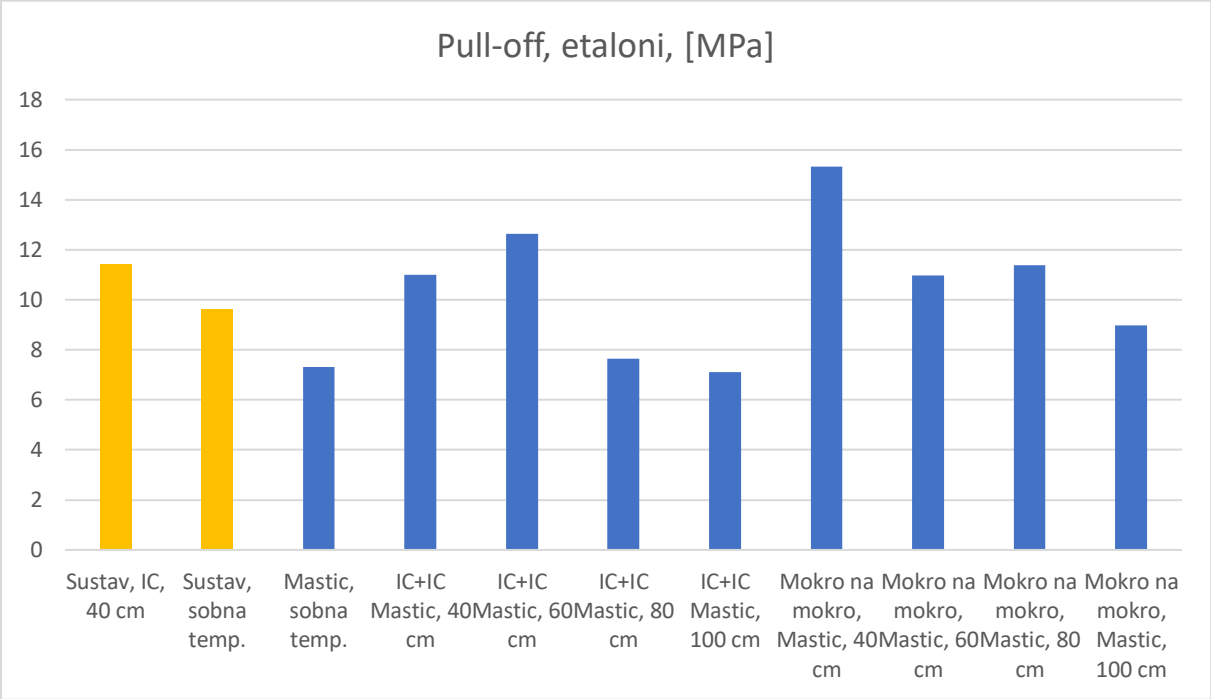
Usporedbom rezultata korozije oko ureza za sustav premaza, jasno je da je kod uzorka koji je sušen IC emiterom izostala korozija oko ureza, dok je kod uzorka koji je sušen na sobnoj temperaturi korozija oko ureza vidljiva, ali je vrlo mala. Nadalje, kod uzoraka zaštićenima dvostrukim slojem Mastic premaza, zaključuje se da je korozija oko ureza manja kod uzoraka kod kojih je svaki sloj odvojeno sušen IC emiterom, dok je kod uzoraka sušenih tehnikom „mokro na mokro“ korozija oko ureza veća. Generalno se može zaključiti da su uzorci sušeni tehnikom „mokro na mokro“ manje otporni na širenje korozije oko ureza.

## 9.3 Ispitivanje u vlažnoj komori

Analiza rezultata nakon izlaganja vlažnoj komori pokazala je kako nema vidljivog bubrenja, pucanja niti ljuštenja premaza, prema normi HRN EN ISO 4628. Ispitani uzorci podjednako su otporni na izlaganje vlažnoj komori.

