Zaštita brodskog trupa antivegetativnim premazima

Kovač, Andrea

Master's thesis / Diplomski rad

2015

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:235:562559

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Andrea Kovač

Zagreb, 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentori:

Doc. dr. sc. Ivan Stojanović, dipl. ing.
Izv. prof. dr. sc. Jerolim Andrić, dipl. ing.

Student:

Andrea Kovač

Zagreb, 2015.

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

Zahvaljujem se svojoj obitelji, dečku i svim prijateljima na podršci, strpljenju i toleranciji tokom svih godina studiranja i izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem se mentoru Prof.dr.sc. Jerolimu Andriću, dipl.ing. na omogućavanju izrade ovog diplomskog rada.

Posebna zahvala mentoru Dr.sc. Ivanu Stojanoviću, dipl.ing. na odvojenom vremenu i iznimnoj susretljivosti.

Posebna zahvala ide i Dobrivoju Đokiću, dipl.ing., Brodotrogir zbog omogućavanja eksperimenta, te svoje nesebičnosti i susretljivosti tokom jednogodišnjeg ispitivanja.

Andrea Kovač

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE
Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne i diplomske ispite studija brodogradnje

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Andrea Kovač** Mat. br.: 0035172013

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **ZAŠTITA BRODSKOG TRUPA ANTIVEGETATIVNIM PREMAZIMA**

Naslov rada na engleskom jeziku: **SHIP HULL PROTECTION BY ANTIFOULING COATINGS**

Opis zadatka:

Pravilno projektirana i izvedena zaštita od korozije broda je od presudne važnosti za njegov radni vijek, obzirom da je brod zahtjevna i složena konstrukcija, koja je izložena izrazito agresivnoj morskoj sredini.

U radu je potrebno izučiti i prikazati tehnologiju zaštite od korozije broda zaštitnim premazima. Posebno treba obraditi problematiku zaštite od obraštanja brodskog trupa, opisati vrste i značajke antivegetativnih premaza, trajnost zaštite te smjernice za njihov odabir. Potrebno je detaljnije opisati samopolirajuće antivegetativne premaze, njihove prednosti i nedostatke.

U eksperimentalnom dijelu rada, u jednom od hrvatskih brodogradilišta, potrebno je snimiti tehnologiju zaštite podvodnog dijela brodskog trupa, izraditi ispitne pločice, odgovarajuće ih pripremiti te zaštiti sustavom premaza za zaštitu od korozije i obraštanja. Također potrebno je provesti terenska i laboratorijska ispitivanja te dati ocjenu učinkovitosti zaštite ispitanih premaza.

Zadatak zadan:	Rok predaje rada:	Predviđeni datumi obrane:
24. rujna 2015.	26. studenog 2015.	2., 3. i 4. prosinca 2015.

Zadatak zadao: Predsjednica Povjerenstva:

Doc. dr. sc. Ivan Stojanović

Izv. prof. dr. sc. Jerolim Andrić

Prof. dr. sc. Nastia Degiuli

Sadržaj:

POPIS SLIKA 3
POPIS TABLICA 6
SAŽETAK 7
ABSTRACT 8
1. UVOD 9
2. KOROZIJA 10
2.1. Ekonomski pogled na koroziju 13
2.2. Metode zaštite od korozije 14
3. OBRAŠTANJE 18
3.1. Ekonomski i ekološki pogled na obraštanje 24
4. POVRŠINSKA ZAŠTITA PREMAZIMA 25
4.1. Organske prevlake 25
4.1.1. Veziva 27
4.1.2. Otapala 31
4.1.3. Pigmenti 32
4.1.4. Punila 32
4.1.5. Aditivi 32
5. PROTUOBRAŠTAJUĆI PREMAZI 33
5.1. Povijest protuobraštajućih premaza 33
5.2. Suvremena tehnologija antivegetativnih premaza 36
5.2.1. Biocidni antivegetativni premazi 36
5.2.2. Neobraštajući premazi 36
5.2.3. Tvrdi inertni premazi 37
6. BIOCIDNI ANTIVEGETATIVNI PREMAZI 38
6.1. Premazi temeljeni na prirodnim smolama 38
6.1.1. Antivegetativni premazi s topivom matricom (engl. controlled depletion polymer, CDP) 38
6.1.2. Antivegetativni premazi s netopivom matricom (engl. contact leaching antifoulings) 39
6.2. Tehnologija samopolirajućih kopolimera (*engl. selfpolishing copolymer, SPC*) 40
6.3. Hibridna SPC/CDP tehnologija 42
6.4. Biocidi korišteni u protuobraštajućim premazima 43
7. PRIPREMA POVRŠINE 45
7.1. Temeljni radionički premazi 47
8. POSTUPCI NANOŠENJA PREMAZA 49
9. TEHNOLOGIJA ZAŠTITE BOJENJEM U BRODOGRADILIŠTU „BRODOTROGIR“ 51

10. EKSPERIMENTALNI RAD 59
10.1. Terensko ispitivanje 59
10.1.1. Priprema uzoraka 59
10.1.2. Antikorozivni premaz korišten na uzorcima 60
10.1.2.1. Zaštitni premaz P1 61
10.1.3. Povezni premaz P2 korišten na uzorcima 64
10.1.4. Antivegetativni premazi korišteni na uzorcima 65
10.1.4.1. Premaz AV 1 66
10.1.4.2. Premaz AV 2 68
10.1.4.3. Premaz AV 3 69
10.1.4.4. Premaz AV 4 71
10.1.5. Mjerenje debljine 73
10.1.6. Praćenje uzoraka 73
10.2. Laboratorijska ispitivanja 94
10.2.1. Ispitivanje debljine premaza – HRN EN ISO 2808 95
10.2.2. Katodno odvajanje – ASTM G8 - 96 96
10.2.3. Ispitivanje u slanoj komori – HRN EN ISO 9227 99
10.2.4. Ispitivanje prionjivosti Pull - off metodom - HRN EN ISO 4624 103
10.2.5. Analiza skenirajućim elektronskim mikroskopom 110
11. ZAKLJUČAK 116
Literatura: 118

POPIS SLIKA

Slika 1. Brod oštećen korozijom [4] 11
Slika 2. Tanker „Erika“ - kolaps brodske konstrukcije uslijed djelovanja korozije [7] 12
Slika 3. Udio korozije u BDP-u SAD-a, 2013. godine [8] 13
Slika 4. Skeniranje elektronskim mikroskopom sluzi dijatomeja koje rastu na protuobraštajućem premazu baziranom na bakru [12] 19
Slika 5. Ličinka balanida [12] 20
Slika 6. Odrasli balanidi [12] 20
Slika 7. Zelena alga Enteromorpha [12] 21
Slika 8. Prikaz organizama koji nastanjuju podvodni dio trupa broda [13] 21
Slika 9. Obraštaj algama i balanidima [16] 23
Slika 10. Obraštaj balanidima i crvima cjevašima [17] 23
Slika 11. Slučaj teškog mekog i tvrdog makroobraštaja [18] 23
Slika 12. Komponente premaza 26
Slika 13. Shema trošenja premaza s topivom matricom [26] 39
Slika 14. Shema trošenja premaza s netopivom matricom [26] 40
Slika 15. Shema trošenja samopolirajućih premaza [27] 42
Slika 16. Načini nanošenja premaza 49
Slika 17. Park limova, Brodotrogir 51
Slika 18. Profili na ulazu u sačmarilicu 52
Slika 19. Ulaz u sačmarilicu 52
Slika 20. Sačmarilica 53
Slika 21. Ulazak u komoru za bojenje i komora iznutra 53
Slika 22. Profili zaštićeni temeljnim radioničkim premazom 54
Slika 23. Stupnjevi pripreme za zavare [29] 55
Slika 24. Flekanje kritičnih mjesta na konstrukciji 57
Slika 25. Čelični uzorci prije i poslije sačmarenja 60
Slika 26. Čelični uzorak (pločica) prije uranjanja, nakon tjedan dana provedenih u moru, vidljiva je opća korozija i nakon 8 mjeseci provedenih u moru, vidljivi su korozijski produkti i obraštaj 60
Slika 27. Sustav zaštite 61
Slika 28. Nanošenje Premaza P1 63
Slika 29. Čelični uzorci zaštićeni antikorozivnim Premazom P1 63

Slika 30. Aktiviranje antikorozivnog Premaza P1 brušenjem 63
Slika 31. Označeni uzorci nakon zaštite antikorozivnim Premazom P1 65
Slika 32. Ispitni uzorci zaštićeni Premazom AV 1 67
Slika 33. Ispitni uzorci zaštićeni Premzom AV 2 69
Slika 34. Prikaz Premaza AV 3 prije i nakon uranjanja [33] 69
Slika 35. Prikaz strukture Premaza AV 3 70
Slika 36. Ispitni uzorci zaštićeni Premazom AV 3 71
Slika 37. Ispitni uzorci zaštićeni Premzom AV 4 72
Slika 38. Uranjanje uzoraka 74
Slika 39. Uzorci 1.4. (izložen suncu) i 1.5. (u hladu) zaštićeni Premazom AV 1, mjesec dana nakon uranjanja u more 76
Slika 40. Uzorci 2.4. (izložen suncu) i 2.5. (u hladu) zaštićeni Premazom AV 2, mjesec dana nakon uranjanja u more 77
Slika 41. Uzorci 3.4. (izložen suncu) i 3.5. (u hladu) zaštićeni Premazom AV 3, mjesec dana nakon uranjanja u more 78
Slika 42. Uzorci 4.5. (izložen suncu) i 4.4. (u hladu) zaštićeni Premazom AV 4, mjesec dana nakon uranjanja u more 79
Slika 43. Uzorci 1.4. (izložen suncu) i 1.5. (u hladu) zaštićeni Premazom AV 1, godinu dana nakon uranjanja u more 82
Slika 44. Uzorci 2.4. (izložen suncu) i 2.5. (u hladu) zaštićeni Premazom AV 2, godinu dana nakon uranjanja u more 83
Slika 45. Uzorci 3.4. (izložen suncu) i 3.5. (u hladu) zaštićeni Premazom AV 3, godinu dana nakon uranjanja u more 84
Slika 46. Uzorci 4.5. (izložen suncu) i 4.4. (u hladu) zaštićeni Premazom AV 4, godinu dana nakon uranjanja u more 85
Slika 47. Nezaštićeni uzorak 0. mjesec i godinu dana nakon uranjanja 86
Slika 48. Prikaz porasta mase obraštaja u određenim periodima tokom godine dana na uzorcima 1.4. (izložen suncu) i 1.5. (u hladu) 88
Slika 49. Prikaz porasta mase obraštaja u određenim periodima tokom godine dana na uzorcima 2.4. (izložen suncu) i 2.5. (u hladu) 88
Slika 50. Prikaz porasta mase obraštaja u određenim periodima tokom godine dana na uzorcima 3.4. (izložen suncu) i 3.5. (u hladu) 89
Slika 51. Prikaz porasta mase obraštaja u određenim periodima tokom godine dana na uzorcima 4.5. (izložen suncu) i 4.4. (u hladu) 89
Slika 52. Prikaz porasta mase obraštaja u određenim periodima tokom godine dana na uzorku 0. izloženog suncu 90
Slika 53. Prikaz porasta obraštaja na uzorcima uronjenim u more na godinu dana 1.4. i 1.5. zaštićenih Premazom AV 1 91

Slika 54. Prikaz porasta obraštaja na uzorcima uronjenim u more na godinu dana 2.4. i 2.5. zaštićenih Premazom AV 2 92
Slika 55. Prikaz porasta obraštaja na uzorcima uronjenim u more na godinu dana 3.4. i 3.5. zaštićenih Premazom AV 3 92
Slika 56. Prikaz porasta obraštaja na uzorcima uronjenim u more na godinu dana 4.4. i 4.5. zaštićenih Premazom AV 4 93
Slika 57. Mjerenje debljine 95
Slika 58. Mjerne točke 95
Slika 59. Ispitni uzorak u toku eksperimenta 97
Slika 60. Otpuštanje vodika 97
Slika 61. Zarezani djelovi kružnog presjeka pod kutem 30° i odvojeni centralni dio od podloge 98
Slika 62. Slana komora, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB 99
Slika 63. Uzorci u slanoj komori 100
Slika 64. Uzorci nakon 480 sati provedenih u slanoj komori 101
Slika 65. Nanošenje ljepila na ispitni valjak 103
Slika 66. Postupak mjerenja adhezije premaza uređajem Elcometer 108 104
Slika 67. Pull – off test uzoraka na kojima je proveden test katodnog odvajanja 105
Slika 68. Pull – off test uzoraka na kojima je proveden test slane komore 107
Slika 69. Pull – off test uzoraka 1.4., 2.4., 3.4., 4.5. uronjenih u more na godinu dana 108
Slika 70. Pull – off test uzoraka 1.5., 2.5., 3.5., 4.4. uronjenih u more na godinu dana 109
Slika 71. Presjek sustava zaštite uvećan 200 puta mikroskopom Olympus GX51 110
Slika 72. Analize protuobraštajućeg premaza AV 1 111
Slika 73. Analize protuobraštajućeg premaza AV 2 112
Slika 74. Analize protuobraštajućeg premaza AV 3 113
Slika 75. Analize protuobraštajućeg premaza AV 4 114

POPIS TABLICA

Tablica 1. Biocidi koji se koriste u antivegetativnim premazima 44
Tablica 2. Primjer plana bojenja 58
Tablica 3. Fizikalna svojstva Premaza P1 62
Tablica 4. Fizikalna svojstva Premaza P2 64
Tablica 5. Prikaz korištenih protuobraštajućih premaza na ispitnim uzorcima 65
Tablica 6. Fizikalna svojstva Premaza AV 1 66
Tablica 7. Fizikalna svojstva Premaza AV 2 68
Tablica 8. Fizikalna svojstva Premaza AV 3 70
Tablica 9. Fizikalna svojstva Premaza AV 4 71
Tablica 10. Debljina premaza pojedinih uzoraka 73
Tablica 11. Masa obraštaja 87
Tablica 12. Masa obraštaja na antivegetativno zaštićenoj strani uzorka 91
Tablica 13. Debljine premaza 96
Tablica 14. Uvjeti ispitivanja u slanoj komori 99
Tablica 15. Ocjene Premaza AV 1, AV2, AV 3 i AV 4 prema ISO 4628 – 2, ISO 4628 – 3 i ISO 4628 – 4 normama. 102
Tablica 16. Udio pojedinih elemenata u protuobraštajućim premazima dobiveni uređajem Olympus Delta XRF Analyzer 115

SAŽETAK

Nekvalitetni premazi ili njihovo nekorektno nanošenje mogu dovesti do korozijskih procesa koji slabe konstrukciju broda. Osim korozije, nakon porinuća brod postaje podložan obraštanju. Ako podvodni dio brodskog trupa nije pravilno zaštićen dolazi do gomilanja mase koja uzrokuje povećanje otpora kao i mogućnosti oštećenja premaza što opet može dovesti do korozijskih procesa. S ekonomskog pogleda dodatna masa uslijed obraštaja uzrokuje smanjenje brzine i povećanje potrošnje goriva koja za sobom povlači veće novčane gubitke.

U radu su teorijski obrađene i eksperimentalno ispitane dvije vrste antivegetativnih premaza, samopolirajući i premazi s topljivom matricom kako bi se dobio uvid u protuobraštajna svojstva premaza, njihovu korozijsku otpornost i otpornost na katodno odvajanje uslijed rada katodne zaštite. Ispitivanje je provedeno u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu i na terenu u brodogradilištu „Brodotrogir“ u Trogiru.

Ključne riječi: brod, obraštanje, antivegetativni premazi, ispitivanje

ABSTRACT

Coating systems with poor quality or their incorrect application can lead to corrosion processes which could weaken the structure of the ship. Beside corrosion, after launching ship becomes subject of fouling. If underwater ship hull is not protected properly it can lead to accumulation of mass that causes an increase in resistance and the possibility of coating damage which can also lead to corrosion processes.
From a economic view additional weight due fouling causes reduction in speed and increase fuel consumption, which entails greater financial losses.

In this paper antifouling coatings are analyzed theoretically and tested experimentally on two types of antifouling, self-polishing and coatings with soluble matrix. Experimental part was made to gain insight into the properties of antifouling coatings, their resistance to corrosion and resistance to cathodic separation due to work cathodic protection.
The survey was conducted in the Laboratory for the protection of materials at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb and on the field in the shipyard "Brodotrogir" in Trogir.

Key words: ship, fouling, antifouling coatings, research

1. UVOD

Svakodnevno smo svjedoci da svijest o koroziji kao izrazito štetnom djelovanju na materijal konstrukcije postaje sve jača što vodi do sve veće važnosti primjene različitih metoda za zaštitu koje u konačnici utječu na cijenu konstrukcije. Stoga su pravilan izbor materijala i pravilna zaštita nužni kako bi konstrukcija održala predviđeni radni vijek bez dodatnih iznenadnih troškova, ali i ono što je najvažnije, osigurala rad siguran za čovjeka i okoliš.

Propadanje konstrukcijskog materijala nastoji se usporiti ili spriječiti raznim postupcima koji se nazivanju površinska zaštita jer većina štetnih pojava i procesa se odvija na površini materijala [1].

Veliki izazov u vidu površinske zaštite broda predstavlja zaštita protuobraštajućim premazima. Obraštanje je fenomen koji se događa na podvodnom dijelu trupa brodova i ostalih uronjenih objekata bez obzira u kojim se morima nalaze. Dosadašnjom tehnologijom obraštanje je nemoguće izbjeći, ali ga se kvalitetnom zaštitom može usporiti. Obraštaj uzrokuje novčane gubitke jer raste potreba za održavanjem. Kako bi se produljilo eksploatacijsko vrijeme, odnosno smanjila potreba za održavanjem potrebno je odabrati i valjano nanijeti protuobraštajući premaz.

U radu je dan teorijski prikaz pojava koje oštećuju površinu podvodnog dijela trupa broda te postupke površinske zaštite kako do njih ne bi došlo. Također je prikazan eksperimentalni rad kojim se jasno mogu vidjeti razlike u kvaliteti zaštite pojedinih antivegetativnih premaza u istim realnim i laboratorijskim uvjetima.

2. KOROZIJA

Korozija dolazi od latinskog glagola *corrodere* što znači nagrizati [2]. Najraširenij je štetni proces kojemu su podložni konstrukcijski materijali. Štetni procesi prate konstrukcijske materijale od trenutka njihova dobivanja pa sve do otpreme na otpad ili recikliranje [3]. Dakle, to je štetno trošenje konstrukcijskoga materijala čija brzina ovisi o materijalu koji korodira kao i njegovoj okolini [2].

Korozija je spontan proces koji je posljedica težnje povratka metala u spojeve u kojima se nalazi u prirodi (rude i minerali). Proces dobivanja metala odvija se metalurškim procesima koji zahtijevaju unos energije pri čemu je metalno stanje ono koje sadržava visoku energiju. Prirodna težnja metala je da reagiraju s drugim tvarima i oslobađanjem energije prelaze u stanja niže energije. Smanjivanje slobodne energije pokretačka je sila procesa korozije koja je uzrok štetnom procesu ili pojavi. Pokretačka sila i otpor isto ovise o unutarnjim i vanjskim čimbenicima oštećivanja. Unutarnje čimbenike predstavlja obilježje materijala kao: sastav materijala, veličina i oblik kristala, oblika predmeta, itd. Vanjski su čimbenici povezani sa medijem koji okružuje materijal, temperaturom, tlakom, itd. [3].

Razlikujemo kemijsku i elektrokemijsku koroziju. Kemijska korozija nastaje djelovanjem agresivnog kemijskog elementa na površinu materijala, a zbiva se u neelektrolitima, tj. u medijima koji ne provode električnu struju. Pri tom nastaju spojevi metala s nemetalnim elementima, najčešće sulfidi i oksidi. Elektroliti koji u praksi izazivaju kemijsku koroziju vrući su plinovi i organske tekućine. Kemijska korozija u vrućim plinovima najčešće se pojavljuje kod ventila i u ispušnim cijevima motora broda, te kod toplinske obrade čelika (zavarivanju, toplinskoj obradi itd.) i pri radu uređaja na visokim temperaturama, gdje se korozijski oksidni produkt pojavljuje u obliku okujine. Organske tekućine mogu uzrokovat kemijsku koroziju samo ako su bezvodne kao što su nafta i njezini derivati (tekuća goriva i maziva) te otapala na bazi ugljikovodika za odmašćivanje i razrjeđivanje boja [1, 3].

Elektrokemijska korozija javlja se na metalima i legurama u dodiru s elektrolitima kao što su voda i vodene otopine kiselina, lužina, soli, vlažnim tlom te vlažnom atmosferom pri čemu se odvijaju reakcije oksidacije i redukcije. Odnosno, to je redoks proces u sustavu metal/elektrolit, u kojem dolazi do oksidacije (ionizacije, otpuštanja elektrona) metala u slobodni metalni ion te redukcije (depolarizacije, primanja elektrona) nekog oksidansa, tzv. depolarizatora.

Broj elektrona koji se oslobađa u anodnoj reakciji mora biti jednak broju elektrona koji se troše u katodnoj reakciji, odnosno anodna struja mora biti jednaka katodnoj struji. Reakcije se moraju zbivati istodobno da bi došlo do korozije. Elektrokemijska korozija nastaje stvaranjem galvanskog članka između dva metala i elektrolita. Razlika njihovih potencijala stvorit će napon koji će proizvesti struju elektrona. Koji će metal biti anoda, a koji katoda u galvanskom članku ovisi o njihovom standardnom elektrodnom potencijalu, odnosno svojstvu pojedinog metala da otpušta elektrone kad je uronjen u neki elektrolit. Anodu će predstavljati metal nižeg potencijala i on će davati elektrone, oksidirati te će njegovi ioni izlaziti u otopinu. Anoda je ona koja korodira jer se troši predavajući elektrone. Elektroni s anode vanjskom vezom odlaze do katode na kojoj se vežu za pozitivne ione elektrolita (katione) čime dolazi do redukcije [1, 3]. Elektrokemijska korozija vrlo je raširena jer je veliki broj metalnih predmeta, strojeva i postrojenja izloženo vodi ili vodenim otopinama, vlažnome zraku ili vlažnoj atmosferi koji djeluju kao elektrolit.

U brodogradnji je od velike važnosti elektrokemijska pošto je plovilo ili pomorski objekt konstantno izložen agresivnoj atmosferi. Nepravilno zaštićena konstrukcija može imati za posljedicu mijenjanje izgleda metalnih površina, smanjenje čvrstoće strukture te propadanje materijala kao što je vidljivo na slici 1.



Slika 1. Brod oštećen korozijom [4]

Zbog nedovoljnog znanja ili manjka brige mnoge su se pomorske nesreće dogodile upravo zbog korozije. U razdoblju od 1960. do 1991. godine izgubljeno je ili oštećeno više od 44 broda za rasuti teret, a više od 120 pomoraca izgubilo je život [5].

Najbolji je primjer nesreće uzrokovane korozijom tanker Erika (slika 2) koji je 1999. godine isplovio iz Francuske prema Siciliji noseći 35 milijuna litara nafte. Na putu je brod zahvatila velika oluja, te je počeo pucati tako da su se na trupu pojavile nekoliko metara široke pukotine. Trenutak prije nego što je brod puknuo na pola, posada je spašena, no ekološka katastrofa bila je neizbježna. Naftna je mrlja onečistila više od 250 milja obale i ubila 75 000 ptica. Francuska je istraživačka agencija Bureau d¨Enquetes sur les Accidents en Mer u siječnju 2000. godine dala izvještaj gdje je zaključeno da je do nesreće došlo zbog korozije koja je oslabila trup broda što je dovelo prvo do njegova savijanja i na kraju do katastrofalnog brodoloma [5]. Sud je 2008. godine presudio optuženima da moraju isplatiti 192 milijuna eura 101 građanskoj strani u parnici [6]. Godinu dana nakon te tragične nesreće, Europska je unija dogovorila strože mjere za kontrolu pomorskog prijevoza.



Slika 2. Tanker „Erika“ - kolaps brodske konstrukcije uslijed djelovanja korozije [7]

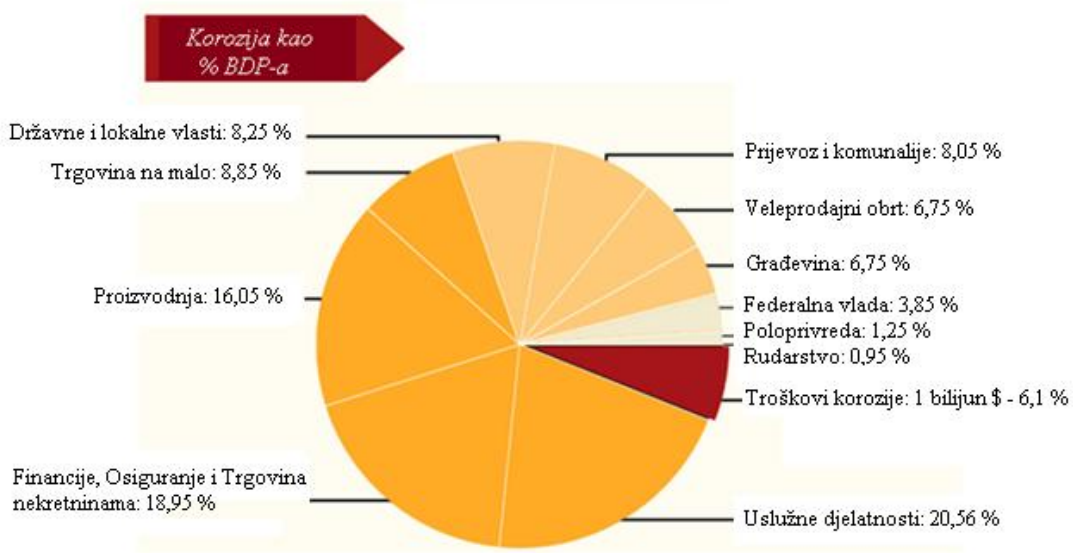
2.1. Ekonomski pogled na koroziju

Korozija skraćuje vijek trajanja, poskupljuje održavanje, smanjuje masu i uporabnu vrijednost materijala u obliku sirovine, poluproizvoda i proizvoda te uzrokuje nesreće. Elementi trupa broda troše se što uvjetuje smanjenje opće i lokalne čvrstoće broda, te može doći do smanjenja debljine stijenke brodske strukture. Svi navedeni razlozi vode do velikih gubitaka [2].

Prema istraživanju iz 2003. godine koje je financirala U.S. Federal Highway Administration (FHWA), a podržala ga je udruga NACE - International, troškovi zbog korozije u SAD-u koji obuhvaćaju metode zaštite, popravke i zamjenu dostižu do 3,1 % BDP-a što je oko 267 milijardi američkih dolara [5].

No, istraživanje provedeno 2013. godine donosi nevjerojatne rezultate. Procijenjeno je da troškovi korozije u SAD-u iznose preko 1 bilijun dolara (1 000 000 000 000 $) godišnje. Trošak korozije u SAD-u ima udio u BDP-u od 6,1% i jedan je od najvećih pojedinačnih troškova u američkom gospodarstvu [8].

Slika 3 prikazuje udio BDP-a pojedinih područja u SAD-u 2013. godine.



Slika 3. Udio korozije u BDP-u SAD-a, 2013. godine [8]

U Republici je Hrvatskoj 1954. godine dana prva procjena štete nastale djelovanjem korozije provedena od strane Saveza inženjera i tehničara za zaštitu materijala. Dobivenim proračunom koji se bazirao na razlici stvarne amortizacijske stope i amortizacijske stope koja bi se mogla postići racionalnom zaštitom konstrukcija i prema stanju privrede 1990. godine, šteta od korozije bi iznosila i do 2 milijarde dolara na godinu.

Prema statistici švedskog instituta za koroziju, od korozije je tijekom 33 godine propalo 44 % ukupno proizvedenog željeza. Podatak iz 1975. godine govori kako je 40 % proizvodnje čelika u SAD-u trošeno na zamjenu korodiranih dijelova [3].
Primjera istraživanja štetnosti korozije ima mnogo, a svaki od njih ukazuje na razornu moć korozije i troškova koji ju prate u obliku izravnih gubitaka, tj. troškova popravaka i zamjene korodirane opreme, nanošenje prevlaka i provođenja drugih zaštitnih mjera te troškove primjene skupljih i postojanijih legura umjesto ugljičnog čelika [3].

2.2. Metode zaštite od korozije

Metode zaštite od korozije u tehnici se klasificiraju prema načinu provođenja [3]:

- primjenom korozijski postojanih materijala
- zaštitnim prevlačenjem
- konstrukcijsko-tehnološkim mjerama
- elektrokemijskom zaštitom
- zaštita inhibitorima korozije.

Poznavanje korozijskog ponašanja materijala omogućuje racionalan izbor konstrukcijskog materijala. Korozijsko ponašanje određenog materijala ovisi o mediju u kojem se nalazi te fizikalnim uvjetima. Izbor materijala ovisi o njegovoj cijeni, mehaničkim, tehnološkim i korozijskim svojstvima. Brzina korozije mjerodavna je veličina za ocjenu nekog konstrukcijskog materijala (ako korozija približno ravnomjerno napada cijelu izloženu površinu) [6]. Korozijsko je ponašanje jedan od važnijih kriterija za izbor materijala jer se pravilnim izborom materijala izravno utječe na trajnost i sigurnost konstrukcije u različitim uvjetima eksploatacije. Danas se sve više za izradu konstrukcija, njenih dijelova ili opreme koju je teško održavati i štititi, primjenjuju korozijski postojani materijali. Pod korozijski postojanijim materijalom smatra se onaj na kojem u jednakim vanjskim uvjetima dolazi do manje intenzivnog razaranja na površini ili do neželjenih promjena mikrostrukture. Naprimjer, nezaštićeni niskougljični čelik, sivi lijev, aluminij i Al-Cu legura imaju slabu otpornost na koroziju u morskoj vodi, pa dolazi do brzog razaranja. Dok nehrđajući čelik, monel, nikal, bakar, mjed, Al-bronca, novo srebro imaju vrlo dobru do izvrsnu otpornost na koroziju u morskoj vodi [3].

Brod je izložen morskoj vodi, djelovanju mikroorganizama, atmosferilijama, ultraljubičastom zračenju, niskim i povišenim temperaturama, agresivnim medijima koje prevoze i sl. O ovim uvjetima ovisi odabir sustava zaštite [5]. Zaštita prevlačenjem služi kao barijera prema agresivnom mediju, te je jedan od načina kočenja ili sprječavanja korozije metala. Zaštitno djelovanje prevlaka ovisi o postojanosti prema agresivnom mediju, debljini, kompaktnosti i čvrstoći prianjanja. Postoje metalne i nemetalne prevlake, a nemetalne se dijele na organske i anorganske. U zaštiti čeličnih konstrukcija najveću primjenu imaju organske prevlake. Zaštitno djelovanje prevlake ovisi o vrsti i debljini prevlake, o stupnju njezine kompaktnosti i o čvrstoći prianjanja. S obzirom na to, na kvalitetu prevlake utječe predobrada metalne površine, samo nanošenje i završna obrada prevlake [3]. Podvodni dio trupa potrebno je zaštititi antikorozivnom bojom koja će biti postojana s obzirom na agresivni medij u kojem se nalazi. Nadalje, nanose se i antivegetativni (protuobraštajući) premazi koji sprječavaju obraštanje površine brodskog trupa. Antivegetativni premazi jako su bitni s ekonomskog gledišta jer obraštanje brodskog trupa oštećuje antikorozivni premaz, bitno smanjuje brzinu broda i povećava potrebe potrošnje goriva. Zaštitno prevlačenje najraširenija je metoda zaštite od korozije koja je primijenjena na čak $3/4$ svih metalnih konstrukcija u obliku organske tvari koja stvara opnu na površini metala [3].

Pravilnim se konstrukcijsko tehnološkim mjerama također može produžiti vijek trajanja opreme. Potrebno je što bolje oblikovati konstrukciju kako bi se mogla lako čistiti i kvalitetno zaštititi prevlakama. Nadalje, pri proračunu je potrebno uzeti u obzir smanjenje dimenzija zbog korozije, te provoditi plansko i preventivno održavanje. Također je bitno racionalno kombinirati konstrukcijske materijale, odnosno izbjegavati spajanje metala različitih elektrodnih potencijala da bi se izbjeglo nastajanje bimetalne korozije [9].

S korozijskog je gledišta potrebno birati tehnološki proces izrade koji daje proizvode što homogenije strukture i teksture, sa što manje zaostalih naprezanja i sa što glađom površinom. Na konstrukcijama korozijske probleme najčešće uzrokuju voda i njeno zadržavanje pa je zbog toga potrebno konstrukciju oblikovati na način da se na njoj ne zadržava voda. Poznavanje korozijskih oštećenja i mehanizama korozijskih procesa temeljni su preduvjeti za uspješna konstrukcijska, tehnološka i projektna rješenja u svrhu izbjegavanja i smanjivanja korozijskih oštećenja. Konstrukcijsko-tehnološke mjere mogu znatno usporiti korozijski proces i produžiti vijek trajanja konstrukcije i opreme te osigurati njihovu projektiranu korozijsku postojanost [3].

Elektrokemijsku zaštitu prvi je put upotrijebio Sir Humphry Day 1824. godine kada je upotrijebio cink za zaštitu bakrenih oklopa na drvenim trupovima ratnih brodova u morskoj vodi. Danas je elektrokemijska zaštita raširena i upotrebljava se za zaštitu uronjenih i ukopanih metalnih konstrukcija koje su teško pristupačne za održavanje premazima, kao npr. cjevovodi, lučka postrojenja, brodovi, spremnici, izmjenjivači topline i armatura u građevinarstvu [3]. Elektrokemijska zaštita bazira se na promjeni elektrodnog potencijala. Tako se razlikuje zaštita na temelju snižavanja elektrodnoga potencijala, tj. katodna zaštita i zaštita povišenjem potencijala, odnosno anodna zaštita. Metal u elektrolitu neće korodirati ako mu se potencijal negativira do ravnotežnog potencijala anoda korozijskih članaka. Ta se polarizacija naziva katodnom zaštitom i može se postići kontaktom s neplemenitijim materijalom ili spajanjem s negativnim polom vanjskog izvora struje u zatvorenom strujnom krugu. Anodna se zaštita koristi za metale koji su skloniji pasivnosti [9]. Anodno se zaštićuju nehrđajući čelici, Ti i njegove legure, Cr-prevlake, Al i ugljični čelici u otopinama nitrata i sulfata. Jedan od najčešćih primjera korištenja anodne zaštite je zaštita čeličnog spremnika za čuvanje visokokoncentrirane sumporne kiseline [3]. Katodna zaštita neplemenitijim metalom, ujedno i naziva protektorska zaštita provodi se spajanjem konstrukcije s neplemenitijim metalom u galvanski članak, u kojem je protektor anoda. Ona se ionizacijom otapa (korodira) dajući katione i elektrone koji odlaze na zaštićenu konstrukciju. Protektori se troše pa se nazivaju i žrtvovanim anodama. Za zaštitu čeličnih konstrukcija rabe se protektori od cinka, magnezija, aluminija i njegovih legura, a za zaštitu konstrukcija od bakra i bakrenih legura koriste se željezni protektori. Za zaštitu aluminija upotrebljavaju se anode od čistog cinka ili magnezijevih legura [9]. Pri katodnoj zaštiti narinutom strujom konstrukcija se preko regulatora/ispravljača spaja na minus pol izvora struje, dok su na plus pol spojene pomoćne anode koje mogu biti trajne ili potrošne. Potrošne su najčešće od konstrukcijskog ugljičnog čelika, a trajne od ferosilicija, grafita, nikla, olova, platiniranoga titana, itd. Djelotvorna zaštita postiže se ako je konstrukcija polarizirana na vrijednosti unutar intervala zaštitnih potencijala između $-1{,}05<E<-0{,}8$ *V*. Ako je potencijal negativniji od *-1,05 V* dolazi do prezasićenosti konstrukcije i anode se prebrzo troše. U brodogradnji se katodno zaštićuju svi dijelovi broda koji su u dodiru s morem, pri čemu se kombiniraju i katodna zaštita protektorima i narinutom strujom.

Pri zaštiti brodskog trupa protektorima, na krmeni se dio montira uvijek više anoda nego uzduž trupa jer je uz krmu bitno veća gustoća korozijske, pa prema tomu i zaštitne struje zbog visoke turbulencije morske vode u vožnji kao i zbog kontakta trupa s plemenitijim Cu-legurama i legiranim čelicima od kojih se izrađuju propeleri i osovine. Katodna zaštita žrtvovanim anodama često se primjenjuje za privremenu zaštitu od korozije broda. Najčešće kod opremanja broda gdje postoji opasnost od korozije nezaštićenih podvodnih dijelova trupa broda kao područja koja su bila na potkladama na navozu [3].

Inhibitori korozije su tvari anorganskog ili organskog porijekla koji u malim koncentracijama onemogućuju korozijske procese. Prema načinu djelovanja razlikujemo: anodne (sprječavaju ionizaciju metala - anodnu reakciju), katodne (koče katodnu reakciju - redukciju vodika ili kisika) i mješovite (usporavaju anodnu i katodnu reakciju). Najvažniji anodni inhibitori su kromati, nitriti, molibdati, volframati i vanadati koji se često nazivaju opasnima jer uz nedovoljnu koncentraciju ne pasiviraju čitavu metalnu površinu, smanjujući anodnu i povećavajući katodnu površinu što izaziva rupičastu koroziju. Katodni inhibitori izravno koče katodnu reakciju ili djeluju kao taložni inhibitori, tvoreći na lokalnim katodama netopljive produkte. Katodni inhibitori dodani u bilo kojoj količini smanjuju brzinu korozije i nisu opasni. Mješoviti inhibitori imaju katodno i anodno djelovanje odnosno, usporavaju anodnu i katodnu rekaciju. Najpoznatiji primjeri ovih inhibitora su želatina, agar-agar, škrob, tanin, K-glukonat [3]. Posebnu skupinu čine hlapivi inhibitori korozije (VCI) koji štite metal od atmosferske korozije. To su organske tvari koje imaju dovoljno visok tlak para te isparavanjem iz čvrste faze čine okolinu nekorozivnom. Pri isparavanju pokrivaju metalnu površinu te formiraju tanki molekularni film koji štiti metal. Rabe se u obliku praha ili se njihovom alkoholnom otopinom natapaju papiri, odnosno spužvaste tvari [10]. Primjena inhibitora pokazala se uspješnom na mnogim tehničkim područjima. Primjenjuju se u sustavima za grijanje i hlađenje, u parnim kotlovima, pri dobivanju i preradi nafte i plina, u kemijskoj idustriji, itd. Zbog svog specifičnog djelovanja kao jednolikog ispunjavanja prostora i stvaranja zaštitnog filma na površini metala čime se usporava dodir s okolinom i medijem, hlapljivi inhibitori nalaze primjenu za zaštitu nepristupačnih mjesta brodskih konstrukcija kao što su npr. kobilica, list kormila iznutra, rog kormila, bokoštitnik.

3. OBRAŠTANJE

Obraštanje (*engl. fouling*) je svjetski poznat fenomen koji označava kolonije biljnih i životinjskih organizama nastanjenih na uronjene površine. To podrazumijeva njihovo prihvaćanje, pričvršćivanje i rast na podvodnom dijelu trupa broda ili drugim uronjenim površinama [11].