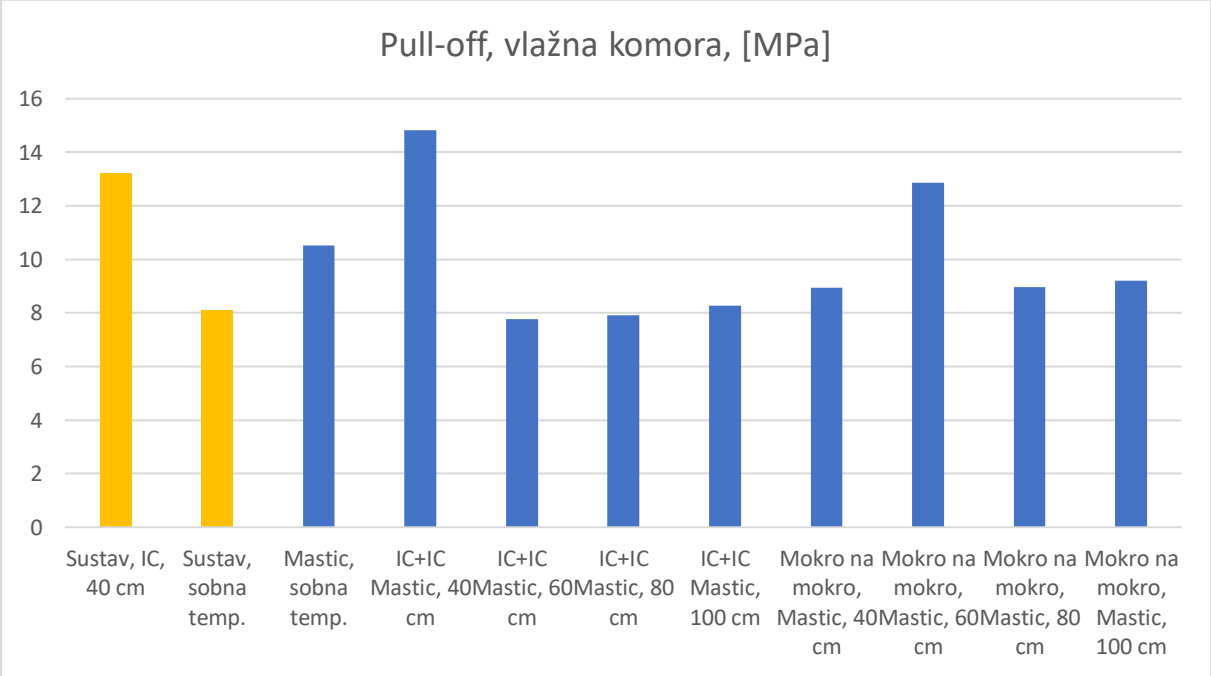
## 9.4 Ispitivanje prionjivosti premaza

Analizom rezultata ispitivanja prionjivosti (slika 51) zaključuje se da je veća vrijednost prionjivosti kod uzorka zaštićenog sustavom premaza i sušenog IC emiterom nego kod uzorka zaštićenog sustavom premaza koji je sušen na sobnoj temperaturi. S obzirom na vrijednosti prionjivosti kod uzoraka zaštićenim dvostrukim slojem Mastic premaza, iz rezultata je vidljivo da bolje rezultate prionjivosti premaza za podlogu imaju uzorci kod kojih je svaki sloj zasebno sušen IC emiterom. Također, vrijednosti prionjivosti premaza za podlogu su veći i kod jedne i kod druge vrste sušenja uzoraka zaštićenih dvostrukim slojem Mastic premaza (tehnika „mokro na mokro“ i svaki sloj zasebno sušen IC emiterom) nego kod uzorka zaštićenog dvostrukim slojem Mastic premaza, ali sušenog na sobnoj temperaturi.



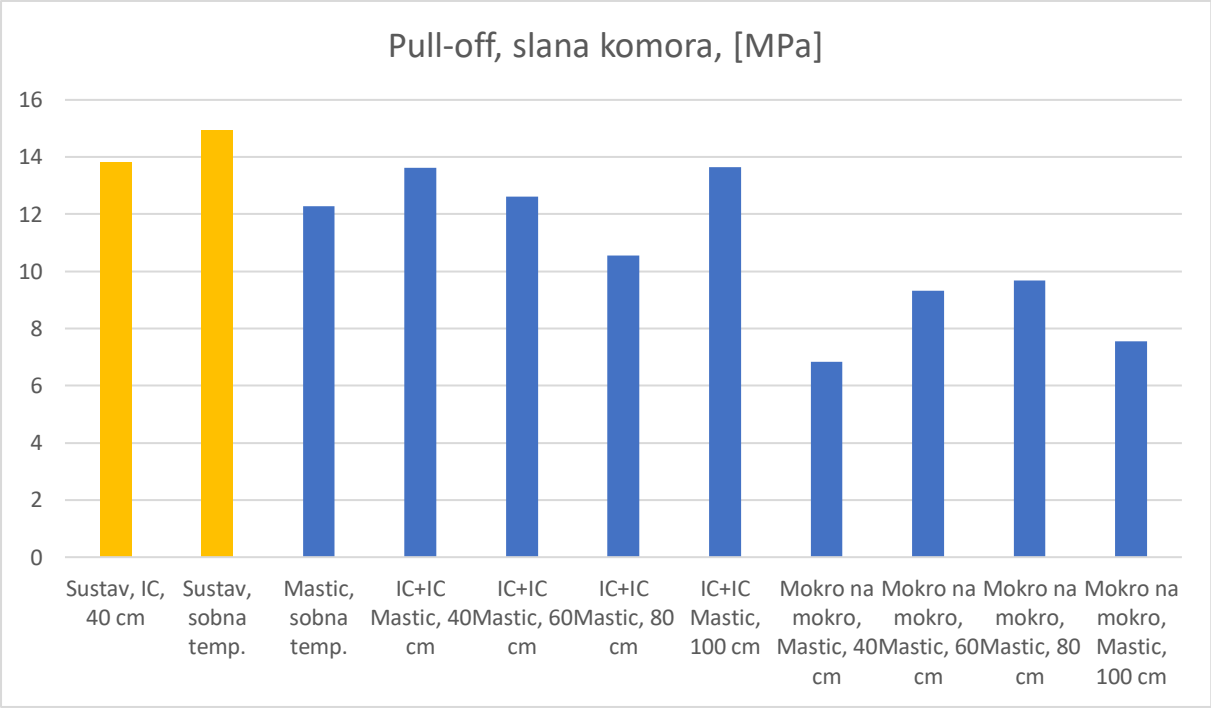

*Slika 51 Pull-off, grafički prikaz, etaloni*

Kod uzoraka zaštićenim sustavom premaza, bolje rezultate prionjivosti pokazuje uzorak sušen IC emiterom. Uzorci zaštićeni dvostrukim slojem Mastic premaza i sušeni tehnikom „mokro na mokro“ pokazuju bolje rezultate prionjivosti nego isto zaštićeni uzorci sušeni tako da se svaki sloj zasebno sušio IC emiterom. Uzorak zaštićen dvostrukim slojem Mastic premaza i sušen na sobnoj temperaturi pokazao je podjednaku, pa čak i bolju sposobnost prionjivosti premaza na osnovni materijal od uzoraka zaštićenih istim premazom, ali sušenima uz pomoć IC emitera. Rezultati ispitivanja prionjivosti prikazani su na slici 52.




*Slika 52 Pull-off, grafički prikaz, vlažna komora*

Uzorak zaštićen sustavom premaza te sušen na sobnoj temperaturi pokazao je nešto bolju sposobnost prionjivosti premaza na podlogu od uzorka zaštićenog sustavom premaza i sušenog IC emiterom. Kod uzoraka zaštićenih dvostrukim slojem Mastic premaza te sušenima tako da se svaki sloj odvojeno sušio IC emiterom vidljivi su bolji rezultati prionjivosti nego kod onih uzoraka zaštićenih istim premazom, ali sušenih tehnikom „mokro na mokro“. Uzorak zaštićen dvostrukim slojem Mastic premaza i sušen na sobnoj temperaturi pokazuje bolji rezultat prionjivosti od uzoraka sušenih tehnikom „mokro na mokro“, dok se isto ne može reći za uzorke kod kojih je svaki sloj zasebno sušen IC emiterom. Rezultati na slici 53.



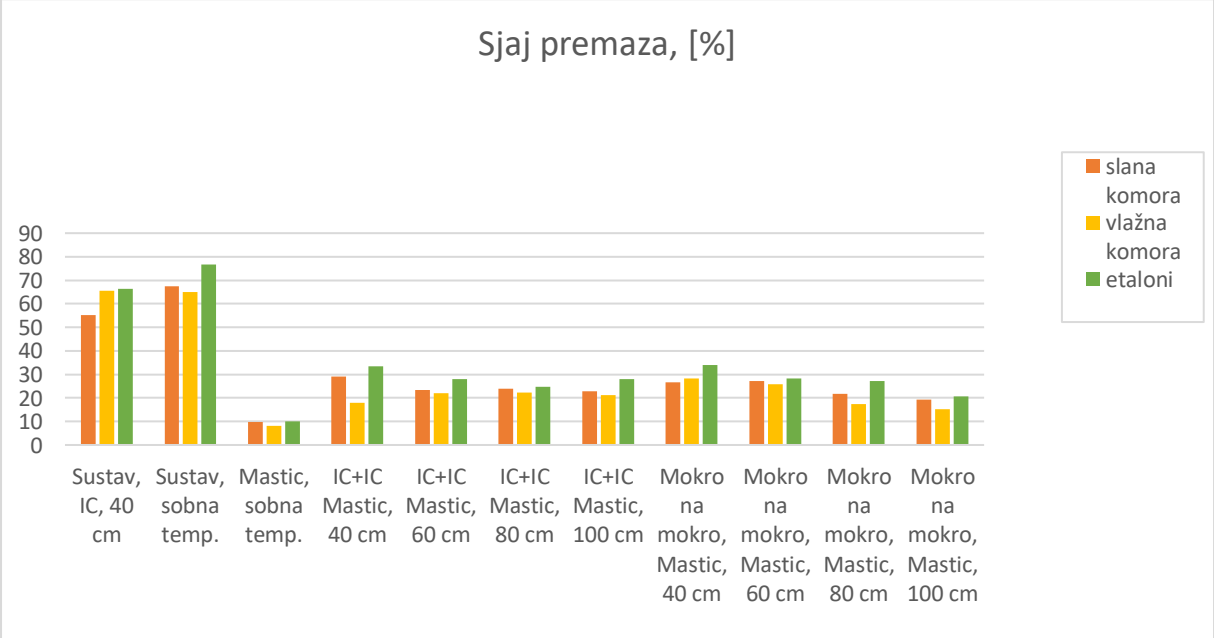

*Slika 53 Pull-off, grafički prikaz, slana komora*

Zaključno, uzorci zaštićeni sustavom premaza i sušeni IC emiterom pokazali su bolje rezultate prionjivosti premaza na podlogu od onih sušenih na sobnoj temperaturi, kod uzoraka koji su bili ispitivani u vlažnoj komori i kod uzoraka koji nisu bili ispitivani niti u slanoj niti u vlažnoj komori, dok je kod uzoraka ispitivanih u slanoj komori situacija obrnuta. Isto tako, valja naglasiti kako razlika u vrijednostima prionjivosti kod zadnje spomenutih uzoraka nije velika (uzorci iz slane komore). Usporedbom dobivenih rezultata prionjivosti kod uzoraka zaštićenih dvostrukim slojem Mastic premaza, zaključuje se da su uzorci sušeni tehnikom „mokro na mokro“ kod uzoraka ispitivanih u vlažnoj komori i kod uzoraka koji nisu bili ispitivani u niti jednoj komori pokazali bolje vrijednosti prionjivosti od uzoraka kod kojih je svaki sloj odvojeno bio sušen IC emiterom. Kod uzoraka ispitivanih u slanoj komori, situacija je obrnuta.

Usporedba uzoraka zaštićenih dvostrukim slojem Mastic premaza i sušenih na sobnoj temperaturi s ostalim uzorcima pokazuje sljedeće: lošija prionjivost od svih IC sušenih premaza kod uzoraka koji nisu bili ispitivani niti u jednoj komori, podjednaka ili bolja prionjivost od svih IC sušenih uzoraka ispitivanih u vlažnoj komori te bolja prionjivost od uzoraka IC sušenih premaza tehnikom „mokro na mokro“ ispitivanih u slanoj komori, a lošija ili podjednaka prionjivost od uzoraka kod kojih je svaki sloj zasebno sušen IC emiterom, ispitivanih u slanoj komori. Svi ispitani uzorci zadovoljili su minimalnu vrijednost od 5 MPa prema normi ISO 12944-6.

### 9.5 Ispitivanje sjaja premaza

Iz rezultata ispitivanja sjaja premaza (slika 54), proizlazi da slana i vlažna komora nisu jako puno utjecale na sjaj premaza, a u slučajevima kada su utjecale, utjecaj je uvijek bio negativan (opadanje sjaja premaza). Također, može se zaključiti da razlika u sjaju premaza između uzoraka ispitivanih u slanoj i uzoraka ispitivanih u vlažnoj komori nije velika. Uzorci zaštićeni sustavom premaza pokazuju puno veći sjaj od uzoraka zaštićenih dvostrukim slojem Mastic premaza, što je i očekivano jer je treći sloj premaza kod uzorka zaštićenog sustavom premaza sjajni završni PUR premaz. Sustav premaza sušen na sobnoj temperaturi sjajniji je od sustava premaza sušenog IC emiterom, ali ta razlika nije značajna . Kod uzoraka zaštićenih dvostrukim slojem Mastic premaza, bez obzira na način sušenja IC emiterom (tehnika „mokro na mokro“ i svaki sloj premaza zasebno sušen IC emiterom) vidljivo je da ti uzorci imaju veći sjaj od uzoraka sušenih na sobnoj temperaturi. Iz ovoga, može se zaključiti da sušenje dvostrukog sloja Mastic premaza IC emiterom povećava sjaj premaza.