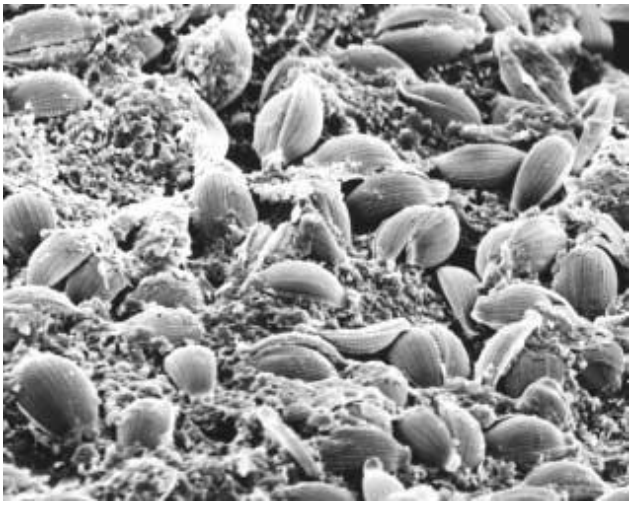
Provode se razna istraživanja o obraštanju koja su uglavnom usmjerena na razumijevanje adhezije između organizama koji luče hidrofobno ljepilo i površine koju nastanjuju kako bi se mogli razvijati premazi koji bi se pimjenjivali za usporavanje ili spriječavanje tog procesa. Bilo bi moguće kemijsku strukturu premaza prilagoditi na način da organizmima ne predstavlja interesantno mjesto za obitavanje. Ovakav vid istraživanja može pridonijeti razvoju ekološki prihvatljivog načina za suzbijanje obraštaja [12].

Obraštanje je dinamičan proces u kojem se razlikuje meko i tvrdo obraštanje i podijeljeno je u četiri stadija. Meki obraštaj sadrži alge, beskralježnjake kao što su mekani koralji, spužve, anemone, plaštenjake i hidroide. U tvrdi obraštaj spadaju balanidi, dagnje i crvi cjevaši.

U minutama nakon uranjanja čista površina brodskog trupa apsorbira molekularni film sastavljen od otopljenog organskog materijala i molekula kao što su polisaharidi, proteini i fragmenti proteina. Dakle, prvi stadij obraštanja se dešava nakon nekoliko minuta. Nakon prvog stadija stvoreni su povoljni uvjeti za daljne obraštanje ili drugi stadij obraštaja. U roku od nekoliko sati nastaju kolonije bakterija, jednostanične alge (dijatomeje) i cijanobakterije (plavo-zelene alge). Ovi organizmi koji nastanjuju površinu tvore mali biofilm koji čini skup prihvaćenih stanica koji se naziva mikroobraštaj ili sluz.

Dijatomeje ili alge kremenjašice su jednostanične alge u kojima je protoplast zatvoren u stijenci građenoj od silicijeva dioksida ili kremena sastavljenoj od preklopljenih polovica koju nazivamo frustulum. Diatomeje prevladavaju u početnom biofilmu. Prianjaju na površinu na način da izlučuju ljepljivu supstancu muko-polisaharida kroz duguljasti otvor koji se nalazi na preklopu frustule. Izlučena tvar dijatomejama pruža mehanizam klizne pokretljivosti. Prihvaćene stanice se brzo dijele što vodi do kompaktnog biofilma debljine i do 500 μm [11, 12].

Na slici 4 je prikazan rast dijatomeja na površini premaza.



Slika 4. Skeniranje elektronskim mikroskopom sluzi dijatomeja koje rastu na protuobraštajućem premazu baziranom na bakru [12]

Zbog prisutnosti adhezijskih izlučevina i hrapavosti na trup se „hvata“ još čestica i organizama. To uključuje spore algi, morske gljivice i protoze. Prijelazni stadij od biofilma mikroba na složeniju zajednicu smatramo trećim stadijem obraštanja.

Četvrta i završna faza uključuje naseljavanje i rast većih morskih beskralježnjaka (kao što su balanidi, mekušci, mahovnjaci), zajedno s rastom makroalgi (morske trave) [11].

Spriječavanje obraštanja je u biti problem mogućnosti prianjanja obraštajnih organizama. Interakcija između ljepljivog materijala i podloge odvija se u dvije faze i to vlaženje podloge pomoću ljepila te otvrdnjavanje istog. Proces vlaženja određuje stvarno područje dodira između podloge i ljepila te ima važnu ulogu u interakcijskoj sili među njima. Proces otvrdnjavanja određuje strukturu čvrstog filma pa prema tome utječe na mehanička svojstva i čvrstoću prianjanja. Predstavnici svih životinjskih skupina koje sudjeluju u obraštanju koriste ljepljive materijale koji mogu biti trajni ili privremeni. Mehanizmi adhezije kao i molekularna karakteristika tih ljepila su uglavnom nepoznanica. Iznimka tome je proteinsko ljepilo koje proizvodi plava dagnja koja pripada članovima obitelji polipeptida. Dagnje proizvode niti kako bi se prihvatile za čvrstu podlogu u međuplimnim zonama. To rade na način da ispruže iz ljušture stopalo nalik jeziku i pritisnu ga čvrsto uz podlogu iz kojeg žlijezde izlučuju tekućinu koja se sastoji od proteina. Ta se tekućina brzo stvrdne i pretvori u tanku nit. Ako ima više niti to se zove bisus, odnosno snop kojim je dagnja pričvršćena za podlogu.

Drugi primjer je ljepilo balanida koje sadrži hidrofobne proteine različite od proteina plavih dagnji. Prianjanje balanida je našto drugačije. Ličinke balanida plivaju slobodno u vodi i moraju pronaći pogodnu čvrstu površinu kako bi postali odrasli balanidi. Ličinka balanida ima dva izdanka (Slika 5) kojima „šeta“ površinom i luči ljepilo iz jednostaničnih žlijezda. „Šetajući“ ostavlja iza sebe tragove privremenog ljepila. Nakon odabira odgovarajućeg mjesta ličinka otpušta proteinsko ljepilo preko izdanaka. Ljepilo ide uokolo, suši se za nekoliko sati i pričvršćuje ga za podlogu. Čvrsti organizam naknadno prelazi u stadij kalcificiranog odraslog balanida (Slika 6) [12].



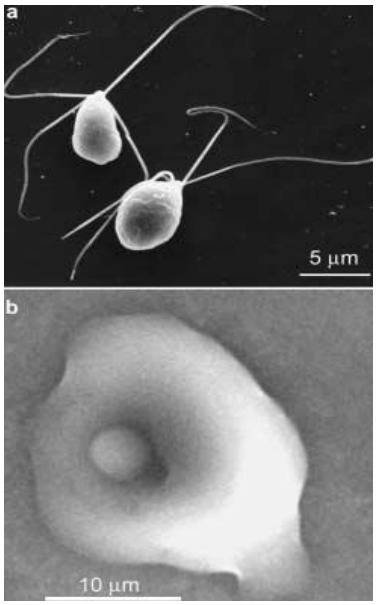
Slika 5. Ličinka balanida [12]



Slika 6. Odrasli balanidi [12]

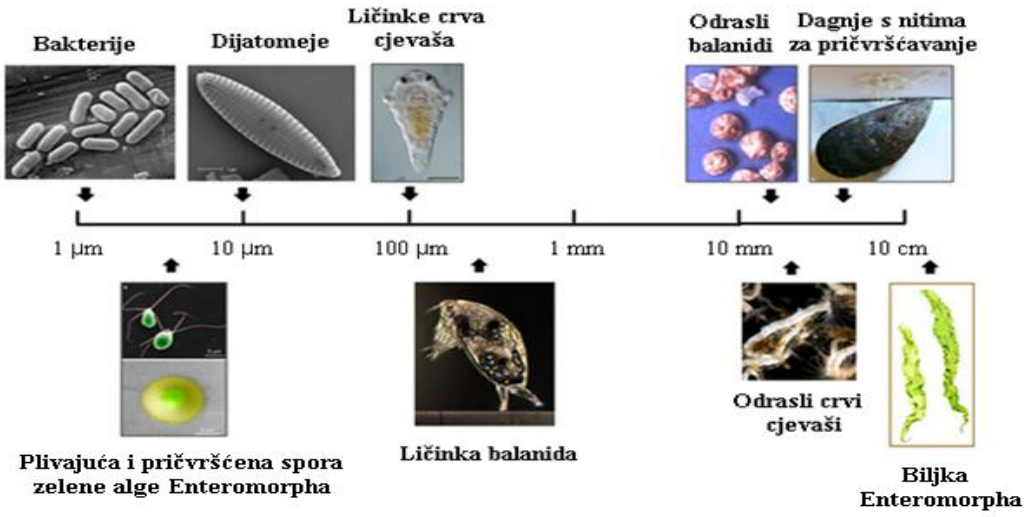
Najbitniji predstavnik mekog makroobraštaja je zelena alga Enteromorpha većini je poznata kao skliska obraslina na stijenama u zoni plime i oseke. Enteromorpha nastanjuje nove površine kroz proizvodnju velike količine mikroskopski pokretnih spora (Slika 7a).

Pokretne spore se brzo prihvaćaju kada „uoče“ pogodnu površinu za nastanjavanje, te se čvrsto prihvate za podlogu ljepilom koje luče (Slika 7b) te klijaju nakon svega nekoliko sati. Nakon prihvaćanja za podlogu povlaće bič i učvršćuju se snažnim ljepilom [12].



Slika 7. Zelena alga Enteromorpha [12]

Slika 8 prikazuje učestale organizme koji obraštaju podvodni dio brodskog trupa od početnog nastanjivanja bakterija pa sve do mekog i tvrdog makroobraštaja. Na slici se može vidjeti i debljina filma koji tvore određeni organizmi.



Slika 8. Prikaz organizama koji nastanjuju podvodni dio trupa broda [13]

Obraštanje je vrlo dinamičan proces koji ovisi o geografskoj lokaciji, godišnjem dobu, strujanju mora, mehaničkim oštećenjima, slanosti mora, količini svjetla, temperaturi, zagađenju i dostupnosti nutrijenata. Najugroženiji su brodovi koji plove pri nižim brzinama, brodovi male aktivnosti, te brodovi koji najviše plove u tropskim i suptropskim morima [11].

Raspodjelu obraštanja biljnih i životinjskih organizama možemo raspodijeliti po dužini brodskog trupa [11]:

- na površini od vodne linije pa 1 - 2 metra u dubinu dominiraju alge i možda nekoliko školjaka (*balanidi*). Obraštanje u ovom pojasu nastupa prvo i najjače je izraženo
- niže od toga pojasa pojavljuju se razasute školjke, mahovnjaci, crvi cjevaši
- ravnim dnom broda dominiraju hidroidi (engl. *hydroids*), balanidi (priljepci, engl. *barnacles*), školjke (engl. *mussels*), plaštenjaci (engl. *tunicates*) i mahovnjaci (engl. *bryozoa*).

Potopljeni dio nezaštićenog brodskog trupa može nakupiti do 150 kilograma obraslina po četvornom metru za manje od šest mjeseci. Za veće brodove, kao što su VLCC (Very Large Crude Carriers), obraštanje može doseći do 6 000 tona na otprilike 40 000 četvornih metara (IMO, 2002) [14].

Na brodskom trupu obraštanje rezultira velikom hrapavosti koja rezultira smanjenjem brzine broda ili povećanjem potrošnje goriva za istu brzinu.

U prvih par mjeseci službe broda otpor trenja (Rf) po danu raste [15]:

- 0,25 % Rf u hladnim morima
- 0,5 % Rf u toplim morima.

Ispitivani su brodovi koji su proveli 6 mjeseci do više godina i rezultati su pokazali da je prosječno povećanje ukupnog otpora 30 – 35 %. Povećanjem otpora raste i potrebna snaga stroja za održavanje određene brzine. To znači da nakon obraštanja pri snazi stroja koja je bila potrebna prije obraštanja, pad brzine je od 1 – 2 čv. Iz ovoga se vidi da je brod potrebno redovito održavati kako bi bio ekonomički iskoristiv [15].

Slikama 9, 10 i 11 su prikazane razne mogućnosti obraštaja. Slika 9 prikazuje brod mekim obraštajem, slika 10 brod prekriven tvrdim obraštajem i slika 11 teški slučaj obraštaja koji je kombinacija mekog i tvrdog.



Slika 9. Obraštaj algama i balanidima [16]



Slika 10. Obraštaj balanidima i crvima cjevašima [17]



Slika 11. Slučaj teškog mekog i tvrdog makroobraštaja [18]

3.1. Ekonomski i ekološki pogled na obraštanje

Posebnu pažnju treba posvetiti zaštiti podvodnog dijela trupa broda od obraštaja ne samo iz estetskih već i zbog ekonomskih razloga [19]. Glavni ciljevi brodovlasnika u radnom vijeku broda su da brod ima maksimalnu učinkovitost u eksploataciji i da pri tom troši minimalno goriva. Obraštanje i dotrajalost površine glavni su uzroci povećanja hrapavosti, a hrapavost vanjske oplate podvodnog dijela trupa broda ima najveći utjecaj na otpor trenja. Povećanje otpora trenja ovisi o vrsti organizama koji su naseljeni na površinu. Prema tome prisutnost sluzi povećava otpor trenja za 1 do 2 %, morske trave za 10 %, a dok pojava školjkaša uzrokuje povećanje trenja za čak 40 %.

Iz navedenog se može lako zaključiti da pojava obraštanja zahtijeva redovito održavanje broda, odnosno njegovo redovito dokiranje, pripremu površine i nanošenje premaza. S tim rastu troškovi i smanjuje se efektivno radno vrijeme broda [11]. Procijenjeno je da obraštanje košta američku mornaricu 1 milijardu dolara godišnje [12].

Većina današnje svjetske flote koristi neku vrstu biocidnog protubraštajućeg premaza za zaštitu trupa broda. Osim biocida koriste se i pojačivači biocida kako bi premaz bio što uspješniji protiv organizama koji sudjeluju u obraštaju. Bilo kakva vrsta biocida je otrovna za organizme i narušava ekološku ravnotežu područja u kojem se plovilo kreće [20].

Okoliš se također onečišćuje rastom obraštaja. Kako je već navedeno, povećanjem obraštaja raste i otpor broda. Brod mora stići na vrijeme na zadanu lokaciju, kako ne bi trpio novčane gubitke, pa se povećava potrošnja goriva kako bi se dostigla određena brzina za koju je prije obraštanja trebalo manje snage. Povećanjem potrošnje goriva povećava se i emisija štetnih plinova [11].

IMO (International Maritime Organization) radi na tome da se smanji prijenos invazivnih morskih vrsta kako ne bi došlo do narušavanja prirodne ravnoteže. Kako brodovi plove na velikim udaljenostima moguće je da prenesu obraštaj iz jedne zemlje u drugu u kojoj te vrste mogu predstavljati opasnost za ljude, životinje i biljke u tom morskom okruženju [20].

4. POVRŠINSKA ZAŠTITA PREMAZIMA

Konstrukcijski su materijali podložni procesima koji smanjuju njihovu uporabnu vrijednost. Takvo se oštećivanje materijala može usporiti ili spriječiti primjenom površinske zaštite. Korozijski se procesi mogu usporiti primjenom zaštitnih prevlaka koje služe izoliranju osnovnoga materijala od agresivnog medija koji ga okružuje, radi njihovog međusobnog kemijskog djelovanja. Zaštita metala organskim prevlakama danas je najraširenij oblik zaštite metala od korozije. Organskim se prevlakama smatraju sve one koje čini kompaktnima organska tvar tvorbom opne. Takvi se slojevi dobiju nanošenjem organskih premaznih sredstava (bojenjem i lakiranjem), uobičajenim podmazivanjem, plastifikacijom (prevlačenjem plastičnim masama), gumiranjem i bitumenizacijom. Izraz boje i lakovi rabe se i za premazna sredstva i za gotove prevlake nastale njihovim sušenjem. One se također nazivaju naličima ili premazima [3].

Prevlake moraju štititi podlogu, ali glavna svrha im može biti različita ovisno o namjeni prevlake. Podjela premaza prema namjeni [5]:

- temeljni radionički premaze ili shopprimeri
- antikorozijske boje
- premazi za zaštitu od obraštanja.

Prije nanošenja premaza potrebno je površinu odgovarajuće pripremiti.

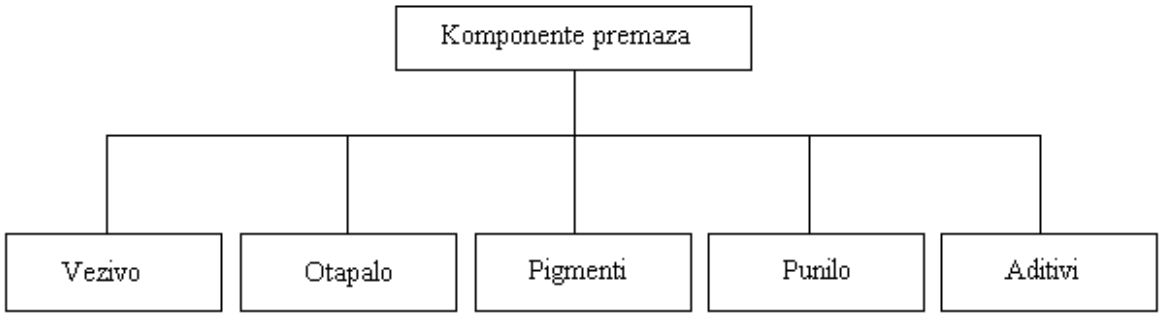
4.1. Organske prevlake

Danas najraširenija metoda antikorozivne zaštite su organske prevlake. Uloga prevlake je da stvori opnu koja odvaja osnovni materijal od korozivne sredine u kojoj se nalazi. Proizvodi se miješanjem različitih omjera veziva, pigmenata, punila, otapala i aditiva pa prema tome postoji veliki broj proizvoda [3, 21].

Premazna sredstva se mogu klasificirati na mnogo načina, a ovo su neka od njih [21]:

- prema sastavu, najčešća je podjela prema vrsti veziva, a može biti i prema vrsti pigmenta ili otapala/razrjeđivača
- prema osnovnoj svrsi, da li su to sredstva za zaštitu od: korozije, biološkog obraštanja, požara, mehaničkog oštećenja, itd.
- prema izgledu, mogu biti bezbojne ili obojane, mutne ili sjajne, itd.
- prema podlogama koje se nanose, da li se nanose na drvo, metal, itd.
- prema broju sastojaka koji se miješaju prije nanošenja, mogu biti jedno-, dvo- i višekomponentna premazna sredstva
- prema ulozi u premaznom sustavu, da li su temeljna, međuslojna, pokrivna premazna sredstva, itd.
- prema načinu skrućivanja sloja, da li se suše fizikalnim isparavanjem razrjeđivača/otapala ili kemijski otvrdnjavaju reakcijama u vezivu ili s vezivom
- prema namjeni u brodogradnji: temeljni radionički, antikorozivni i antivegetativni premaz.

Boje i lakovi su premazna sredstva koje sušenjem stvaraju prevlaku i uloga im je zaštitno dekorativna. Slika 12 prikazuje komponente premaza.



Slika 12. Komponente premaza

4.1.1. Veziva

Vezivo ima ulogu stvaranja opne. Kao veziva se koriste neisparljive organske tvari u tekućem ili praškastom stanju koje povezuju sve komponente premaznog sredstva, a nakon nanošenja stvaraju tvrdi zaštitni sloj.
U određenom premaznom sredstvu često se kombiniraju različita veziva kako bi se postigla željena svojstva premaza. Veziva koja su danas raširena u primjeni se dobivaju od: sušivih masnih ulja, poliplasta (od njih najraširenije alkidne smole), derivata celuloze, prirodnih smola, prirodnog ili sintetičkog kaučuka i bituminoznih tvari [3, 21].