*Slika 54 Sjaj premaza, grafički prikaz*

## 9.6 Vrijeme sušenja premaza

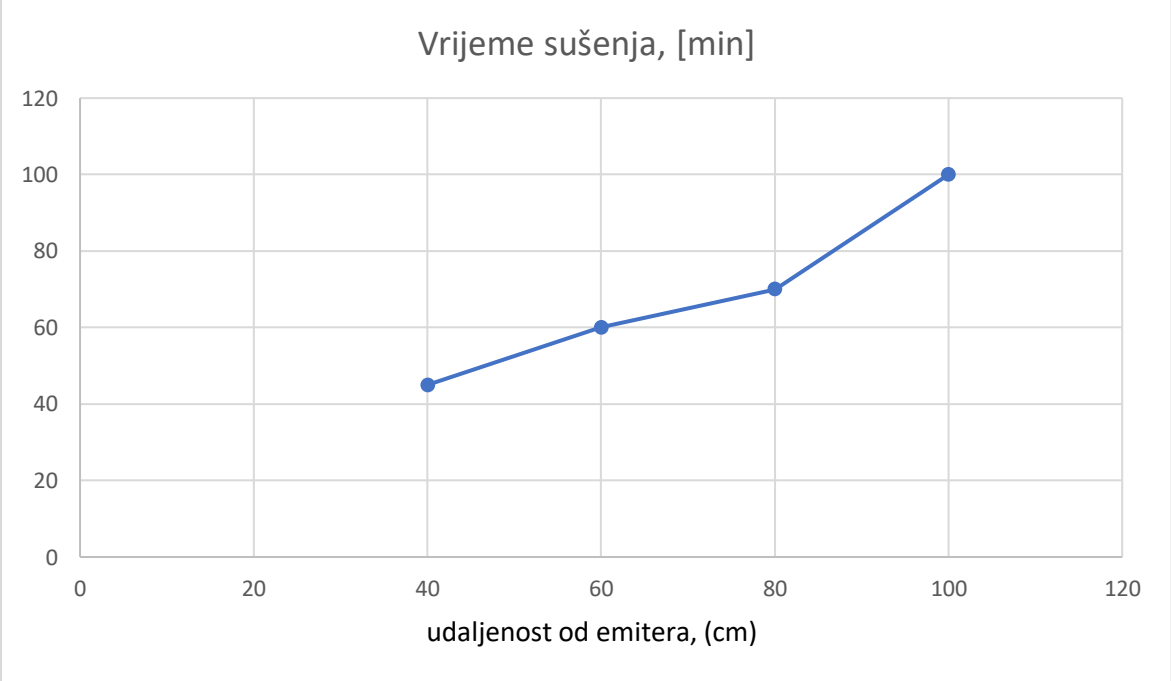
### 9.6.1 Uzorci iz kategorije A (sustav premaza)

Iz izmjerenog vremena sušenja uzoraka sušenih IC emiterom koje ukupno iznosi 72 minute, te usporedbom s vremenom atmosferskog sušenja koje je propisao proizvođač i koje ukupno iznosi 840 minuta, dolazi se do zaključka da je ukupno vrijeme sušenja višestruko smanjeno (više od 10 puta).

### 9.6.2 Uzorci iz kategorije B (dva sloja premaza, tehnika „mokro na mokro“)

U grafu na slici 55 prikazano je kako se vrijeme sušenja povećava povećanjem udaljenosti od IC emitera.

Ukupno vrijeme sušenja za uzorke zaštićene dvostrukim slojem Mastic premaza i sušenih na sobnoj temperaturi iznosi 840 minuta, po preporuci proizvođača. Za uzorke sušene na udaljenosti 40 cm od IC emitera, vrijeme sušenja je smanjeno za skoro 20 puta, dok je za uzorke sušene na udaljenosti 100 cm od emitera vrijeme sušenja smanjeno za malo više od 8 puta.