Sušiva ulja

Sušiva ulja su najstarija veziva koja se dobivaju iz sjemenki lana (laneno ulje), soje, kokosa i nekih vrsta trospskog drveća kao npr. tungovo ulje, a suše se otvrdnjavanjem pod djelovanjem kisika iz zraka. Po kemijskom sastavu su esteri glicerola i masnih (karbonskih) kiselina. Sušenje ovih boja je oksidacijsko. Debljina uljnih boja koje se nanose ograničena je količinom kisika potrebnog za sušenje. Ako je nanesen deblji sloj boje (40-50 μm na horizontalnoj površini) kisik penetrira presporo i dublji slojevi boje ostaju mekani. Prednosti im je što su primjenjivi za drvo i metale, žilavi su i postojani u atmosferi. Ekološki su vrlo prihvatljive jer im u sastavu nisu prisutna opasna otapala. Nedostatci su im mekan film, neotpornost na visoke temperature i nepostojanost u mnogima kapljevinama. Zbog navedenih nedostataka i relativno dugog vremena sušenja uljne boje su gotovo u potpunosti izgubile primjenu pred oksidativno sušivim alkidnim smolama [3, 22].

Alkidne smole

Izraz alkid je izvedenica od riječi alkohol -al i riječi kiselina (engl. acid) –cid, koje je kasnije promijenjeno u –kid. Alkidne smole najraširenija su poliplastična veziva i to su poliesteri viševalentnih alkohola i dvovalentnih karbonskih kiselina. Postoji više podjela alkidnih smola, a jedna od njih je podjela na: sušive, nesušive i polusušive. Premazi sastavljeni od čistih alkida su glatki i tvrdi. Zbog krhkosti dodaju se masna ulja koja prevlake čini mekšima i žilavijima, pa su otporniji na savijanje i udarce.

Alkidne smole je moguće još podijeliti po sadržaju masnih kiselina prisutnih u sastavu na [22]:

- kratkouljne (40 % masnih kiselina)
- srednjeuljne (40 - 60 % masnih kiselina)
- dugouljne (60 - 70 % masnih kiselina)
- vrlo dugouljne (> 70 % masnih kiselina).

Alkidne smole su dale znantan doprinos kvaliteti premaza što je utjecalo na razvoj modificiranih smola od kojih razlikujemo [22]:

- stiren modificirane alkidne smole – brže se suše, imaju bolju otpornost prema vodi i kemikalijama i manju sklonost žučenju, ali imaju i nedostatke kao što su: slaba otpornost na grebanje i manja otpornost na otapala koja često izaziva dizanje filma kod obnavljanja
- akril modificirane alkidne smole – imaju dobar kapacitet apsorpcije pigmenata, brže se suše, zadržavaju elastičnost i dobro prianjaju
- uretanizirane modificirane alkidne smole – brzo se suše, imaju visoku tvrdoću uz dobru elastičnost i iznad prosječnu otpornost na abraziju. Ove vrste smola rabe se za brodske boje
- fenol modificirane alkidne smole – imaju povećanu tvrdoću filma i otpornost prema kemikalijama i vodi ali su sklone žućenju
- silikon modificirani dugouljni alkid ima svojstvo izvanredog zadržavanja sjaja i povećanu toplinsku otpornost.

Epoksidne smole

Epoksidne smole su polieteri viševalentnih alkohola i fenola. Na osnovi epoksidnih smola proizvode se [3]:

- jednokomponentna premazna sredstva koja se peku, a neka od njih su vodorazrjediva
- dvokomponentna premazna sredstva koja otvrdnjuju katalitički ili pečenjem.

Epoksidni premazi su uobičajeno dvokomponentni gdje je prva komponenta epoksidna smola, a druga otvrdnjivači. Te dvije komponente se miješaju neposredno prije prije primjene, a pri otvrdnuću tvore veliku makromolekularnu strukturu [3]. Epoksidni premazi su postojani u atmosferi i vodi, u kiselim i lužnatim vodenim otopinama, u tlu i organskim otapalima. Dobro prianjaju na sve podloge, čvrsti su i glatki. Epoksidni slojevi su na suncu skloni kredanju, tj. površinskoj pojavi prašine zbog raspada veziva pod utjecajem ultraljubičastih zraka. Ta pojava kvari izgled prevlaka te smanjuje otpornost na trošenje trenjem.
Posebna grupa veziva su eposki-esterska i epoksi-katranska (engl. tar-epoxy). Epoksidni esteri nastaju iz smjesa epoksidnih smola i masnih kiselina, najčešće iz sušivih ulja. Takvi se premazi najčešće suše na zraku ili se peku. Epoksi-katranski premazi su smjesa epoksida i katranske smole koja zaostaje pri destilaciji katrana iz kamenog ugljena, a vrlo je jeftina. Dodavanjem katrana povećava se žilavost [21]. Epokidni premazi u brodogradnji se koriste kao zaštitni antikorozivni premaz za zaštitu podvodnog dijela trupa broda, paluba nadvođa, dimnjaka. Mogu se koristiti i za teretne prostore, spremnike tereta uz fenol-epoksi i cinksilikatne premaze, spremnike pitke vode, spremnike balasta i za nepropusne pregrade [5].

Poliuretani

Poliuretani se primjenjuju i modificirani sa sušivim uljima i alkidima, odnosno s katranskom smolom. Premazna sredstva na osnovi ovih smola mogu biti jedno- ili – dvokomponentna. Jednokomponentni obično otvrdnjavaju djelovanjem vlage iz zraka. Kvalitetnije su prevlake od dvokomponentnog sredstva sačinjene od izocijantnog i poliesterskog dijela. One otvrdnjavaju u opne lijepog sjaja i nijanse koje su postojane na suncu i otporne na abraziju. Ovisno o sastavu svojstva ovih prevlaka znatno variraju, pa mogu biti meke i rastezljive (gumaste, elastomerne), tvrđe i povrativo taljive pri grijanju (termoplastične, plastomerne), te tvrde i netaljive nakon toplinskog otvrdnjavanja (duroplastične ili duromerne). Postojane su u atmosferi i vodi, u kiselim i lužnatim vodenim otopinama i u organskim otapalima. Poliuretani se mogu nanositi na metalne i nemetalne podloge [21]. Poliuretani u brodogradnji koriste se za zaštitu nadvodnog dijela trupa broda kao što su palube, nadgrađa i dimnjaci [5].

Vinilne smole

Vinilne smole su termoplastični polimeri na osnovi monomera od supstituiranog etilena, tj. ugljikovodika s dva C-atoma spojena dvostrukom vezom.
Sušenje premaznih sredstava na osnovi vinilnih smola provodi se isparavanjem otapala. Ta veziva su otporna samo do 70 °C. Postojani su u atmosferi, vodi te kiselim i lužnatim otopinama. Često se primjenjuju i vinilne smole modificirane dodatkom nezasićenih poliestera, alkida, akrilata, fenoplasta, aminoplasta, epoksida i bitumena, čime se po potrebi mijenjaju svojstva premaza. Imaju dobru podnošljivost s omekšivačima i drugim vezivima. Vinilni premazi se mogu nanositi na metale i nemetale [3, 21].

Akrilatna veziva

Akrilatna veziva mogu biti termoplastična ili duromerna koja otvrdnjavaju umrežavanjem makromolekula. Premazna sredstva na osnovi termoplastičnih akrilata otvrdnjavaju isparavanjem otapala u slojeve dobrih mehaničkih svojstava koji ne tamne na zraku pod utjecajem ultraljubičastih zraka, ali nisu otporni iznad 70 °C. Postojani su u vodi, razrijeđenim kiselinama i lužinama. Duromerni slojevi su tvrđi od termoplastičnih ali su nešto manje postojani u kiselinama i lužinama. Akrilati čvrsto prianjaju za metale uključujući Zn i Al [3, 21].

Fenoplasti

Ova vrsta smola spada među najstarija sintetska veziva. Glavni nedostatak fenolnih boja je žuta do smeđa boja, pa ih se ne može iskoristiti za svijetle i bijele premaze. Imaju dobra mehanička svojstva te posjeduju i kemijsku otpornost.

Fenolne smole dijele se na [22]:

- Rezol fenolne smole koje se ne mogu koristiti kao samostalno vezivo jer stvaraju tvrde i krhke filmove. Zbog toga se kombiniraju s drugim vezivima, kao što su npr. epoksi smole ili poliesterske smole, a koriste se za unutarnje lakove za konzerve i premaze za rezervoare.

- Novolak fenolne smole posjeduju svojstvo fizikalnog sušenja, lako su topive u polarnim otapalima (alkoholi, ketoni, esteri), ali netopive u aromatskim i alifatskim otapalima. Koriste se u temeljima za automobile, ambalažnim lakovima, antikorozijskim brodskim bojama, ali im je zbog visoke dielektrične konstante glavna primjena u elektro izolacijskim bojama.

Silikonska veziva

Silikonske smole baziraju se na vrlo stabilnoj anorganskoj vezi, poznatoj kao siloksan ili polisiloksan, te uz to sadrže i organski radikal. Takva struktura anorgansko – organskog hibrida i visoke funkcionalnosti daje odlična primjenska svojstva veziva zaštitnih boja u graditeljstvu. Silikonska veziva imaju visoku cijenu pa se uglavnom kombiniraju s drugim vezivima, rijetko se koriste sama. Glavna svojstva ovih premaza su vodoodbojnost, trajnost, dobro prianjanje, ne mijenjaju izgled na zraku ni pod utjecajem sunčeve svjetlosti. Imaju i izuzetnu toplinsku stabilnost što ih čini nezamijenjivim vezivima u termootpornim premazima. Koriste se za zaštitu npr. dimnjaka. U pravilu su srebrne ili crne boje jer se kao pigmenti koriste aluminij i čađa koji podnose temperature do 500 °C [3, 22].

4.1.2. Otapala

Otapala su uglavnom hlapljive smjese dobivene od aromatskih i kloriranih ugljikovodika, alkohola, ketona, estera itd., koji služe da snize viskoznost premaza kako bi se mogao što bolje nanijeti na površinu. Dio otapala se dodaje u boje i lakove pri proizvodnji a dio neposredno prije nanošenja (razrjeđivači). Isparavanjem otapala u zrak nastaju pare koje mogu biti štetne za ljudsko zdravlje, a mogu i uzrokovati požar i eksploziju. Zbog toga se sve više nastoji proizvoditi premazna sredstva s minimalnim udjelom hlapivih organskih tvari.
Hlapljivi organski spojevi HOS (*engl. VOC - Volatile organic compounds*) su plinovi i pare i sastavni su dio boja, lakova i organskih otapala. Dokazano je da imaju negativan utjecaj na okoliš pa postoje zakoni koji reguliraju razine tih spojeva u premazima. Najstrože granice je postavila Kalifornija gdje protuobraštajući premazi po litri moraju imati manje od 330 g HOS-a [21, 22, 23].

4.1.3. Pigmenti

Pigmenti su organske ili anorganske, obojene ili neobojene, netopljive čestice u obliku praha, paste ili vlakana koje su obično već u proizvodnji raspršene u premaznu sredstvu, čime se postiže neprozirnost i obojenje naličja, a redovito se poboljšava i njihovo zaštitno djelovanje, otpornost na svjetlo i grijanje te mehanička svojstva. Mogu biti dekorativni, antikorozijski i dekorativno-antikorozijski. Dekorativni karakter je važan samo za završne premaze, dok je antikorozijski važan za sve slojeve premaza. Antikorozijski pigmenti priječe put agresivnim tvarima da dođu do metalne podloge, djeluju kao inhibitori korozije ili katodno štite podlogu od korozije [3, 21].

4.1.4. Punila

Punila su bijeli i svijetlosivi pigmenti koji imaju slabu moć prekrivanja, te su potrebne velike količine kako bi se omogućila neprozirnost premaza. Glavna njihova prednost je niska cijena, pa se miješaju u organske premaze kako bi smanjili ukupnu cijenu premaza. Kao punila se rabe prirodne ili umjetne anorganske tvari kao što su barijev sulfat, kalcijev karbonat, magnezijev karbonat, silicijev dioksid, tinjac, talk, glina i azbest koji se danas izbjegava zbog štetnog djelovanja po zdravlje [21, 22].

4.1.5. Aditivi

Aditivi se dodaju premaznim sredstvima u malim udjelima. Glavni aditivi su katalizatori oksidativne polimerizacije, omekšivači veziva i organski inhibitori korozije. Ostali aditivi su organska bojila koja su topljiva u vezivu (za prozirne premaze), fungicidi (protiv plijesni), površinski aktivne tvari (za kvašenje pigmenta vezivom i podloga premaznim sredstvom te za emulgiranje u disperzivnim premaznim sredstvima), stabilizatori (za kočenje degradacije veziva pod utjecajem svjetla i topline), antioksidansi (protiv stvaranja kožice i geliranja premaznog sredstva pri skladištenju) itd. [21].

5. PROTUOBRAŠTAJUĆI PREMAZI

5.1. Povijest protuobraštajućih premaza

Problemi koji nastaju uslijed obraštanja podvodnog dijela trupa broda poznati su još od davnih vremena, te su pronađeni zapisi koji upućuju na to. Iako postoji jako malo podataka o ovim ranim metodama zaštite protiv obraštanja trupa u daljnjem tekstu su navedeni neki od njih.

Najstariji zapis o tretiranju dna brodova potječe iz petog stoljeća prije Krista. U jednom zapisu starogrčkog povjesničara Plutarha stoji kako je uobičajeno da se čisti trava, mulj i prljavštine s broda kako bi mogao lakše prolaziti kroz vodu. Smatra se da su Feničani i Kartažani koristili vosak i katran. Također postoji zapis o korištenju arsena i sumpora pomiješanih s uljem 412. godine prije Krista [24]. Grci su koristili katran, vosak i olovne oplate. Vosak se nanosio vruć na trup broda i spaljivao vrućim željezom. Taj postupak je poznat pod nazivom „encaustic“ ili „ship-painting“. Plinije, antički pisac govori kako se premazi ove vrste koji se primjenjuju na brodu nikad se neće oštetiti pod djelovanjem sunca, vjetra ili slane vode. U Engleskoj za vrijeme Henrika VI (1421.-1471.) na brodovima se koristilo olovo. Iako su poznavali njegovu slabu moć u zaštiti protiv obraštanja koristila im je za zaštitu od brodskih crva. Olovne obloge su se postavljale na trup s bakrenim ili pozlaćenim čavlima preko izolacijskog sloja koji je uglavnom bio papir ili krpa. U tom dobu venecijanska flota je koristila katran s mješavinom loja i smole, a u Portugalu bi se vanjska površina broda pougljenila u dubinu od 7-8 cm [24].

Povijesno gledano, razvoj zaštite se može pratiti u tri dijela [24]:

1. Korištenje metalnih obloga koje su dovele do otkrića bakrenih obloga kao dobrih u antivegetativnoj zaštiti.

2. Oslabljeno korištenje bakra na željeznim trupovima zbog galvanskog efekta što je potaklo razvoj čeličnih brodova.

3. Konačno ostvareni uspješni izum antivegetativnih boja koje u slučaju željeznih i čeličnih trupova mogu biti nanešeni preko antikorozivnih premaza.

Stare civilizacije su poznavale bakar i broncu i znale su ih vrlo dobro tehnološki obraditi, pa šira uporaba ovih materijala u brodogradnji nije isključena, nijedan autentičan slučaj oblaganja brodske oplate bakrom nije zabilježen prije 18. st. Bakar je bio prvo uspješno sredstvo za borbu protiv obraštanja. Uporaba bakra u ovu svrhu predložena je već 1625. godine, ali nije prihvaćena sve do 1758. godine. Iz te godine imamo prvi zabilježeni slučaj korištenja bakra u brodogradnji ispitivanog na brodu Alarm. Bakrene obloge su od tada postale standardno rješenje na brodovima britanske mornarice [24]. Premda je bakar bio najbolje poznato antivegetativno sredstvo ipak nije bio savršen. Iz upotrebe izlazi 1824. godine kada je sir Humpry Davy dokazao da korozija koja se pojavljuje ne nastaje zbog nečistoća u bakru već zbog reakcije bakra i morske vode. Znao je da je nedostatak bakra njegova pozitivnost te da ne bi došlo do korozije kada bi ga se učinilo negativnijim. To je dovelo do ugrađivanja komadića cinka, kositra ili željeza na bakar, ali su protektori sprječavali otapanje bakra zbog čega je on jako obraštao. Istraživanjem je došao do zaključka kako bi komadić cinka, malen poput zrna pijeska zaštitio oko 320 cm^2 bakra od korozije [24]. Ovakav način zaštite se odbacuje u 19. stoljeću kada je čelik postao važan materijal u brodogradnji uslijed spoznaje korozivnog djelovanja bakra na čelik. Provodila su se ispitivanja raznih metala kao: munz metal (vrsta mjedi), pocinčani čelik, nikal, slitine olova i antimona, cinka i kositra, a ispitivanja su se provodila i na nekovim oblogama: filcu, platnu, gumi, ebonitu (tvrda guma), plutu i papiru, te raznim oblicima stakla, emajla i glazura.

Problemi galvanske korozije čeličnog trupa su shvaćeni tek nakon 1835. godine i tada je započela potraga za sredstvom protiv obraštanja koji neće proizvoditi galvanske efekte na trupu. Na taj način su se premazi počeli razvijati kao osnovno sredstvo zaštite brodskog trupa. Razna premazna rješenja su počela rasti, pa je 1865. godine zabilježeno više od 300 različitih premaza samo u Engleskoj [24].

Korištenje nekog oblika boje na brodsko dno je vrlo stara metoda. Rani zapis govori o smjesi koja je bila u uporabi oko 412. godine prije Krista, te je bila sastavljena od arsena i sumpora, pomiješanih s „Chian“ uljem i primijenjena na brodskoj oplati, tako da bi mogo ploviti kroz vodu "slobodno i bez zapreka" [24].

Prva prevlaka zabilježena kao sredstvo protiv obraštanja je patent Williama Bealea iz 1625. godine. Prevlaka se sastojala od željeza u prahu, cementa, a vjerojanto i nekog bakrenog spoja.

Mješavine koje su se u obliku premaza nanosile na trup i štitile ga od obraštanja sastojale su se od: smole, pčelinjeg voska, sirovog terpentina, pšeničnog alkohola, usitnjenog stakla, katrana, vapna, lijevanog kositra, cinka, željeznih sulfida, bubrežnog loja, asfalta, ribljeg ulja, itd.

Godine 1670. Howard i Watson su patentirali premaz koji se sastojao od katrana i smole u matrici od voska, sirovog terpentina i granuliranog šelaka otopljenog u alkoholu.
Ubrzani razvoj premaza u 19. stoljeću je doveo do razvoja premaza koji iz neke vrste matrice otpušta otrovne tvari. Najčešće korišteni otrovi su bili bakar, arsen i živa zajedno s njihovim spojevima. Kao otapala služili su terpentin, nafta i benzin, a kao matrice laneno ulje, šelak (prirodna plastika), katran i razne smole.

Američka mornarica je 1906. godine počela provoditi eksperimente u cilju proizvodnje protuobraštajućih premaza. Istraživanje je obavljeno na 21 vrsti boja koje su bile namjenjene za brodsko dno u brodogradilištu „Norfolk“. Testiranje se provodilo više mjeseci nakon čega se utvrdilo da je samo jedan premaz kvalitetno sredstvo za borbu protiv obraštanja. Taj premaz je u svom sastavu sadržavao crveni živin oksid raspršen u šelaku, pšeničnom alkoholu, terpentinu i ulju borovog katrana uz dodatak cinkovog oksida i njegove prašine. Ovo antivegetativno rješenje nije bilo za široku primjenu zbog jako visoke cijene. Cijena je prvotno bila diktirana skupoćom šelaka koji se nabavljao iz Indije. Kako ne bi morali odustati od proizvodnje premaza koji činio kao potencijalno dobro sredstvo, šelak se zamijenio prirodnom smolom. Još jedan primjer antivegetatvnog premaza početkom 20. stoljeća bila je Talijanska Moravia. To je bio premaz na osnovi vrele plastike, smjesa prirodne smole i bakrenih spojeva. Prije nanošenja bilo ga je potrebno grijati što je predstavljalo problem pa se uvode premazi koji se suše isparavanjem otapala [11].

TBT (Tributyltin) spojevi su se 60-ih godina 20. stoljeća počeli masivno upotrebljavati kao sastavni dio antivegetativnih premaza. Premazi bazirani na TBT-u su se pokazali izvarendnim sredstvom za borbu protiv obraštaja te su u roku od 5 godine nakon početka upotrebe nazvani „čarobnim oružjem“ u zaštiti brodskog trupa protiv obraštanja. Izgledalo je da se napokon razvio premaz kojim se riješio problem obraštaja, ali ovi premazi su na osnovi organokositrenih spojeva. Prema tome, 80-ih godina 20. stoljeća uočeno je da premazi, osim što ubijaju organizme koji se prihvate za trup broda, truju i ubijaju i sve ostale organizme koji se nalaze okolo broda. S obzirom na to što svojom toksičnošću ubijaju organizme i uništavaju ekološku razvnotežu, devedesetih godina su izbačeni iz upotrebe, a danas su zabranjeni [11].

Iz ovog prikaza se vidi kako potraga za savršenim premazom za zaštitu brodskog trupa nije prestala otkako su se brodovi počeli graditi. Današnja tehnologija omogućuje razvijanje jako djelotvornih sredstava iako se još uvijek nije došlo do otkrića optimalnog premaznog sredstva koji će u potpunosti spriječiti obraštaj i pri tom ne narušavati ekološku ravnotežu.

5.2. Suvremena tehnologija antivegetativnih premaza

Danas se u zaštiti brodskog trupa od obraštanja gotovo isključivo koriste premazi koje se može podijeliti u tri skupine [25]:

- biocidni
- neobraštajući
- tvrdi inertni premazi.

5.2.1. Biocidni antivegetativni premazi

Biocidni antivegetativni premazi rade na principu otpuštanja biocidnog sredstva u svrhu otklanjanja organizama koji se prilijepe na brodski trup. Kao glavno biocidno sredstvo se koristi bakar, a može biti i u kombinaciji s drugim biocidima. Bakar je učinkovit protiv životinjskih organizama, dok ima malo slabije djelovanje na biljni obraštaj. Koristi se zajedno s brzorazgradivim pojačivačima biocida. Formulirani su tako da se biocid sadržan u njima ispušta postepeno u periodu od 3 do 5 godina [25].

5.2.2. Neobraštajući premazi

Neobraštajući premazi imaju nisku energiju površine zbog čega ju je teže navlažiti i teže je lijepljenje na nju. Neobraštajući premazi zasnovani su na pretpostavci da organizmi teže prianjaju na površinu trupa broda jer je glatka i da ih je, ako se uspiju zalijepiti, lakše skinuti pranjem ili čisto brodskom kretnjom. Morski organizmi rađe obraštaju hrapave površine.

Otpornost na trošenje im je slaba, tako da će se oštetiti u sudaru ili bilo kakvom mehaničkom oštećenju. Premaz se mora popravljati svakih 3 do 5 godina i potrebna je cijela zamjena premaza od jednog do tri puta tijekom životnog vijeka broda [25].

5.2.3. Tvrdi inertni premazi

Veliki je broj ovih premaza u upotrebi danas. Njihova glavna svojstva su inertnost i neotrovnost, ne otpuštaju nikakve otrovne supstance u vodu. Zbog njihove tvrdoće, potrebna je velika snaga da bi se očistili, a ujedno se mora paziti da ne dođe do oštećenja premaza. U globalu, ovi premazi služe za zaštitu trupa broda od korozije. Da bi mogli služiti svrsi premaza protiv obraštanja moraju su redovito čistiti. Ovaj sustav premaza može ostati na brodu za cijelog njegovog životnog vijeka bez propadanja, dapače površina se poboljša svakim čišćenjem, postaje glađa i manje podložna obraštanju.

Glavne podkategorije tvrdih premaza uključuju [25]:

- epoksi smole *(engl. Epoxy)*
- staklom ojačane epoksi ili poliesterske smole
- staklom ojačane vinil esterske smole
- keramički ojačane epoksi smole.

6. BIOCIDNI ANTIVEGETATIVNI PREMAZI

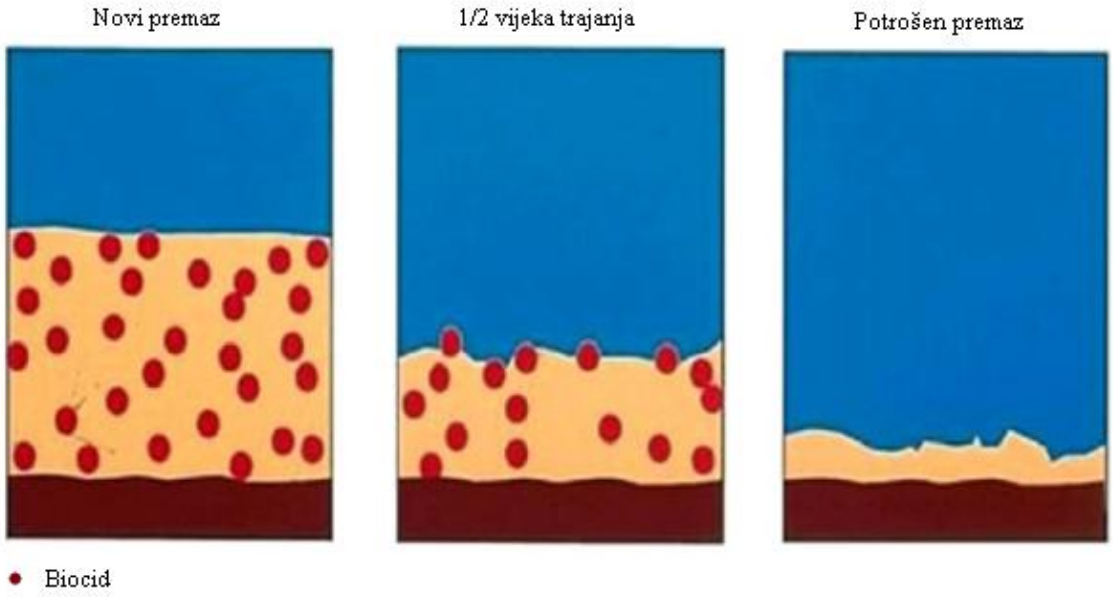
Ovu vrstu premaza možemo podijeliti prema mehanizmu otpuštanja biocida i to [11]:

- Tehnologiju premaza temeljenih na prirodnim smolama koji mogu biti:
    - Premazi s topivom matricom (*engl. controlled depletion polymer, CDP*)
    - Premazi s netopivom matricom (*engl. contact leaching antifoulings*)
- Tehnologiju samopolirajućih kopolimera (*engl. selfpolishing copolymer, SPC*)
- Hibridnu SPC/CDP tehnologiju.

6.1. Premazi temeljeni na prirodnim smolama

6.1.1. Antivegetativni premazi s topivom matricom (engl. controlled depletion polymer, CDP)

Veziva su topljiva u morskoj vodi pa su tako i dublji slojevi premaza izloženi. Premaz tijekom vremena postaje sve tanji jer se biocid ispere i vezivo se oslobađa. Kao vezivo uglavnom se koristi smola i to 50 % prirodne smole ili njenih derivata koji omogućavaju topljenje tijekom cijelog vremena postojanja premaza. Smola u funkciji veziva ima slabu mehaničku čvrstoću. Kao biocid koristi se bakreni oksid zajedno s pojačivačima. CDP tehnologija pokušava dobiti sustav koji je dovoljno topiv da postigne zadovoljavajuću količinu otpušanja (*engl. leaching*) i da bude dovoljno čvrst da bude otporan na abraziju (*engl. abrasion*) i oštećenja. Ovi premazi su efektivni maksimalno tri godine nakon nanošenja pa su uglavnom prikladni samo za brodove koji plove u područjima s niskom stopom obraštanja i brodove s kratkim intervalima između dokiranja [11, 25].
Slika 13 prikazuje shemu trošenja premaza s topivom matricom.

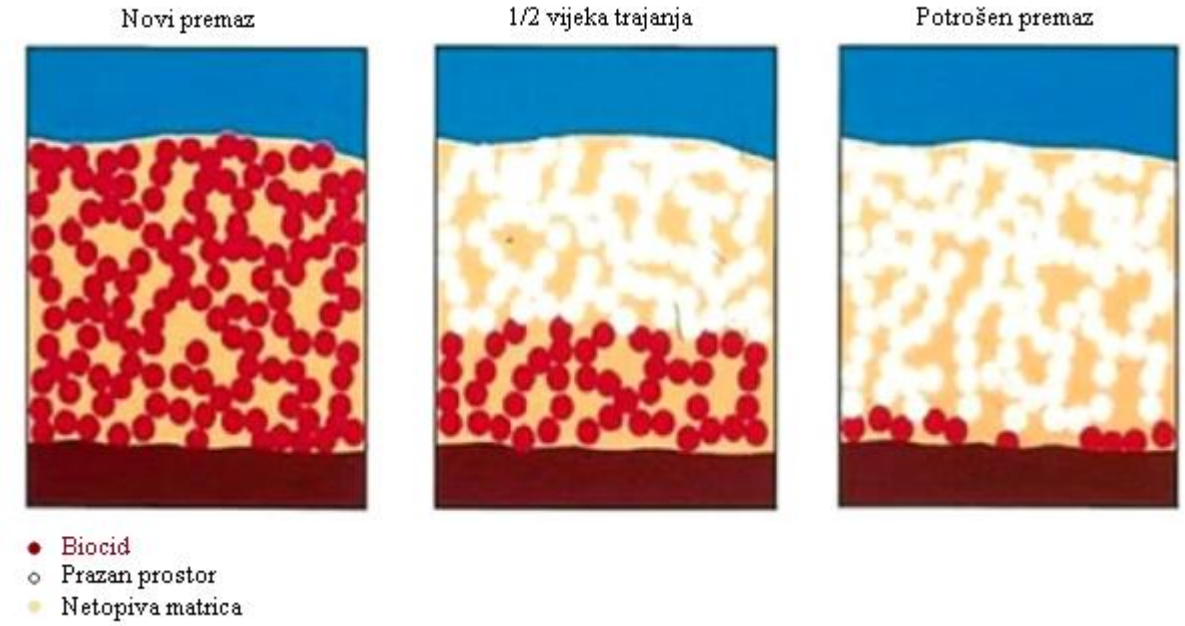


Slika 13. Shema trošenja premaza s topivom matricom [26]

6.1.2. Antivegetativni premazi s netopivom matricom (engl. contact leaching antifoulings)

Antivegetativni premazi s netopivom matricom imaju vezivo s malim udjelom smole, te veliku količinu biocida koji se u kontaktu s morskom vodom ispuštaju. Ova vrsta premaza se smatra najstarijim i najjednostavnijim biocdinim sredstvom protiv obraštanja. Vezivo je uglavnom kopolimer vinil akril, a biocid je bakreni oksid. Zbog malog udjela smole u vezivu premaz nije topljiv u vodi pa se na površini javlja debeli iscrpljeni sloj. Difuzija je biocida iz dubljih slojeva usporena, a prazna matrica povećava hrapavost. Moguće ga je reaktivirati struganjem prazne matrice, ali to može izazvati ponovni rast morskih trava koje su se naselile u šupljinama iscrpljenog sloja. Jeftino je i kratkotrajno rješenje, zaštita ne traje dulje od godine dana pa i nije komercijalno važan u novije vrijeme [11, 25].

Slika 14 prikazuje shemu trošenja premaza s netopivom matricom.



Slika 14. Shema trošenja premaza s netopivom matricom [26]

6.2. Tehnologija samopolirajućih kopolimera (*engl. selfpolishing copolymer, SPC*)

Premazi bazirani na samopolirajućem kopolimeru (*engl. selfpolishing copolymer, SPC*) predstavljeni su 1974. godine. Ime su dobili zbog tehnologije „polirajućeg" efekta prema kojoj se polimer otapa tijekom brodske plovidbe otpuštajući TBT. Otapajući se ubija sve organizme nastanjene na brodskom trupu te se postiže zaglađenje površine spomenutim „polirajućim" efektom [12]. TBT je glasio kao jako učinkovit otrov koji je garantirao efektivnu zaštitu barem pet godina. Zbog svojih ekonomskih prednosti SPC premaz baziran na TBT-u je jedno vrijeme dominirao na antivegetativnom tržištu premaza. Procjenjuje se da je 1999. godine 70 % trgovačke folte imalo upravo ovaj sustav premaza na brodovima [20].
Biocidi u samopolirajućim kopolimerima su kemijski vezani u polimerni lanac premaznog veziva tvoreći kopolimer za razliku od slobodno vezanih biocida u konvencionalnim premazima. Veza omogućava hidrolizu u kontaktu s morskom vodom što rezultira topivim polimerom i otpuštanjem biocida. Ova reakcija je ograničena na samo nekoliko nanometara površine premaza i osigurava ispiranje veoma tankog sloja. Aktivni sloj premaza se kontinuirano zamjenjuje kako se i biocid i topljivi polimer otpuštaju s površine te izlažu novi sloj premaza morskoj vodi. Ovaj način omogućava vrlo uspješan mehanizam kontrole otpuštanja biocida, pružajući duži efektivni vijek trajanja.

Ovo je značajan napredak u usporedbi s konvencionalnim premazima u kojima je količina otpuštenog biocida velika u svježem premazu, eksponencijalno opadajući kako je premaz duže u funkciji.

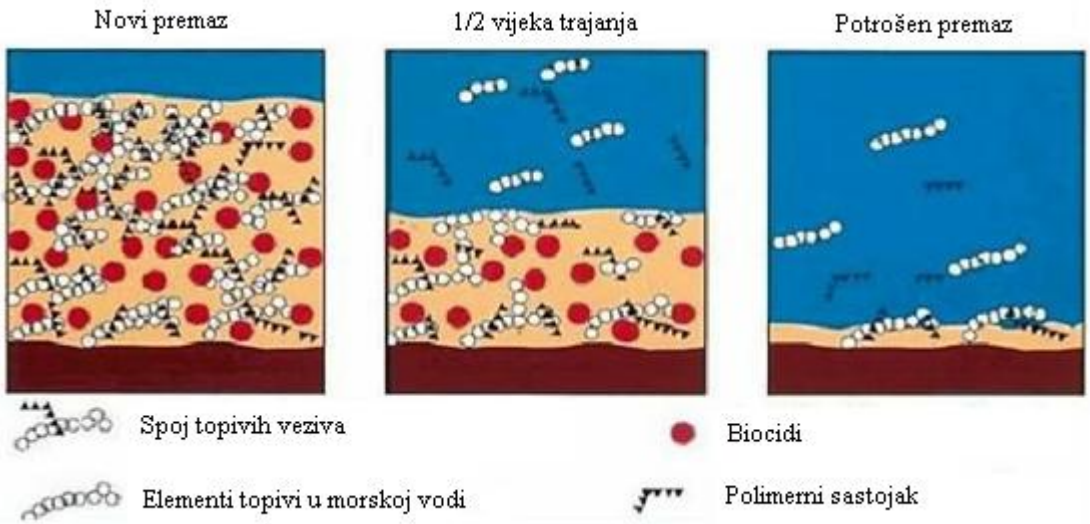
Iako je SPC premaz sa TBT spojevima u sastavu bio vrlo uspješan, pokazalo se da utječe i na organizme koji nisu bili cilj. Uništavao je i brojne vrste školjaka, te su brojne vrste bezkralježnjaka nestale s obala gdje je postojala velika aktivnost brodova s ovakvim sustavom zaštite protiv obraštanja. IMO (International Maritime Organization) je zabranila premaze na bazi TBT-a u siječnju 2003. godine. Utjecaj TBT-a na morski okoliš je dovelo do pooštravanja propisa za uporabu ostalih protuobraštajućih premaza [12].

Nova tehnologija SPC premaza bez TBT-a baziraju se na bakrenom, cinkovom akrilatu i polimeru. Morska voda reagira s ovakvim polimerima na isti način kao i s TBT kopolimerima, hidrolizom esterske veze između akrilnog polimera i lanca biocidnih komponenata. Postignuti su tanki aktivni slojevi i minimizirano je ispiranje slojeva. Ova tehnologija SPC bez TBT-a garantira samopoliranje s kontroliranom stopom oslobađanja biocida i dugoročno dobre performanse usporedive s TBT SPC.

Dakle, površinski premaz koji je prilično grub na početku, postaje zaglađeniji kako se biocid otpušta, a premaz se istroši (slika 15). Tako se taj proces može beskonačno provoditi, a ograničen je samo debljinom premaza protiv obraštanja. Ovi premazi konstantno izlučuju velike količine biocida. Naziv samopolirajući odnosi se na premaz koji se troši postepeno jer kao vezivo se koristi vrsta polimera koja je podložna hidrolizi. Polimeri se u dodiru s morskom vodom polako tope i ljušte čime skidaju i organizme koji su prilijepljeni za oplatu. Izlučeni sloj zahtjeva struju vode koja ga može isprati kako bi sljedeći sloj bio izložen, pa ova vrsta premaza nije efektivna za brodove koji su često privezani. Glavni je biocid bakreni oksid zajedno s cinkovim oksidom, pojačivačem koji se brzo razgrađuje, a ne akumulira se u morskom okolišu. Ovi premazi imaju dugi životni vijek, ali je zato i cijena visoka [11, 25].

Pokazalo se da je maksimalni životni vijek ovih premaza i do pet godina. Većina ovih tehnologija bazira se na bakrenom akrilatu s pojačivačima biocida koji pružaju dobru zaštitu od cijelog spektra obraštajnih organizama. Ovi sekundarni biocidi su uglavnom cink pirition, bakar pirition ili Sea-Nine 211. I ovi biocidi zabrinjavaju zbog svog djelovanja na morske organizme i okruženja [20].

Slika 15 prikazuje shemu trošenja samopolirajućih premaza.



Slika 15. Shema trošenja samopolirajućih premaza [27]

6.3. Hibridna SPC/CDP tehnologija

Hibridni proizvodi koji se pojavljuju na antivegetativnom tržištu premaza kombiniraju djelovanje više antivegetativnih tehnologija. Hibridni SPC/CDP je antivegetativni premaz koji kombinira samopolirajući akrilni polimer sa topivom matricom baziranoj na prirodnoj smoli. Smoli se dodaju polimeri koji su topivi u vodi (npr. bakreni akrilat) i cinkov oksid kao pojačivač [11]. Hidrolizom SPC komponenti sustav pruža zaštitu od obraštanja koja je između jako efikasnog SPC-a i manje kontroliranog CDP-a. Troškovi nanošenja i održavanja premaza su isto između SPC i CDP tehnologije. Poliranje i kontrola otpuštanja biocida su usporedivi sa SPC-om, ali izlučeni sloj nije tanak pa sustav i nije suviše efektivan, iako je bolji od same CDP tehnologije. Bakrov pirition je najčešće zastupljen pojačivač biocida u hibridnoj SPC - CDP tehnologiji i učinkovitiji je nego sekundarni biocidi korišteni u CDP tehnologiji. Debljina ovih premaza je 400 - 600 μm i lako ga se može oštetiti tako da ogrebotine mogu prodrijeti do čeličnog trupa. Očekivani efektivni životni vijek ove vrste premaza je tri do pet godina nakon čega se moraju mijenjati [11, 20].