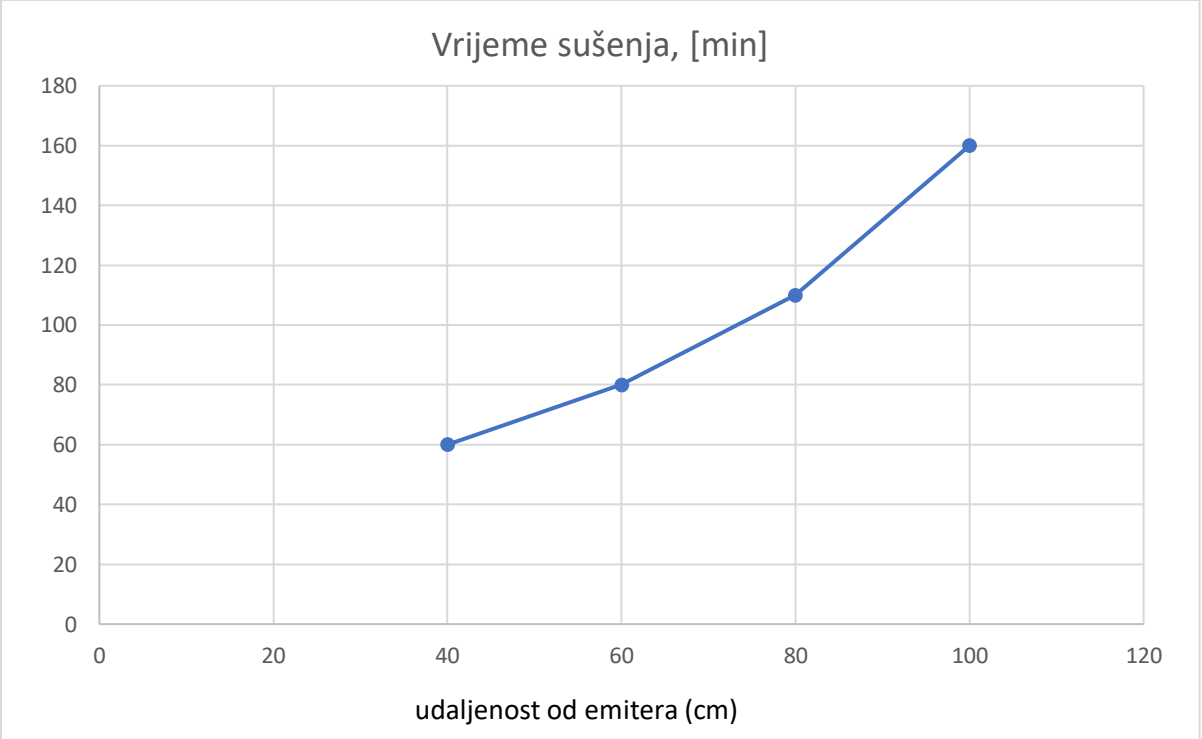



*Slika 55 Vrijeme sušenja, grafički prikaz*

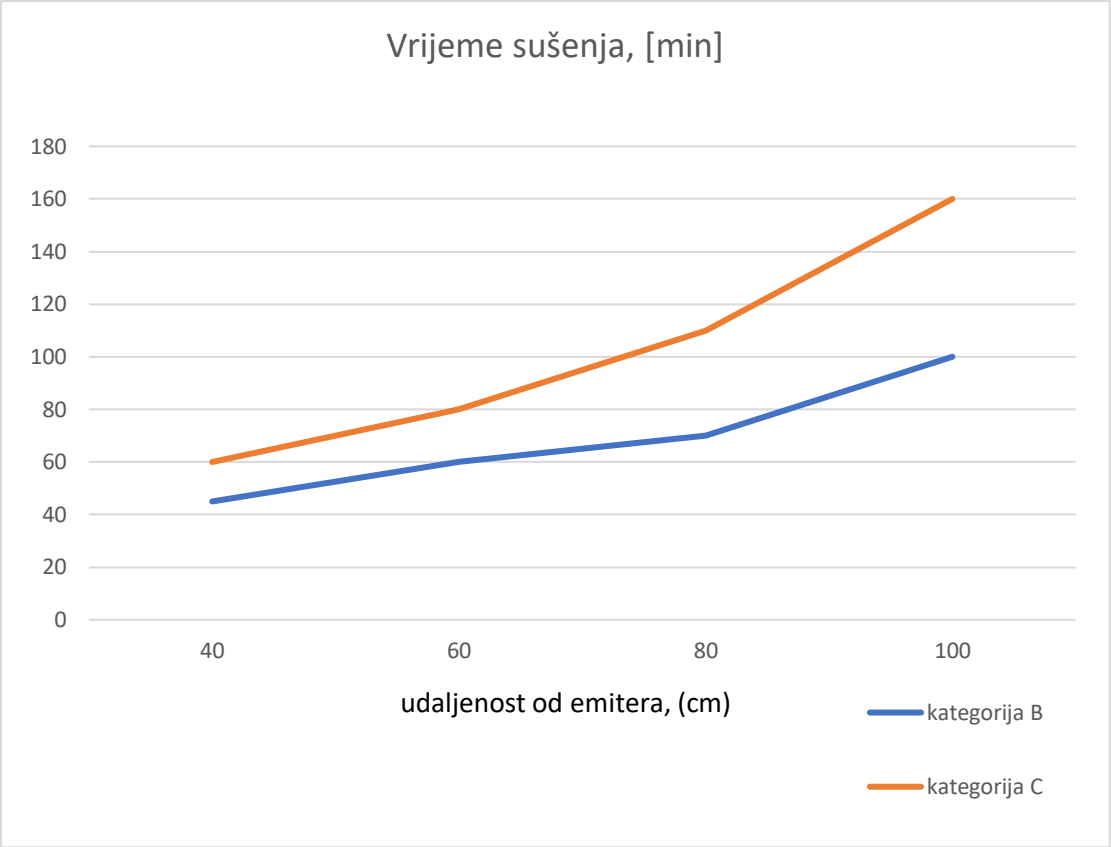
### 9.6.3 Uzorci iz kategorije C (svaki sloj zasebno sušen IC emiterom)

U grafu na slici 56 prikazano je kako se vrijeme sušenja povećava povećanjem udaljenosti od IC emitera.

Ukupno vrijeme sušenja za uzorke zaštićene dvostrukim slojem Mastic premaza i sušenih na sobnoj temperaturi iznosi 840 minuta, po preporuci proizvođača. Za uzorke sušene na udaljenosti 40 cm od IC emitera, vrijeme sušenja je smanjeno za 14 puta, dok je za uzorke sušene na udaljenosti 100 cm od emitera vrijeme sušenja smanjeno za malo više od 5 puta.




*Slika 56 Vrijeme sušenja, grafički prikaz*



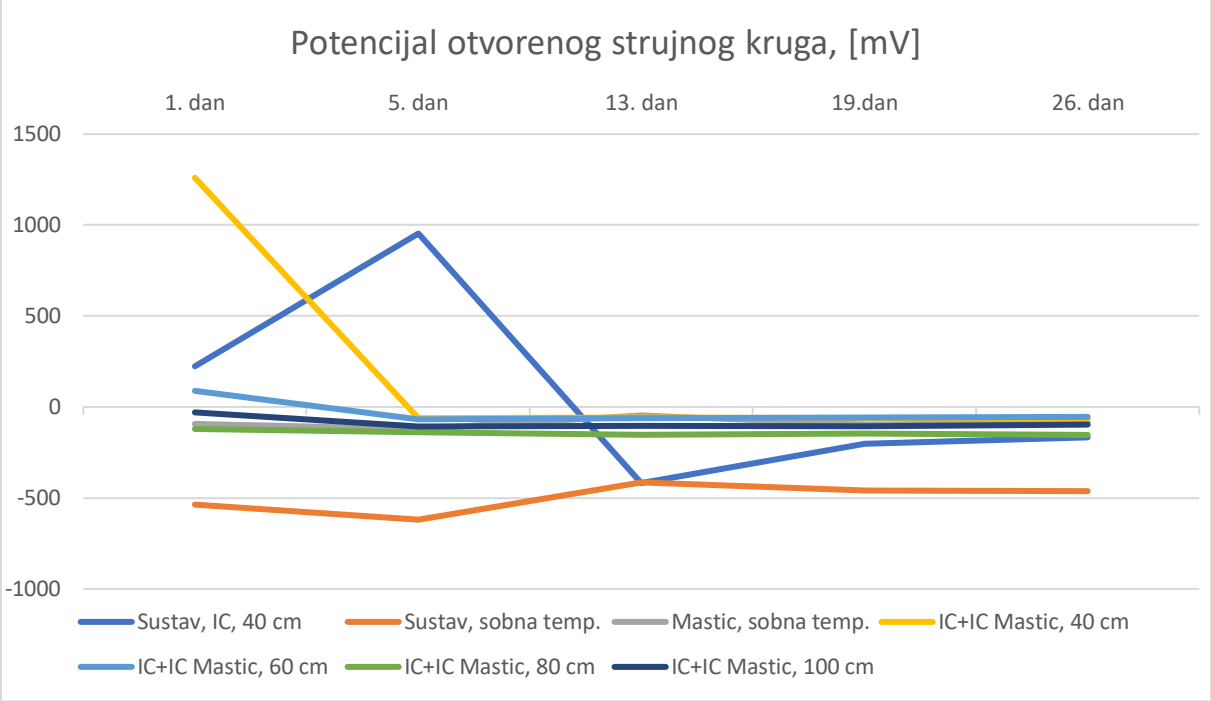

*Slika 57 Vrijeme sušenja (kategorija B i C), grafički prikaz*

Usporedbom vremena sušenja uzoraka iz kategorije B (tehnika „mokro na mokro“) i kategorije C (svaki sloj zasebno sušen IC emiterom) prikazano na slici 57, dolazi se do zaključka da je tehnika „mokro na mokro“ isplativija s obzirom na vrijeme sušenja. Obje tehnike sušenja IC emiterom značajno su ubrzale vrijeme sušenja.