6.4. Biocidi korišteni u protuobraštajućim premazima

U protuobraštajućim premazima koriste se razni biocidi i pojačivaći biocida koji se često zovu primarni i sekundarni biocidi.

Kao primarni biocidi najčešće se koriste bakar, bakreni spojevi i cinkovi oksidi. Zabrana TBT spojeva je potakla istraživanja za novim biocidnim sredstvima koji bi bili jednako ili bar približno učinkoviti. Danas su bakar i njegovi spojevi posebno bakrov oksid i bakrov tiocijanat potpuno zamijenili zabranjeni TBT. Najkorišteniji bakrov spoj je bakrov oksid zbog niske cijene i sposobnosti da pruža relativno širok spektar antivegetativne zaštite. Nije primjenjiv za aluminij pošto ima nagrizajući učinak pa se za upotrebu na aluminijskim materijalima koriste premazi na bazi bakrovog tiocijanata. Cink se uobičajeno koristi u premazima baziranim na bakru i imaju ulogu punila jer smanjuju količinu skupljih bakrenih spojeva. Cinkov oksid također pruža dobru zaštitu od obraštanja. Biocidi bazirani na bakru pružaju učinkovitu zaštitu protiv većine obraštajnih organizama, ali ipak ne mogu spriječiti nekoliko važnih vrsta obraštaja koje pružaju toleranciju na bakar. Ne pružaju zaštitu protiv algi roda Enteromorpha i Ectocarpus, te dijatomeje Achnanthes.

Kao pojačivači biocida ili sekundarni biocidi u protuobraštajućim premazima najčešće se koristi 18 spojeva od kojih su najčešći: irgarol 1051, diuron, Sea-Nine 211, Dichlofluanid, klorotalonil, cink pirition, TCMS (2,3,3,6-tetraklor-4-metil-sulfonil) piridin, TCMTB [2-(thiocyanomethylthio) -benzotiazol] i zineb. Drugi važni spojevi uključuju ditiokarbamati maneb, tirani i ziram. Funkcija i performanse ovih pojačivača biocida može varirati ovisno protiv kojih organizama je najmjenjena zaštita. Za zaštitu od sluzi dijatomeja koriste se tiran i namab, od makroalgi irgarol 1051, a za zaštitu od širokog spektra obraštajnih organizama koriste se klortalonil i Sea-nine 211 [20].

Tablica 1 prikazuje najkorištenije biocide, te njihov učinak na okoliš, morske organizme i ljude.

Tablica 1. Biocidi koji se koriste u antivegetativnim premazima

Biocid	Biorazgradivost	Bioakumulacija	Otrovni za:			
			Ribe	Alge	Ljuskare	Ljude
Bakrovi oksidi (Bakrov (I) oksid, Cu_2O, Dicoper monoksid)	Raspada se u bakrene ione koji nisu brzo razgradivi, dugoročno veika šteta na morski okoliš.	Nema podataka	Vrlo toksičan (LC50 – 0,003 mg/l)	Vrlo toksičan, pogotovo za zelene alge (EC50 – 0,03 mg/l)	Vrlo toksičan (LC50 – 0,005 mg/l)	Izrazito toksičan i štetan za ljudske organe ako se unese oralno ili inhalira, nadražuje oči.
Bakrov tiocijanat (Tiocijanidna kiselina, bakrova (1+) sol	Nema podataka	Nema podataka	Vrlo toksičan. Ispitivano na pastrvi, (LC50 - 0,031 mg/l)		Vrlo toksičan, ispitivano na vodenoj buhi Daphnia magna (EC50 - 0,02 mg/l)	Akutno trovanje (oralnim, kožnim ili inhalacijskim putem), štetno za ljudski organizam
Irgarol 1051	Ne razgrađuje se brzo, prilično postojan u vodi, pokusom dokazano raspadanje u razdoblju od 502 - 956 dana	Nije bioakumulativan	Vrlo toksičan. Ispitivano na pastrvi, (LC50 - 0,75 mg/l nastupa smrt)	Vrlo toksičan, pogotovo za zelene alge, kronično trovanje (NOEC - 0,0008 mg/l)	Vrlo toksičan, ispitivano na vodenoj buhi Daphnia magna (EC50 - 5,3mg/l)	Bolno trovanje oralnom konzumacijom, iritacija očiju.
Sea-Nine 211 (isothiazolonone biocid) Sinonimi: DCOI, Kathon 5287	Brza razgradnja, < 1 sata	Nije bioakumulativan	Vrlo toksičan. Ispitivano na pastrvi, (LC50 - 0,0027 mg/l)	Vrlo toksičan, pogotovo za zelene alge, kronično trovanje (EC50 - 0,032 mg/l)	Vrlo toksičan, ispitivano na Mysidopsis bahia (LC50 - 0,0047 mg/l)	Akutno trovanje prilikom inhalacije, izaziva kožne alergije i iritaciju očiju.
Cink pirition ('Cink Omadine', ZPT)	Brzo razgradiv, 21 sat	Nije bioakumulativan	Vrlo toksičan.	Vrlo toksičan.	Vrlo toksičan.	Akutno trovanje prilikom inhalacije, izaziva kožne alergije i iritaciju očiju. Djelovanje na reproduktivne organe i organizam u cjelini.
Zineb	Nije brzo razgradiv, poluraspadanje na pH 7,0 - 96 sati, a na pH 8,0 - 405 sati	Nije bioakumulativan	Vrlo toksičan. Ispitivano na ribi Guppy, (LC50 - 7,2 mg/l smrtnost)		Vrlo toksičan, ispitivano na vodenoj buhi Daphnia magna (LC50 - 0,97 mg/l)	Osjetljivost na kožu.

LC50 – smrtonosna koncentracija koja ubija 50 % populacije

EC50 – koncentracija između početne i maksimalne koja izaziva štetu

NOAEC – nema uočenih učinaka na visinu granice koncentracije

7. PRIPREMA POVRŠINE

Nakon dolaska materijala u brodogradilište limovi i profili se skladište. Ostaju uskladišteni dok ne dođe vrijeme za njihovu obradu. Priprema podloge za prevlačenje provodi se u svrhu čišćenja i kondicioniranja površine konstrukcijskog materijala da bi se postiglo što čvršće prianjanje prevlake. Priprema površine je ključna za optimalni vijek trajanja premaza jer nanošenje premaza na nepripremljenu podlogu rezultira nekvalitetnom zaštitom. Prije same obrade moraju proći fazu predobrade. Predobrada se sastoji od operacije odmašćivanja, mehaničkih te kemijskih operacija.

Odmašćivanje služi kako bi se odstranile biološke i mineralne tvari s površine metala i neophodno je u pripremi površine za nanošenje prevlaka kako bi prevlaka dobro prianjala na površinu metala. Za odmašćivanje se mogu koristiti hlapiva organska otapala koja naknadno ispare s odmašćenih ploha. Najčešće se primjenjuju alifatski ugljikovodici kao što su benzin i petrolej te halogenirani alifatski ugljikovodici kao što su trikloretilen i trifluorkloretan. Nedostaci halogeniranih ugljikovodika su zapaljivost, štetna emisija para u okoliš te slabo ili nikakvo miješanje s vodom pa se danas izbacuju iz upotrebe. Za odmašćivanje se također upotrebljavaju i razrjeđivači organskih premaznih sredstava koji su smjese hlapivih organskih kapljevina kao npr. ugljikovodika, estera, ketona i alkohola. Oni su isto zapaljivi i ne miješaju se s vodom. Odmašćivanje se provodi trljanjem namočene pamučne krpe po površini ili uranjanjem u otapalo [3].

Mehanička obrada podrazumijeva čišćenje površine metala ručno ili strojno, čišćenje vodenim mlazom ili mlazom abraziva. Ručno mehaničko čišćenje primjenjuje se zbog sporosti provedbe na određenim manjim mjestima gdje je potrebno ukloniti boju, hrđu ili kamenac. Provodi se ručnim alatima kao što su strugala, žičane četke, dijetla i sl. [3]. Strojno mehaničko čišćenje provodi se korištenjem električnih ili pneumatskih uređaja na koje se montiraju mehanički alati. Tako se čišćenje rotacijskim četkama primjenjuje za manja oštećenja površine kada je potrebno ukloniti koroziju, strugotine, trosku i slična onečišćenja. Brušenje se primjenjuje za poboljšavanje kvalitete površine materijala, uklanjaju se produkti korozije, metalne kapi od zavarivanja, nadvišenja zavara, zaobljuju rubovi te čiste ulegnuća i druge nepravilnosti. Strojnim mehaničkim čišćenjem postiže se veća produktivnost nego kod ručnog mehaničkog čišćenja [3].

Čišćenje vodenim mlazom ekološki je najprihvatljivija metoda jer se bazira na energiji udara vode o površinu bez primjene abraziva. Nedostatak ove metode je što nije moguće postići dovoljan profil hrapavosti podloge koji je potreban za nanošenje premaza. Iz tog se razloga u brodogradnji upotrebljava pri remontu gdje je potrebno djelomično popraviti premazni sustav. Još je jedan nedostatak brza pojava površinske korozije pa se premaz mora nanijeti neposredno nakon čišćenja ili se u vodu za čišćenje dodaju inhibitori korozije [3]. Čišćenje mlazom abraziva centifugalnim suhim postupkom najčešća je metoda koja se koristi u brodogradilištima za pripremu limova i profila prije nanošenja temeljnog radioničkog premaza (shopprimera) [3]. Limovi i profili sačmare se kako bi se s lima uklonile nepoželjne nečistoće i valjaonička kora (okujina). Mehanički postupci čišćenja odvijaju se na način da se čelik „bombardira“ tijelima određene mase i čvrstoće s dovoljnom energijom tako da čelik podlegne plastičnoj deformaciji koju valjaonička kora ne može izdržati pa se lomi i otpada.
Danas se koriste razni materijali za sačmarenje, a najčešći su: sačma od tvrdog lijeva, pijesak od tvrdog lijeva, sačma od čeličnog lijeva, pijesak od čeličnog lijeva, zrnca od čelične žice.
Sačma može biti sferičnog ili štapićastog oblika, a nastaje raspršivanjem tekućeg metala. Lomljenjem sačme dobivaju se komadići oštrih rubova. Grubost lima ovisi o kinetičkoj energiji zrnaca, odnosno o njihovoj veličini i brzini. Za različite potrebe čelika koriste se razna zrnca s tim da se ne smije prekoračiti srednju hrapavost lima od 50 μm. Tako za valjaoničku koru koristimo veća zrnca dok se korozija bolje čisti manjim zrncima. Limove tanje od 4 mm radije se čisti kemijskim putem. Ubrzavanje zrnaca postiže se uređajima pomoću struje zraka ili centrifugalnim načinom. Zrnca ulaze u rotirajuću lopaticu i dobivaju centrifugalno ubrzanje. Trenje između zrnaca i lopatica uzrokuju neravnomjerno ubrzavanje zrnaca. Obrada mlazom abraziva je metoda koju najviše susrećemo u brodogradilištima zbog toga jer je najbrža i najefikasnija, a 70-75 % čelika treba čistiti od valjaoničke kore [28].
Priprema površine mlazom abraziva provodi se sukladno normi ISO 8501-1, koja definira četiri razreda stanja površine prije pripreme (A, B, C i D) i četiri stupnja pripreme površine (Sa 1, Sa 2, Sa 2 ½, Sa 3). U primarnoj pripremi površine redovito se zahtijeva temeljito čišćenje mlazom abraziva, gdje je pripremljena površina opisana kao blizu metalnog sjaja, što odgovara stupnju kvalitete Sa 2 ½ [3].

7.1. Temeljni radionički premazi

Shopprimer je naziv za temeljni radionički premaz kojim se konzerviraju limovi i profili prije njegove obrade [5]. Dakle, lim treba zaštititi da ne bi zahrđao tijekom proizvodnog procesa, sve do faze nanošenja sljedećeg premaza. Temeljni radionički premaz najčešće je prvi sloj premaznog sustava. Nanosi se nakon obrade čeličnih limova pjeskarenjem ili sačmarenjem u kontroliranoj debljini. Uklanja se jedino ukoliko materijal tokom obrade korodira ili ako nije kompatibilan sa sljedećim premazima iz premaznog sustava. Shopprimeri moraju zadovoljiti mnoge zahtjeve kao [3]:

- primjenjivost za automatsko nanošenje raspršivanjem u tankom sloju
- kratko vrijeme sušenja (3 do 5 minuta)
- postojanost na visokim temperaturama
- ne smiju imati utjecaj na brzinu i kvalitetu rezanja i zavarivanja
- ne smiju oslobađati otrovne plinove tijekom zavarivanja ili rezanja
- ne smiju utjecati na mehanička svojstva zavarenog spoja
- izdržati bez pucanja grubo rukovanje čelikom (dobra mehanička svojstva - visoka elastičnost)
- biti dobra podloga za sljedeći premaz
- otpornost na atmosferske uvjete.

Temeljni radionički premaz može biti [3]:

- polivinil butiral
- epoksi i
- cinksilikat.

Polivinil butiral ima nisku otpornost na lužine i sklonost stvaranju mjehura na uronjenim površinama. Trajnost premaza je ograničena.

Epoksi temeljni radionički premaz pruža dobru otpornost na atmosferlije, kompatibilan je s većinom premaznih sustava i daje dobre rezultate na uronjenim površinama koje se dodatno štite katodnom zaštitom narinutom strujom. S obzirom na pigment koji se koristi razlikujemo cink-epoksi shopprimer i željezno-oksidni shopprimer.

Cinksilikatni shopprimer je najtrajniji temeljni radionički premaz i pruža najbolja antikorozivna svojstva. Na bazi je etilsilikatnog veziva s cinkom kao pigmentnim sredstvom. Reduciranjem udjela cinka koji je zaslužan za stvaranje cinkovih soli na zaštićenoj površini što omogućuje kvalitetnije zavarivanje visokim brzinama, cinksilikatni premazi postali su glavni temeljni radionički premazi u 90 % brodogradilišta [3].

Tehnologija nanošenja shopprimera je štrcanje i to debljine 15 do 20 μm. Nanositi premaz štrcanjem može se pneumatski ili hidrauličkim načinom. Za pneumatsko štrcanje koristi se komprimirani zrak za raspršivanje premaza. Hidrauličko je bezračno štrcanje i kada premaz izlazi iz sapnice raspršuje se ekspandirajući u otvor sapnice. Količina potrebnog premaza se može regulirati otvorom sapnice pa se ovaj način nanošenja premaza koristi uglavnom tamo gdje je potreban deblji sloj premaza. Uređaj se sastoji od sapnica za štrcanje koje su postavljenje okomito na površinu lima i kreću se od jednog do drugog ruba lima dok se lim kreće. Širina štrcanja se podešava širini lima. Kada lim dolazi ili odlazi sapnice se automatski uključuju i isključuju što omogućuje minimalne gubitke premaza. Brzina konzerviranja lima mora biti jednaka brzini zrnčenja da bi se održao kontinuitet linija i da ne bi dolazilo do zastoja, a hidrauličko štrcanje je najpogodnije za to.

Nakon uklanjanja valjaoničke kore, četkanja hrđe, otprašivanja i konzerviranja lim je potrebno osušiti tako da prolazi kroz tunel za sušenje.

To je potrebno napraviti da ne bi došlo do oštećenja premaza što bi vodilo do korozije. Kada je lim suh odvodi se valjčanim konvejnerima te se označavaju i transportiraju u radionice gdje idu na daljnju obradu [28]. Nakon zaštite limova temeljnim radioničkim premazom idu dalje na obradu gdje su izloženi rezanju, savijanju i oblikovanju.

8. POSTUPCI NANOŠENJA PREMAZA

Sva premazna sredstva koja se planiraju koristiti moraju biti ispravno skladištena na temperaturi propisanoj od proizvođača. Potrebno se upoznati s premazom koji se koristi preko tehnoloških uputa i upozorenja kako bi se smanjila mogućnost pogreške u odabiru premaza i u nanošenju. Na taj način znamo koja je polimerna osnova u premazu, količina hlapljive tvari, viskoznost, debljina mokrog i suhog filma, brzina sušenja, stupanj sjaja, trajnost, itd. Prije nanošenja premaz je potrebno dobro promiješati kako bi se svi sastojci aktivirali. Jednokomponentni premaz se isporučuje spreman za nanošenje. Dvokomponentne (baza + otvrdnjivač) premaze je potrebno u posebnoj posudi zamiješati u odgovarajućem omjeru. Miješanjem se postiže aktivacija svih komponenata premaza te je dobro mješavinu ostaviti desetak minuta prije uporabe da komponente odreagiraju. Treba uvijek voditi računa da se koristi odgovarajuća zaštitna odjeća, uključujući rukavice i naočale te se pridržavati svih uputa o sigurnosti na radu navedenih od proizvođača.

Brodska konstrukcija nerijekto zahtjeva sustav premaza. Kako je u radu već spomento, nakon pripreme površine potrebno je po mogućnosti istog dana nanijeti temeljni radionički premaz kako bi se materijal zaštitio. Nakon njega dolaze, poštivajući međuintervale, antikorozivni premaz, povezni premaz te na kraju premaz protiv obraštanja. Načini nanošenja premaza u brodogradilištima su: kist, valjak te zračno i bezračno prskanje (slika 16)



Slika 16. Načini nanošenja premaza

Kist

Jeftin alat i najčešće najprikladniji način za bojenje kompleksnih predmeta. Kod hrapavih površina najbolje od svih ostalih alata prekriva površinu. Poželjno je koristiti kist dobre kvalitete i odgovarajuće širine. Za postizanje optimalnih rezultata boju treba nanositi naizmjenično okomitim i vodoravnim pokretima sve dok se boja ne nanese ujednačeno po cijeloj površini. Bojanje sa kistom pod kutom od 45° smanjuje mogućnost pojave tragova kista. U toku bojenja premazni materijal će se početi skrućivati na kistu pa je potrebno kist čistiti otprilike svakih 30 minuta. U brodogranji se uglavnom koristi za „flekanje“, odnosno ručne popravke. Glavni nedostatak apliciranja premaza kistom je niska produktivnost [19].

Valjak

Jeftin i svestran alat sa prednostima sličnim nanošenju kista. Za razliku od kistova jako su dobri na velikim ravnim površinama jer skraćuju vrijeme potrebno za nanošenje premaza. Prilikom odabira ovog alata potrebno je odabrati odgovarajući cilindar. Nanošenje je isto poželjno da bude naizmjenično vodoravno i okomito kako bi se boja nanijela ujednačeno. Aplikacija valjkom uglavnom ostavlja tanak, neravnomjeran sloj dok je debeli teško ostvariti. Ovaj alat se u brodogradnji koristi za završne radove [19].

Prskanje

Najbolji rezultati se dobiju nanošenjem premaza prskanjem. Razlikujemo zračno i bezračno prskanje. Kod zračnog prskanja stlačeni zrak struji kroz zračnu prskalicu. Na mlaznici zračne prskalice struja stlačenog zraka (oko 3 bara) uvlači iz spremnika premaz. Smjesa zraka i premaza odlazi na površinu materijala koji se boja. Pri zračnom prskanju potrebno je prilagoditi viskoznost boje kako bi se omogućilo njezino kvalitetno raspršivanje. Viskoznost se snižava dodavanjem razrjeđivača u boju, što produžuje sušenje. Glavna prednost zračnog prskanja je ravnomjerna debljina prevlake, njezin visoko estetski dojam i visoka produktivnost, zbog čega se taj postupak uvelike primjenjuje u automobilskoj industriji [3]. Ukoliko se premaz raspršuje na mlaznici pomoću visokog tlaka premaza govorimo o bezračnom prskanju. Tlak premaza kreće se od 10 do 300 bar. Otvori mlaznice kreću se od 0,23 mm do 0,67 mm. Na mlaznici se premaz raspršuje u fini lepezasti mlaz. Kutovi lepeze mlaza kreću se od 10° do 80°. Ovaj sistem pogodan je za velike brzine prskanja i velike uštede premaza, jer nema magle koja se odbija od površine. Ova vrsta nanošenja boje se u brodogradilištima najčešće primjenjuju [3].

9. TEHNOLOGIJA ZAŠTITE BOJENJEM U BRODOGRADILIŠTU „BRODOTROGIR“

Svaka zaštita premazima započinje pripremom površine. Razlikujemo primarnu i sekundarnu pripremu i zaštitu.

Primarna priprema površine predstavlja pripremu površine materijala, u ovom slučaju limova i profila, kada oni dođu iz željezarije ili ljevaonice i spremaju se u park limova kao što se vidi na slici 17.



Slika 17. Park limova, Brodotrogir

Limovi se najprije operu i odmaste ili su sačmarilice opremljene plamenicima koji spale svu nečistoću i masnoću. Skida se okujina i to se vrši u automatskoj sačmarilici koja se nalazi u sklopu parka limova. Slika 18 prikazuje nepripremljene profile, a slika 19 ulaz u sačmarilicu.



Slika 18. Profili na ulazu u sačmarilicu



Slika 19. Ulaz u sačmarilicu



Slika 20. Sačmarilica

Limovi iz sačmarilice koja je prikazana na slici 20 izlaze pripremljeni na kvalitetu površine Sa 2 ½ sukladna normi HRN EN IS0 8501-1 s gornje i donje strane i tako ispjeskareni i otprašeni ulaze u komoru (Slika 21) za bojenje gdje se nanosi temeljni radionički premaz, odnosno shopprimer.

Boja koja se nanosi kao temeljni radionički premaz priprema se na način da iz velikih spremnika boje idu u manji spremnik i potom u mješaonicu. Boja izmješana u određenim omjerima se transportira u komoru za bojanje. To je automatski reguliran pogon.



Slika 21. Ulazak u komoru za bojenje i komora iznutra

Sušenje temeljnog radioničkog premaza prilikom izlaženja iz komore je kratko, što je jedan od zahtjeva. Limovi i profili koji izađu iz komore su već praktički suhi i valjčastim stazama ulaze u halu za obradu (Slika 22).



Slika 22. Profili zaštićeni temeljnim radioničkim premazom

Sekundarna priprema površine djelomično se odvija na navozu do porinuća što uključuje faze pripreme površine i bojanje oplate te završno bojanje koje se odvija na doku prije isporuke.

Uvjet za početak sekundarne pripreme i bojanja na navozu u montaži je predan prostor na „konstrukciju“ i „tlak“. Predaja konstrukcije znači provjeravanje da li je sve zavareno i montirano po planu, a predaja prostora na tlak obuhvaća tlačenje prostora prilkom čega se provjeravaju zavari na nepropusnost i to najčešće vakuum boksom (bez zraka), pjenom ili tlačenje s vodom kojem podliježu neki tankovi u koje ulaze tekućine koje su opasne kao što je teško gorivo i općenito su to najčešće tankovi u strojarnici. Predaja na tlak se radi parcijalno i nakon što je dio predan može se krenuti s pripremom i bojanjem tog prostora i oplate.

Sekundarna priprema ne može početi bez faze pranja i odmaščivanja. Nakon toga pristupa se pripremi površine koja uključuje mehaničku pripremu površine Pt3 sukladno normi HRN EN IS0 8501-2 (JSRA SPSS).

Tehnološko uputstvo nalaže prvo obradu strukture koja mora biti izvršena prije početa antikorozivne zaštite, a to predstavlja obradu čelične strukture prema ISO standardu 8501-3 i naziv joj je: „Kriterij Obrade brušenjem čelične strukture“. Taj kriterij je vizualni standard koji obuhvaća izgled konstrukcije.

Dijeli se na [29]:

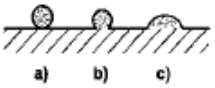
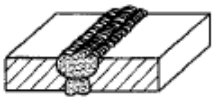
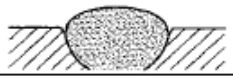
- P1 – Lagana priprema (*engl. light preparation);* strojarnica, nadgrađe iznutra, suhi prostori, spreme

- P2 – Temeljita priprema (*engl. thorough preparation*); vanjska oplata, paluba, nadgrađe izvana

- P3 – Vrlo temeljita priprema (*engl. very thorough preparation*); tankovi tereta, tankovi pitke vode

Cijela površina lima na kojoj je shopprimer se pripremi četkom i to u vidu skidanja viškova, ali je ipak naglasak na zavarima i oštećenom shopprimeru.

Slika 23 prikazuje stupnjeve pripreme za zavarene spojeve koji se promatraju ovim kriterijem.

Tip greške		Stupanj pripreme		
Opis 1 Zavari	Slika	P1	P2	P3
1.1 Prskotine od zavarivanja		Površina ostaje kakva je sa prskotinama	Sa površine treba skinuti sve prskotine koje se slabo drže za površinu (vidi a)	Sa površine treba skinuti sve prskotine čak i obrusiti one koje se dobro drže za površinu (vidi c)
1.2 Profil ručnih zavara		Ostaje kako je zavareno	Površina će biti obrađena tako da se uklone neravnine i oštri rubovi profila zavara	Površina će biti obrađena i izravnata bez profila
1.3 Šiljaka		Sa površine zavara skinuti šiljaku od zavarivanja	Sa površine zavara skinuti šiljaku od zavarivanja	Sa površine zavara skinuti šiljaku od zavarivanja
1.4 Ugorine		Ostaje površina kakva je	Površina treba biti bez ugorina	Površina treba biti bez dubokih utora i ugorina

Slika 23. Stupnjevi pripreme za zavare [29]

Nakon što je cijela površina obrađena potrebno ju je otprašiti i predati inspektorima brodovlasnika i proizvođača boje. Priprema površine Pt3 (HRN EN IS0 8501-2) se izvodi mehaničkim alatima i on je vizualni standard. Mehanička priprema površine uključuje zavare i oštećena mjesta i obavlja se brusilicama, četkama ili papirom.

Bojenje je također parcijalan posao s tim da se pokušava bojati što veći komadi oplate kako bi imali što manje prijelaza, a to znači što manji utrošak boje.

Oplata se prema tehnologiji bojanja dijeli na tri zone:
A1 – uključuje ravno dno, usise do ljuljnih kobilica
A2 – pojas od ravnog dna do teške vodne linije što uključuje ljuljne kobilice i kormilo izvana
B – uključuje bokove od teške vodne linije do glavne palube i linicu pramca izvana.

Zone A1, A2 i B premazuju se istom vrstom antikorozivnog premaza s razlikom što se zone A1 i A2 antivegetetivno zaštićuju, a u zoni B se nanosi završni premaz visokog sjaja koji imaju ulogu zaštite od UV zraka i udara.

Priprema između premaza uključuje za oplatu u zoni A1, A2 i B dva flekanja koja se obično vrše za prva dva premaza, antikorozivni i *tie coat*. Flekanje (slika 24) je nanošenje dodatnog sloja premaza kistom na kritična mjesta koja se ne uspiju kvalitetno špricom nanijeti. Kritična mjesta su: zavari, oštećenja, rubovi, itd.

Međupremaz čini vezu između temeljnog koji u ovom slučaj predstavlja antikorozivni premaz i završnog premaza, tj. protuobraštajnog premaza. Može se nanositi u jednom ili više slojeva.
Međupremazi moraju osigurati [3]:

- potrebnu debljinu sustava premaza
- jaku kemjsku otpornost
- nepropusnost na vlagu
- povećani električni otpor
- jaku koheziju
- jaku vezu između temeljnog i završnog sloja.



Slika 24. Flekanje kritičnih mjesta na konstrukciji

Na doku se premazuje s još jednim slojem antifoulinga druge nijanse iz razloga da se može popratiti da li je boja nanijeta preko cijele površine i da bi se tokom eksploatacije moglo pratiti da li se drugi antifouling počeo trošiti.

Nadzor se vrši od strane brodogradilišta, inspektora brodovlasnika i predstavnika proizvođača boje iako su oni samo savjetodavno tijelo koje upućuje što treba napraviti i na koji način. Oni ne smiju zaustavljati proizvodni tok ali njihove primjedbe se bilježe i uvjetuju garanciju.

Primjer plana bojanja za vanjsku oplatu dan je u tablici 2 gdje se za pojedine zone definira: površina na koju je potrebno aplicirati premaz, koji je premaz po redu nanošenja, oznaka premaza, količina premaza, te njegova debljina. Iz tablice je vidljivo da se na svaku zonu nanosi više vrsta premaza. Za podvodni dio trupa broda razlikujemo premaz B, C, D i D1. Oznaka B podrazumijeva antikorozivni premaz koji je prvi po redu iz sustava premaza. Drugi, C je povezni premaz. Treći i četvrti premaz, D i D1 su protuobraštajni premaz s tim što su različite nijanse.

Tablica 2. Primjer plana bojenja

Vanjska oplata	Površina [m^2]	Redni br. premaza	Oznaka	Količina [l]	Debljina [μm]	Ukupna debljina [μm]
Zona A1	3100	1	B	1615	225	485
		2	C	833	100	
		3	D	568	80	
		4	D1	568	80	
Zona A2	5900	1	B	3073	225	585
		2	C	1586	100	
		3	D	1756	130	
		4	D1	1756	130	
Zona B	2300	1	B	621	125	345
		2	F1	668	150	
		3	L	208	30	
		4	L	256	40	

10. EKSPERIMENTALNI RAD

U eksperimentalnom dijelu provedena su ispitivanja četiri vrste protuobraštajućih premaza na čeličnim uzorcima (pločicama). Pripremljeno je 20 čeličnih pločica dimenzija 100 x 150 mm, debljine 3 mm. Cilj eksperimentalnog rada je bio usporediti dvije tehnologije protuobraštajućih premaza, te prikazati njihova svojstva kao i važnost cijelog sustava zaštite premazima podvodnog dijela trupa broda.

Eksperimentalni dio diplomskog rada sastoji se od dva dijela:

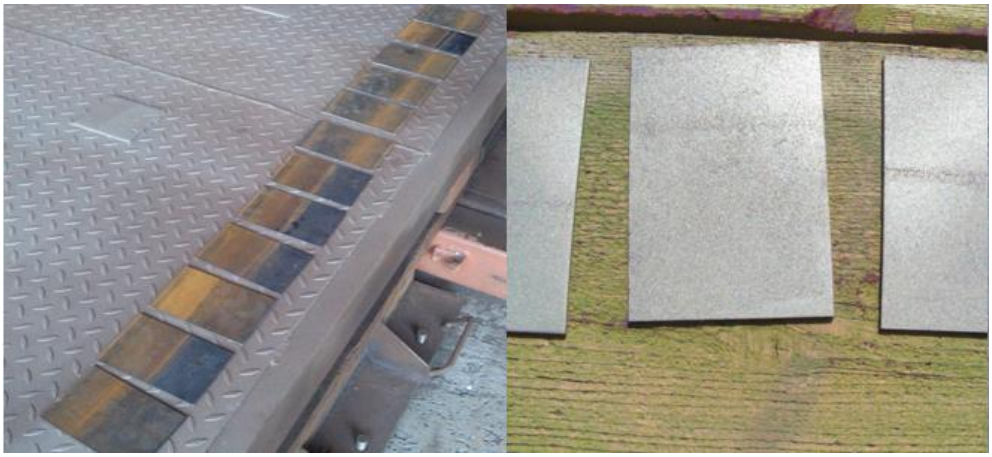
- Terenskog ispitivanja u brodogradilištu „Brodotrogir“ u Trogiru
- Laboratorijskog ispitivanja u „Laboratoriju za zaštitu materijala“ Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu.

10.1. Terensko ispitivanje

Iako su terenska ispitivanja dugotrajna i skupa, dobiva se bolji prikaz svojstava ispitivanih uzoraka radi stvarnih uvjeta kojima su izloženi. Terensko ispitivanje je provedeno na način da su pločice odgovarajuće pripremljene i zaštićene, te uronjene u more. Uzorci su vađeni u određenim periodima, vizualno su praćene promjene te bilježena masa tokom perioda od 12 mjeseci.

10.1.1. Priprema uzoraka

Prije nanošenja sustava premaza uzorke je bilo potrebno površinski pripremiti. Priprema površine čeličnih uzoraka za provedeni eksperiment se izvršilo u hali predviđenoj za sačmarenje. Korištena je čelična sačma 114170 Profilium 045.
Slika 25 prikazuje čelične uzorke prije i poslije sačmarenja.

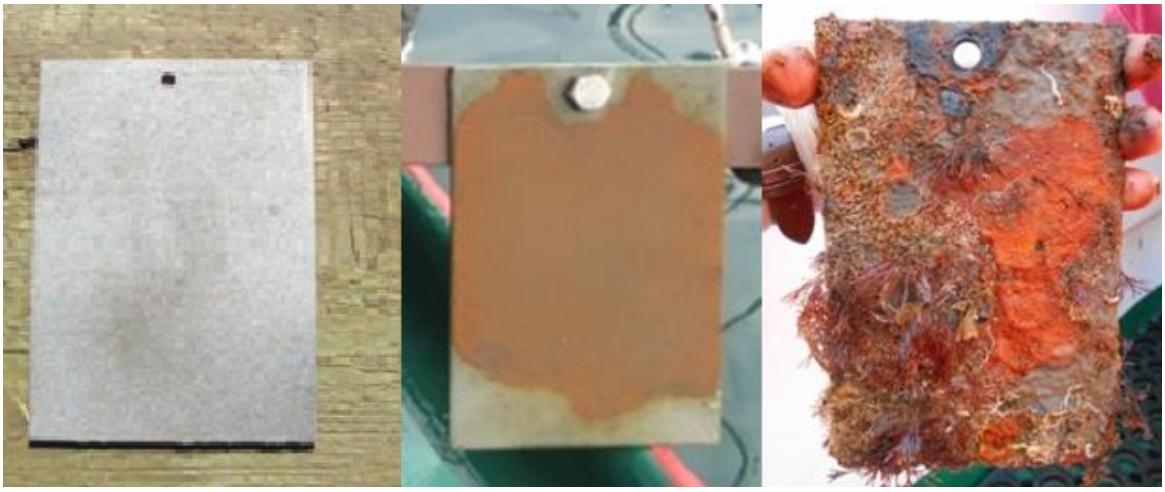


Slika 25. Čelični uzorci prije i poslije sačmarenja

Čelični uzorci korišteni u eksperimentu nisu zaštičeni temeljnim radioničkim premazom iz razloga što nakon sačmarenja nisu skladišteni već su odmah antikorozivno zaštićeni.

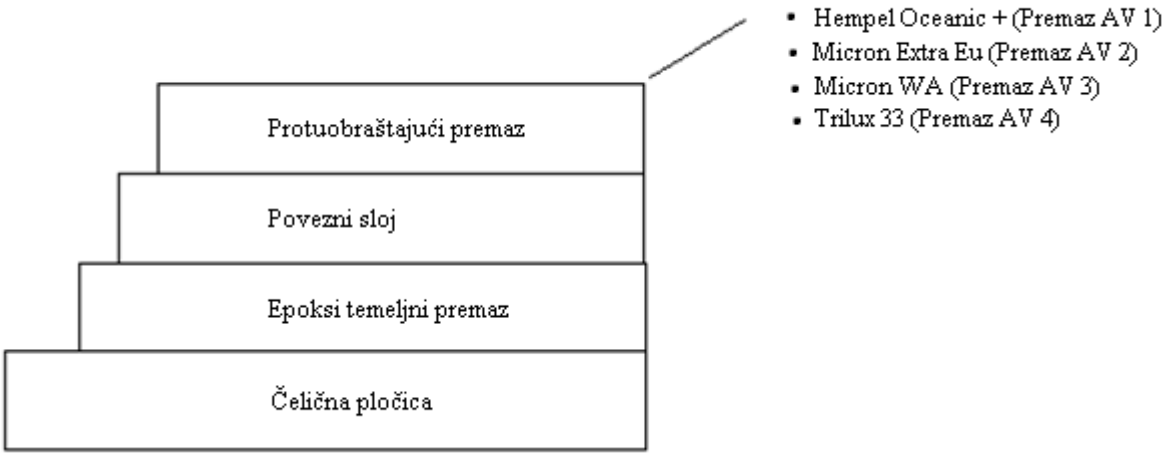
10.1.2. Antikorozivni premaz korišten na uzorcima

U eksperimentu su praćeni i korozijski procesi na uzorku koji nije zaštićen premaznim sustavom. Slika 26 prikazuje utjecaj morske vode na čeličnu površinu bez zaštite. Prikazan je čelični uzorak prije uranjanja koji je obrađen sačmom, isti čelični uzorak nakon provedenih tjedan dana u moru i nakon 7 mjeseci provedenih u moru.



Slika 26. Čelični uzorak (pločica) prije uranjanja, nakon tjedan dana provedenih u moru, vidljiva je opća korozija i nakon 8 mjeseci provedenih u moru, vidljivi su korozijski produkti i obraštaj

Kako bi brodska konstrukcija imala što duži radni vijek potrebno ju je zaštititi odgovarajućim sustavom premaza. U svrhu ovog rada čelični uzorci su zaštićeni epoksidnom antikorozivom bojom Hempadur Quattro (Premaz P1), poveznim epoksi premazom Hempadur (Premaz P2) te antivegetativnim premazima kako je prikazano na slici 27.



Slika 27. Sustav zaštite

10.1.2.1. Zaštitni premaz P1

P1 je zaštitni premaz koji se upotrebljava za zaštitu čeličnih uzoraka. To je dvokomponentna univerzalna epoksidna boja koja otvrdnjavanjem prerasta u tvrd i izdržljiv premaz. Odlikuje se otpornosti na abraziju, morsku vodu i različita ulja. Namijenjena je za atmosferske uvjete i eksploataciju u vodi. Siguran je kao premaz koji se koristi za zaštitu prostora u kojima se prevozi hrana.

Newcastle Occupational Health & Hygiene iz Velike Britanije proveo je ispitivanja kako bi utvrdio da proizvod ne onečišćuje žitarice koje se prevoze [30].

Tablica 3 prikazuje fizikalna svojstva Premaza P1.

Tablica 3. Fizikalna svojstva Premaza P1

Šifra nijnase/Nijansa	4998 / *zelena*
Izgled premaza:	*Polu – mat*
Volumni sadržaj suhe tvari, %:	72 ± 1
Teoretska izdašnost:	$5{,}8\ m^2 / l$
Plamište:	$27\ ^\circ C\ \left[80{,}6\ ^\circ F\right]$
Specifična težina:	$1{,}4\ kg / l$
Suh na dodir:	4 - 5 *h* pri $20\ ^\circ C$
Sadržaj HOS:	$275\ g / l$

Omjer miješanja baze i kontakta je 4:1. Način nanošenja može biti bezračnim raspršivačem, kistom ili valjkom. Antikorozivni premaz je na ispitne uzorke nanijet kistom. Potrebna debljina mokrog filma je 175 μm, a suhog filma 125 μm.

Priprema površine prije nanošenja zahtijeva temeljno odstranjivanje ulja i masnoća. Soli i ostala onečišćenja treba isprati mlazom slatke vode pod velikim pritiskom. Premaz je potrebno koristiti isključivo kada se nanošenje i skrućivanje može odvijati na temperaturama višim od -10 °C te temperatura same boje mora biti iznad 15 °C. Potrebno je boju nanositi iznad temperature rosišta kako bi se spriječila kondenzacija.