## 9.7 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

### 9.7.1 Potencijal otvorenog strujnog kruga

Rezultati ispitivanja potencijala otvorenog strujnog kruga (slika 58) pokazuju da sve vrijednosti potencijala ili kreću iz negativnog područja i ostaju u njemu, ili se nakon nekog vremena spuštaju u negativno područje i ostaju u njemu. Negativne vrijednosti potencijala upućuju na koroziju. Kod svih uzoraka, nakon 19 dana postiže se stacionarno stanje potencijala.



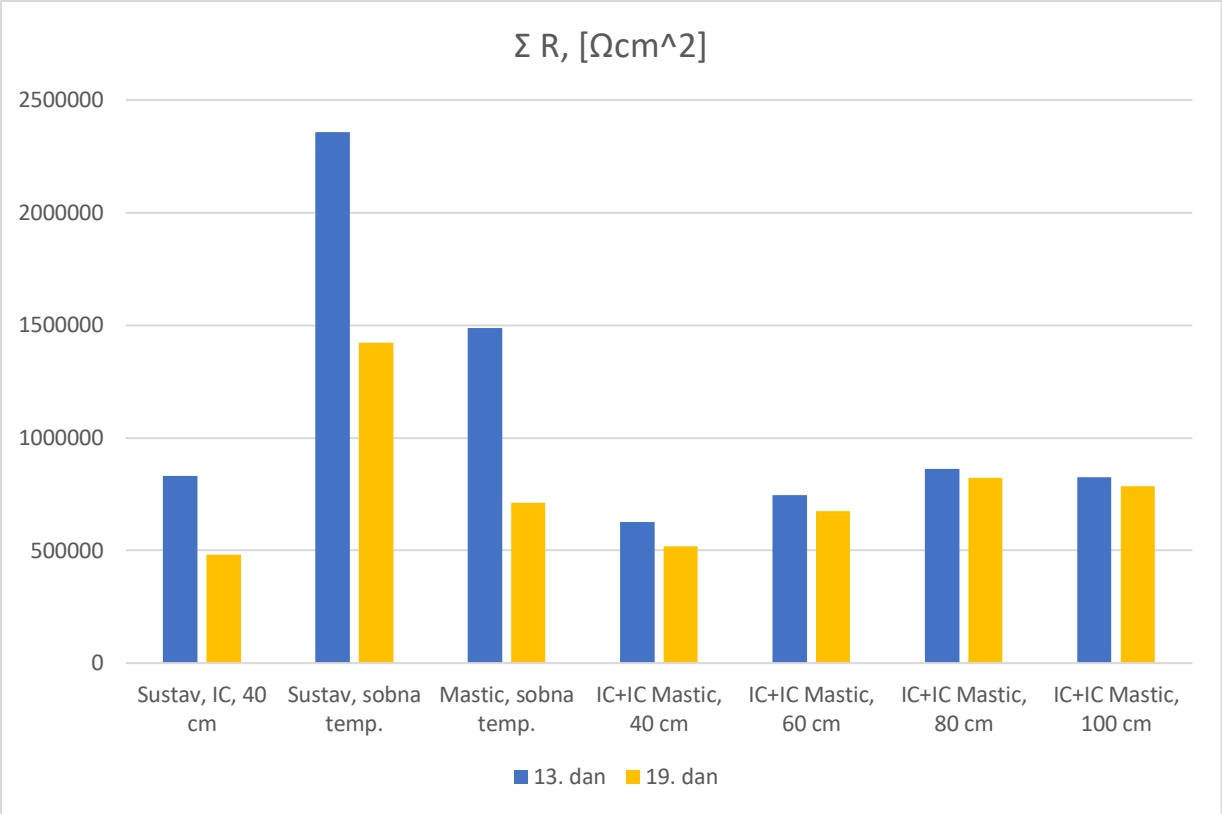

*Slika 58 Potencijal otvorenog strujnog kruga, grafički prikaz*

### 9.7.2 Otpor premaza

U tablici 39 prikazane su sume otpora, a na slici 59 u nastavku prikazan je grafički prikaz podataka.

*Tablica 39 Sume otpora, nakon 13 i 19 dana izlaganja 3,5 %-tnoj otopini NaCl*

| $\Sigma$ R, $[\Omega cm^2]$ | Sustav, IC, 40 cm | Sustav, sobna temp. | Mastic, sobna temp. | IC+IC Mastic, 40 cm | IC+IC Mastic, 60 cm | IC+IC Mastic, 80 cm | IC+IC Mastic, 100 cm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 13. dan | 8,309 $*10^5$ | 2,356 $*10^6$ | 1,487 $*10^6$ | 6,261 $*10^5$ | 7,462 $*10^5$ | 8,628 $*10^5$ | 8,263 $*10^5$ |
| 19. dan | 4,824 $*10^5$ | 1,423 $*10^6$ | 7,118 $*10^5$ | 5,196 $*10^5$ | 6,737 $*10^5$ | 8,227 $*10^5$ | 7,842 $*10^5$ |




*Slika 59 Sume otpora, grafički prikaz*

Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije koji se očituju kao promjena sume otpora pokazuju da, kod uzoraka zaštićenih sustavom premaza, puno veći početni i konačni otpor ima uzorak koji je sušen na sobnoj temperaturi. Važno je primijetiti kako uzorci koji su sušeni na sobnoj temperaturi imaju više vrijednosti početnog otpora, bez obzira je li riječ o sustavu zaštitnog premaza ili o dvostrukom sloju premaza.

Uzorci koji su zaštićeni dvostrukim slojem Mastic premaza i ubrzano sušeni IC emiterom, tako da se svaki sloj sušio odvojeno, pokazuju niže vrijednosti početnog otpora od uzorka koji je zaštićen istim načinom, ali je sušen na sobnoj temperaturi.

Vrijednost konačnog otpora uzorka zaštićenog dvostrukim slojem Mastic premaza i sušenog na sobnoj temperaturi veća je od vrijednosti konačnih otpora uzoraka zaštićenog istim načinom, ali sušenog uz pomoć IC emitera na udaljenostima od 40 i 60 cm. Uzorci sušeni IC emiterom na udaljenostima 80 i 100 cm pokazuju nešto višu vrijednost konačnog otpora od uzorka sušenog na sobnoj temperaturi. Zaključno, rezultati pokazuju kako je kod uzoraka koji su ubrzano sušeni IC emiterom konačna i početna vrijednost sume otpora niža te kako vrijednosti početnog i konačnog otpora rastu porastom udaljenosti uzorka od IC emitera.

Promatrana promjena kapaciteta s obzirom na vrijeme izlaganja elektrolitu pokazuje da nema velike promjene u redu veličina kod niti jednog kapaciteta (kapacitet dvosloja i kapacitet premaza) te kod niti jednog premaza.To nam govori da nije došlo do značajnijeg prodiranja elektrolita u sustav premaza. Konačno, sam izgled uzoraka nakon ispitivanja elektrokemijske impedancijske spektroskopije pokazuje kako do prodiranja elektrolita nije došlo.

### 9.8 Određivanje poroznosti premaza metalografskom metodom

Rezultati su pokazali da su premazi dobro naneseni i kompaktni te kako nikakva poroznost nije vidljiva kod niti jednog ispitanog uzorka.

# 10. Zaključak

Vrijeme sušenja premaza uvelike ovisi o načinu sušenja. Suvremena industrijska proizvodnja sve više ide u smjeru smanjivanja vremena sušenja nekom od metoda za ubrzano sušenje premaza. Infracrveno sušenje, kao jedna relativno nova metoda ubrzanog sušenja premaza, i dalje nije u široj upotrebi u industriji.

U eksperimentalnom dijelu diplomskog rada provedena su usporedna ispitivanja fizikalnih i kemijskih svojstava premaza, kao i vremena sušenja, kod uzoraka koji su sušeni infracrvenom (IC) metodom i kod uzoraka koji su sušeni na sobnoj temperaturi. Uzorci su prije ispitivanja podijeljeni u dvije skupine. Jedna je skupina uzoraka zaštićena sustavom premaza (temeljni premaz - Mastic epoksi premaz - završni premaz), a druga je skupina uzoraka zaštićena dvostrukim slojem Mastic epoksi premaza. Nadalje, druga skupina uzoraka je dodatno podijeljena u dvije skupine, i to tako da je kod prve skupine uzoraka svaki sloj odvojeno sušen IC metodom, dok je druga skupina uzoraka zaštićena tehnikom „mokro na mokro“ što znači da je kod tih uzoraka samo drugi sloj premaza sušen IC metodom. Također, promatrao se utjecaj udaljenosti uzoraka od IC emitera na svojstva premaza.

*Ispitivanje uzoraka u slanoj komori* pokazalo je da nakon izlaganja slanoj komori nema vidljivog bubrenja, pucanja niti ljuštenja premaza.

Rezultati *ispitivanja korozije oko ureza* kod uzoraka ispitivanih u slanoj komori pokazuju kako je kod uzorka koji je zaštićen sustavom premaza i sušen IC emiterom izostala korozija oko ureza, dok je kod uzorka koji je također zaštićen sustavom premaza, ali sušen na sobnoj temperaturi, korozija oko ureza vidljiva. Kod uzoraka zaštićenima dvostrukim slojem Mastic premaza, zaključuje se da je korozija oko ureza manja kod uzoraka kod kojih je svaki sloj odvojeno sušen IC emiterom nego kod uzoraka sušenih tehnikom „mokro na mokro“ .

Nakon *ispitivanja u vlažnoj komori* kod uzoraka nema vidljivog bubrenja, pucanja niti ljuštenja premaza. Ispitani uzorci podjednako su otporni na izlaganje vlažnoj komori.

*Vrijeme sušenja* višestruko je smanjeno kod svih ispitivanih skupina uzoraka koji su bili sušeni IC emiterom u odnosu na uzorke sušene na sobnoj temperaturi. Tako je kod uzoraka zaštićenih sustavom premaza vrijeme sušenja smanjeno za više od 10 puta. Kod uzoraka zaštićenih dvostrukim slojem Mastic premaza, a svaki je sloj odvojeno sušen IC emiterom, vrijeme sušenja je smanjeno za 14 puta (udaljenost od IC emitera 40 cm), odnosno 5 puta (udaljenost od IC emitera 100 cm). Kod uzoraka zaštićenih dvostrukim slojem Mastic premaza tehnikom „mokro na mokro“, vrijeme sušenja je smanjeno za 20 puta (udaljenost od IC emitera 40 cm), odnosno 8 puta (udaljenost od IC emitera 100 cm).

Rezultati *ispitivanja prionjivosti premaza* za podlogu pokazuju kako su svi ispitani uzorci zadovoljili minimalnu vrijednost od 5 MPa.

Iz *ispitivanja sjaja premaza* može se zaključiti kako sušenje dvostrukog sloja Mastic premaza IC emiterom povećava sjaj premaza.

Rezultati promjene otpora kod *ispitivanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom* premaza pokazuju kako su sve početne vrijednosti otpora veće kod uzoraka koji su sušeni na sobnoj temperaturi. Rezultati također pokazuju kako vrijednosti početnog i konačnog otpora rastu porastom udaljenosti uzorka od IC emitera.

Promatrana promjena kapaciteta kod *ispitivanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom*, s obzirom na vrijeme izlaganja elektrolitu, pokazuje da nema velike promjene u redu veličina kod niti jednog kapaciteta premaza (kapacitet dvosloja i kapacitet premaza). To govori da nije došlo do značajnijeg prodiranja elektrolita u sustav premaza.

*Ispitivanje poroznosti premaza metalografskom metodom* pokazalo je kako su svi premazi kompaktni i neporozni.

Konačno, infracrveno (IC) sušenje premaza opširna je i složena tehnika ubrzanog sušenja organskih premaza kojom se ostvaruje podjednaka efikasnost zaštite u odnosu na atmosferski sušene premaze, i višestruko povećana brzina sušenja. Buduća bi se istraživanja trebala usmjeriti ka prednostima ove tehnike kako bi se njezina uporaba i komercijalno proširila.

# 11. Literatura

[1] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović: „Korozija i zaštita premazima“, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2014.

[2] V. S. Sastri: „Challenges in Corrosion: Costs, Causes, Consequences, and Control“, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2015.

[3] R. W. Revie, H. H. Uhlig: „Uhlig's corrosion handbook“, John Wiley & Sons, Inc., Canada, 2000.

[4] G. H. Koch, M. P. H. Brongers, N. G. Thompson: „Corrosion costs and preventive strategies in the United States“ , Federal Highway Administrations, 2002.

[5] T. W. M. Bos: „Prediction of coating durability“, Enschede, Nizozemska, 2008.

[6] I. Esih, Z. Dugi: „Tehnologija zaštite od korozije“, Školska knjiga, Zagreb,1990.

[7] P. Maaß, P. Peißker: „Handbook of Hot-Dip Galvanization“, Wiley- VCH, 2011.

[8] V. Alar: Predavanja Površinska zaštita (nastavni materijali), Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.

[9] Norma EN ISO 12944-3, Corrosion protection of steel structures by protective paint systems, Part 3: Design considerations

[10] I. Esih: „Osnove površinske zaštite“, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.

[11] E. Mattsson: „Basic corrosion technology for scientists and engineers“, Maney Materials Science, 1999.

[12] E. Stupnišek-Lisac: „Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala“, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.

[13] M. Aliofkhazraei: „Developments in corrosion protection“, InTech, 2014.

[14] Nada Rački-Weihnacht: „BOJE I LAKOVI jučer danas sutra“, Chromos boje i lakovi d.d., Zagreb, 2004.

[15] O. Knudsen, A. Forsgren: „Corrosion Control Through Organic Coating“, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2017.

[16] https://bsbgroup.com/blog/a-guide-to-the-corrosion-protection-of-structural-steel-2/, preuzeto 15.03.2019.

[17] M. Prenosil: „Volatile Corrosion Inhibitor Coatings Michael Prenosil, Supplement to Materials Performance“, 2001.

[18] http://www.matica.hr/hr/470/hrvatska-u-svemiru-i-svemir-u-hrvatskoj-25301/, preuzeto 15.03.2019.

[19] http://www.adphos.com/technology/adphosnir-technology/, preuzeto 12.2.2019.

[20] https://www.pfonline.com/articles/understanding-infrared-curing, preuzeto 15.03.2019.

[21] Division of The McGraw Hill Companies, Inc.: „Curing and Drying Operations: The Pros and Cons of Infrared Heating“, 2005.

[22] https://www.paintsquare.com/blog/?fuseaction=view&blogID=323, preuzeto 15.03.2019

[23] https://www.pcimag.com/articles/95313-instant-curing-with-near-infrared-technology, preuzeto 15.03.2019.

[24] https://blog.oceanoptics.com/why-choose-mid-ir-spectroscopy, preuzeto 15.03.2019

[25] J.G.Nienhuis: „Review on drying and curing techniques of coatings“

[26] https://www.drbeasleys.com/blog/2015/07/24/ir-curing/, preuzeto 15.03.2019.

[27] http://www.schuberts.co.uk/what-is-catalytic-ir/, preuzeto 15.03.2019.

[28] https://netek.dk/en/products/, preuzeto 15.03.2019.

[29] https://www.carlisleft.com/en/products/product/bgk-electric-infrared, preuzeto 15.03.2019

[30] R. Knischka, U. Lehmann, U. Stadler, M. Mamak, J. Benkhoff: „Novel approaches in NIR curing technology“, 2008.

[31] J. W. Choi, W. P. Chun, S. Hyun Oh, K. Jung Lee, S. Il Kim: „Experimental studies on a combined near infrared (NIR) curing system with a convective oven”, 2015.

[32] http://www.adphos.com/markets/coil-coating/, preuzeto 15.03.2019.

[33] http://www.ceramicx.com/pulling-apart/, preuzeto 15.03.2019.

[34] https://www.globalfinishing.com/products/revo, preuzeto 15.03.2019.

[35] http://www.sop-international.si/drying, preuzeto 15.03.2019.

[36] A. Amirudin, D. Thierry: „Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals“, 1995.

[37] N. Waters, R. Connolly, D. Brown, B. Laskowski: „ Electrochemical Impedance Spectroscopy for Coating Evaluation using a Micro Sensor“, 2014.

[38] P. L. Bonora, F . Deflorian, L. Fedrizzi: „Electrocemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion “, 1996.

[39] A. M. Ali Alsamuraee, H. I. Jaafer, H. A. Ameen, A. Q. Abdullah: „Electrochemical impedance spectroscopic evaluation of corrosion protection properties of polyurethane /polyvinyl chloride blend coatings on steel“, 2011.

[40] M. Olivier, M. Poelman: „Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for the Evaluation of Electrocoatings Performances“, 2012.

[41] J. Petrić: „Automatska regulacija“, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2012.

[42] Dubravko Majetić, Danko Brezak, Josip Kasać: „Zbirka zadataka iz teorije automatskog upravljanja. Jednovarijabilni sustavi „ Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.

[43] D. Ramírez, R. Vera, H. Gómez, C. Coñajahua: „Evaluation of protecting properties of epoxy coatings on navy steel by electrochemical impedance spectroscopy“, 2005.

[44] H. Cesiulis, N. Tsyntsaru, A. Ramanavicius, G. Ragoisha: „The Study of Thin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy”, 2016.

# PRILOZI

1. Prilog 1, tehnička specifikacija temeljnog premaza Hempadur AvantGuard 750

2. Prilog 2, tehnička specifikacija premaza Hempadur Mastic 4588W

3. Prilog 3, tehnička specifikacija završnog premaza Hempathane HS 55610

4. CD-R disc