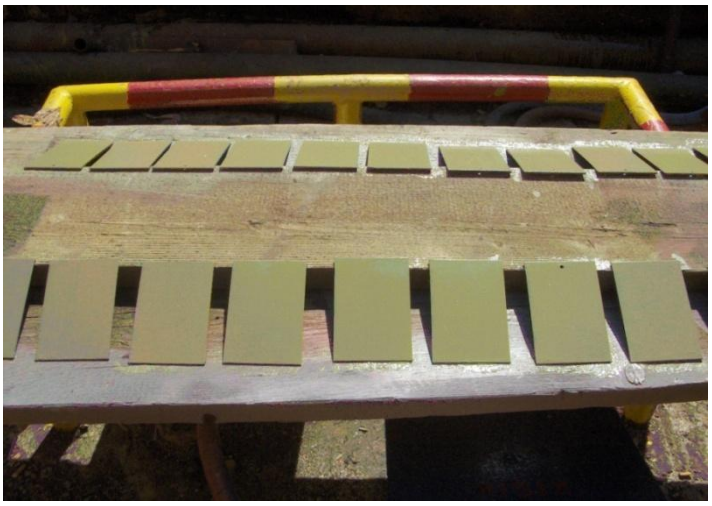
Premaz ima tendenciju žućenja nakon nanošenja, ali to nema nikakvog utjecaja na zaštitna svojstva premaza. Epoksi premazi imaju prirodnu tendenciju kredanju u uvjetima vanjske izloženosti pa postaju osjetljivi na mehanička oštećenja.

Kako bi se pospješila svojstva nanošenja preporučava se da dobro izmješaju baza i kontakt (baza 17636 i kontakt 97334) kako bi odreagirali prije nanošenja na temperaturama ispod 15 °C [30].

Slika 28 prikazuje bojenje uzoraka Premazom P1, a slika 29 prikazuje uzorke zaštićene Premazom P1. Slika 30 prikazuje aktiviranje brušenjem antikorozivnog premaza prije nanošenja međupremaza.



Slika 28. Nanošenje Premaza P1



Slika 29. Čelični uzorci zaštićeni antikorozivnim Premazom P1



Slika 30. Aktiviranje antikorozivnog Premaza P1 brušenjem

10.1.3. Povezni premaz P2 korišten na uzorcima

U sustavu premaza često se koristi povezni premaz (*engl. tie coat*). Kako mu samo ime govori on povezuje prethodno nanesen antikorozivni premaz i antivegetativni premaz koji će se naknadno koristiti.

P2 je dvokomponentni antikorozivni epoksi premaz koji otvrdnjava pomoću modificiranog poliamidnog adukta. Koristi kao dio podvodnog sustava premaza gdje obnaša funkciju veznog premaza za protuobraštajni premaz.

Tablica 4 prikazuje fizikalna svojstva Premaza P2.

Tablica 4. Fizikalna svojstva Premaza P2

Šifra nijnase/Nijansa	25150 / *žućkasto – siva*
Izgled premaza:	*Mat*
Volumni sadržaj suhe tvari, %:	62 ± 1
Teoretska izdašnost:	$5\ m^2 / l$
Plamište:	$28\ ^\circ C\ \left[82{,}4\ ^\circ F\right]$
Specifična težina:	$1{,}4\ kg / l$
Suh na dodir:	6 h pri $20\ ^\circ C$
Sadržaj HOS:	$364\ g / l$

Omjer miješanja baze i kontakta je 7:1. Međupremaz se na ispitne uzorke nanio kistom. Potrebna debljina mokrog filma je 200 μm, a suhog filma 125 μm.

Može se koristiti isključivo kada se nanošenje i skručivanje može odvijati na temperaturama višim od -5 °C. Temperatura boje i same površine mora također biti iznad te granice. Treba se nanositi na suhe i čiste površine iznad temperature rosišta kako bi se spriječila kondenzacija. Također treba poštovati sve međupremazne intervale [31]. Nakon što su nanesena prva dva premaza iz premaznog sustava, pločice su označene što je prikazano na slici 31.



Slika 31. Označeni uzorci nakon zaštite antikorozivnim Premazom P1

10.1.4. Antivegetativni premazi korišteni na uzorcima

U svrhu ispitivanja čeličnih pločica korištena su četiri različita antivegetativna premaza:

- Premaz AV 1 (samopolirajući SPC)
- Premaz AV 2 (CDP – Biolux patentirana tehnologija)
- Premaz AV 3 (CDP - Water activated Matrix tehnologija)
- Premaz AV 4 (CDP – zaštita do 18 mjeseci primjenjiva na svim vrstama materijala)

U tablici 5 dan je skupni prikaz protuobraštajućih premaza na ispitnim uzorcima, tehnologiju zaštite, vrijeme zaštite i materijale na koje se mogu nanositi.

Tablica 5. Prikaz korištenih protuobraštajućih premaza na ispitnim uzorcima

Premaz	Tehnologija zaštite	Vrijeme zaštite	Materijal podloge
Premaz AV 1	SPC - samopolirajući premaz	60 mjeseci	Razne podloge uključujući i aluminij (uvjet: dva sloja antikorozivnog premaza prethodno naneseni)
Premaz AV 2	CDP - premaz s topivom matricom	24 mjeseca	Razne podloge osim aluminija
Premaz AV 3	CDP - premaz s topivom matricom	24 mjeseca	Razne podloge osim aluminija
Premaz AV 4	CDP - premaz s topivom matricom	18 mjeseci	Razne podloge uključujući i aluminij (uvjet: antikorozivni premaz prethondo nanesen)

10.1.4.1. Premaz AV 1

Protuobraštajni Premaz AV 1 je samopolirajući SPC (Self polishing Copolymers) premaz. Sadrži visoku koncentraciju suhe tvari koja je na bazi cinkovog karboksilata i akrilnih veziva. Kombinacija tri vrste biocida i mehanizma samopoliranja temeljenog na kemijskoj hidrolizi pruža dobru zaštitu brodskog trupa od obraštanja. Posjeduje i mehaničku otpornost protiv pucanja i ljuštenja pomoću specijalnih patentiranih mikrovlakana.

U skladu je s Međunarodnom konvencijom o nadzoru štetnih sustava protiv obraštanja brodova, usvojenom od strane IMO, listopad 2001., odnosno biocid nije na bazi organokositrenih spojeva. Koristi se kao zaštita od obraštanja za novogradnju i u održavanju podvodnog dijela trupa broda i pojasa gaza na brodovima koji plove srednjim i velikim brzinama i s velikom aktivnošću uz kratke periode neaktivnosti. Preporuča se za intervale između dokovanja do 60 mjeseci.

Tablica 6 prikazuje fizikalna svojstva Premaza AV 1.

Tablica 6. Fizikalna svojstva Premaza AV 1

Šifra nijnase/Nijansa	60600 / *Smeđa*
Izgled premaza:	*Mat*
Volumni sadržaj suhe tvari, %:	64 ± 1
Teoretska izdašnost:	$6,4\ m^2 / l$
Plamište:	$24\ ^\circ C\ \left[75,2\ ^\circ F\right]$
Specifična težina:	$1,8\ kg / l$
Suh na dodir:	4 - $5\ h$ pri $20\ ^\circ C$
Sadržaj HOS:	$349\ g / l$

Za nanošenje premaza površina se priprema u skladu sa specifikacijom. Nanosi se isključivo na čistu i suhu površinu s temperaturom iznad rosišta kako bi se spriječila kondenzacija. U skučenim prostorima mora se osigurati odgovarajuća ventilacija u toku i nakon sušenja.

Ako se radi o površini koja sadrži stari premaz potrebno je otkloniti eventualne tragove ulja, masnoća, itd. s odgovarajućim deterdžentom, a nakon toga slatkom vodom pod visokim pritiskom odstraniti oslabljene dijelove istrošenog protuobraštajnog premaza.

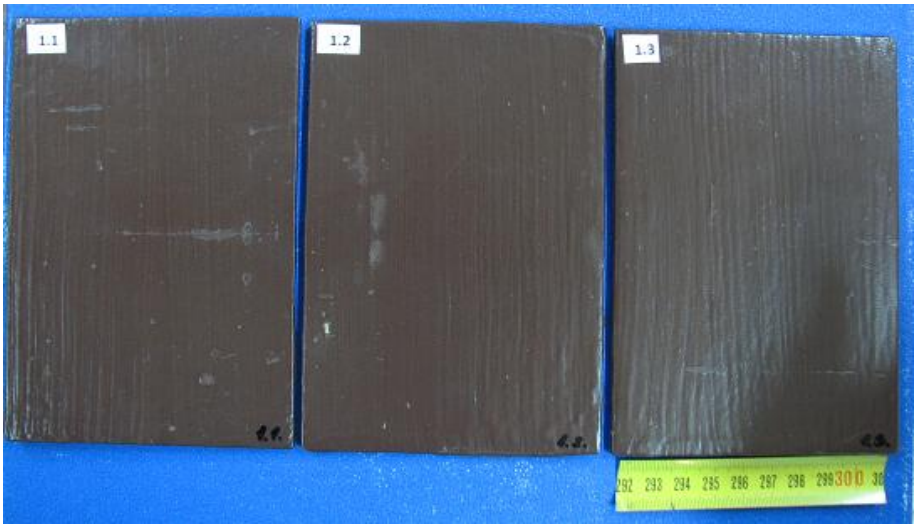
Nijansa Premaza AV1 se mogu promijeniti prilikom utjecaja morske vode, ali to nema nikakvog utjecaja na izvedbu protuobraštajućeg premaza.

Debljine filma i potreba za razrjeđivanjem ovisi o namjeni i području primjene. Mijenjanjem debljine mijenja se vrijednost koja je dana za izdašnost kao i vrijeme intervala sušenja. Uobičajeni raspon suhog filma je 80 – 150 μm.

Minimalno vrijeme dokovanja ovisi o broju nanesenih slojeva premaza, debljini filma, temperaturi te kasnijim uvjetima izloženosti odnosno eksploatacije. Maksimalno vrijeme dokovanja ovisi o UV zračenju, temperaturi, stupnju atmosferskog zagađenja, itd. Izlaganje atmosferi do 6 mjeseci ne predstavlja problem, ali ako je premaz izložen izvanrednom onečišćenju potrebno je ispiranje mlazom slatke vode pod pritiskom.

Moguće je i nanošenje na aluminijske trupove pod uvjetom da je nanesen antikorozivni sustav od minimalno dva premaza, svaki u debljini od 150 μm i mora ostati netaknut u toku eksploatacije kako bi se spriječila korozija aluminija uzrokovana sadržajem bakrenog oksida u boji [32].

Slika 32 prikazuje uzorke zaštićene Premazom AV 1.



Slika 32. Ispitni uzorci zaštićeni Premazom AV 1

10.1.4.2. Premaz AV 2

Premaz AV 2 je antivegetativni premaz koji pruža zaštitu od obraštanja dvije godine nakon samo jedne aplikacije koja mora biti u tri ili četiri sloja premaza. Premaz se odlikuje „Biolux“ tehnologijom koja omogućuje kontrolirano otpuštanje biocida. Pruža kvalitetnu zaštitu čak i u teškim uvjetima obraštanja.

Boja se može nanijeti i do godine dana prije porinuća broda, a da i dalje ima propisana svojstva u eksploataciji.

Tablica 7 prikazuje fizikalna svojstva Premaza AV 2.

Tablica 7. Fizikalna svojstva Premaza AV 2

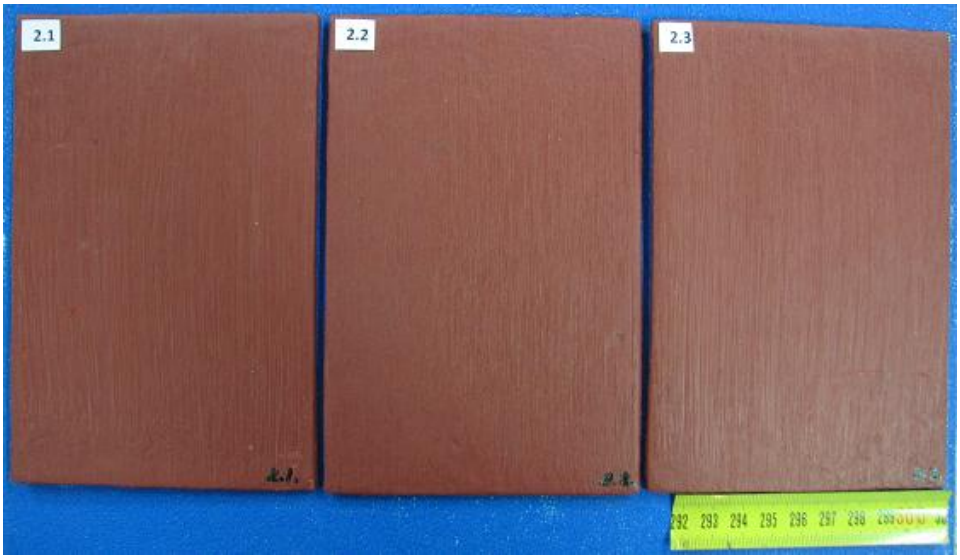
Šifra nijnase/Nijansa	*YBA*944 / *Crvena*
Izgled premaza:	*Mat*
Volumni sadržaj suhe tvari, %:	50
Teoretska izdašnost:	3 m^2 / l
Specifična težina:	1,75 kg / l
Suh na dodir:	8 h pri 23 $^{\circ}C$
Sadržaj HOS:	435 g / l

Temperatura premaza mora se ispravno skladištiti i za vrijeme primjene ne smije biti manja od 5 °C niti veća od 35 °C. Također se propisuju ograničenja okolišne temperature kao i temperature podloge koje moraju biti u granicama od 5 °C do 35 °C.

Može se nanositi na različite podloge kao: olovo, drvo, čelik, lijevano željezo i karbonska (ugljična) vlakna. Jedino nije primjenjiv za aluminij. Koristi se isključivo kao sredstvo protiv obraštanja na podvodnom dijelu broda ispod vodne linije.

Čelična podloga prije nanošenja premaza mora se odmastiti s prikladnim otapalima ili deterdžentima. Nakon čega se tehnološki mora pripremiti na kvalitetu 2 ½ , sukladno normi ISO 8501-1 [33].

Slika 33 prikazuje uzorke zaštićene Premazom AV 2.



Slika 33. Ispitni uzorci zaštićeni Premzom AV 2

10.1.4.3. Premaz AV 3

Premaz AV 3 antivegetativni premaz koji sadži jedinstvenu WA (Water activated Matrix) tehnologiju koja pruža izvanrednu zaštitu od svih vrsta obraštanja u svim vodama do 24 mjeseca. Ovisno o stanju površine Premaz AV 3 može na pojedinim mjestima izgledati neujednačeno te možda biti bez sjaja. Nakon aktivacije, Water Activated Matrix tehnologija daje svježu, žarku i ujednačenu boju koja pruža upečatljiv i atraktivan izgled.

Slika 34 prikazuje brod „Piccolina“ sa sjedištem u Southamptonu, UK na kojoj je prikazano kako Water Activated Matrix tehnologija utječe na boju Micron WA premaza nakon uranjanja.



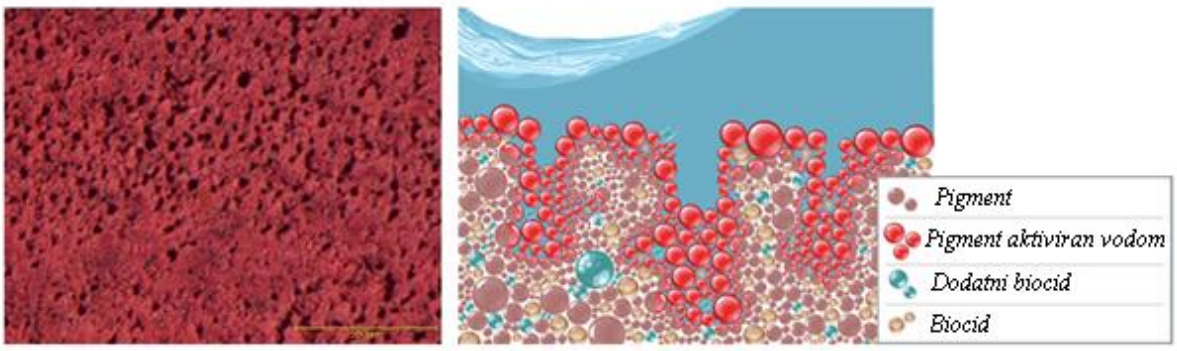
Slika 34. Prikaz Premaza AV 3 prije i nakon uranjanja [33]

Tablica 8 prikazuje fizikalna svojstva Premaza AV 3

Tablica 8. Fizikalna svojstva Premaza AV 3

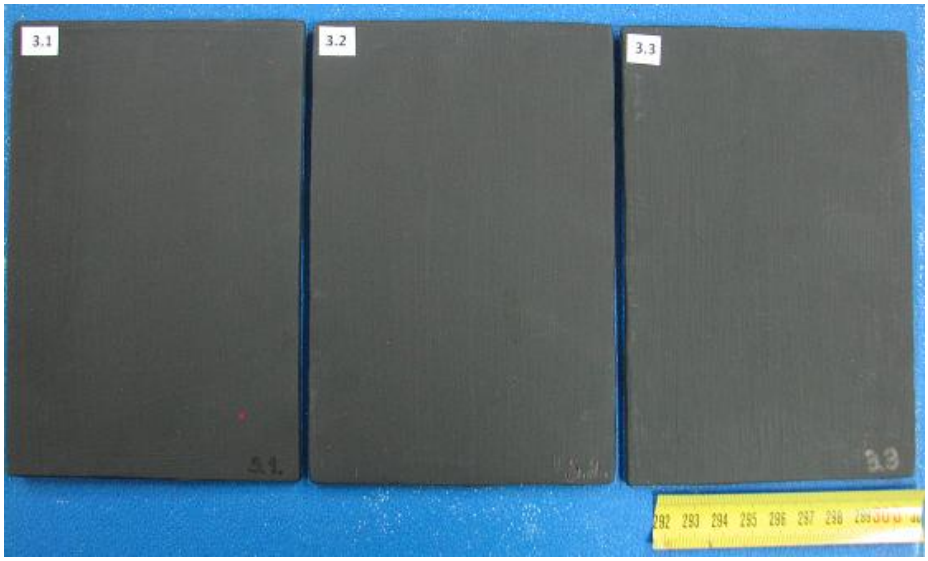
Šifra nijnase/Nijansa	$YBC205-Crna$
Izgled premaza:	*Mat*
Volumni sadržaj suhe tvari, %:	37
Teoretska izdašnost:	$6,4\ m^2\ /\ l$
Specifična težina:	$2\ kg\ /\ l$
Suh na dodir:	$3\ h$ pri $23\ ^{\circ}C$
Sadržaj HOS:	$3\ g\ /\ l$

Jedinstvena „Water Activated Matrix“ sastoji se od gusto pakiranih, uređenih struktura biocida, pigmenta boje i slobodnih prostora (slika 35). Omogućava učinkovito korištenje niskih razina bakra. Istraživanja su pokazala da je ova tehnologija izvanredna u spriječavanju svih vrsta obraštanja u svim vodama do 24 mjeseca [35].



Slika 35. Prikaz strukture Premaza AV 3

Slika 36 prikazuje uzorke zaštićene Premazom AV 3.



Slika 36. Ispitni uzorci zaštićeni Premazom AV 3

10.1.4.4. Premaz AV 4

Antivegetativni Premaz AV 4 ima formulu koja omogućuje sporo poliranje i daje učinkovitu zaštitu protiv obraštanja do 18 mjeseci. Pogodan je za podloge svih materijala, uključujući i aluminij. Fizikalna svojstva premaza dane su u tablici 9.

Tablica 9. Fizikalna svojstva Premaza AV 4

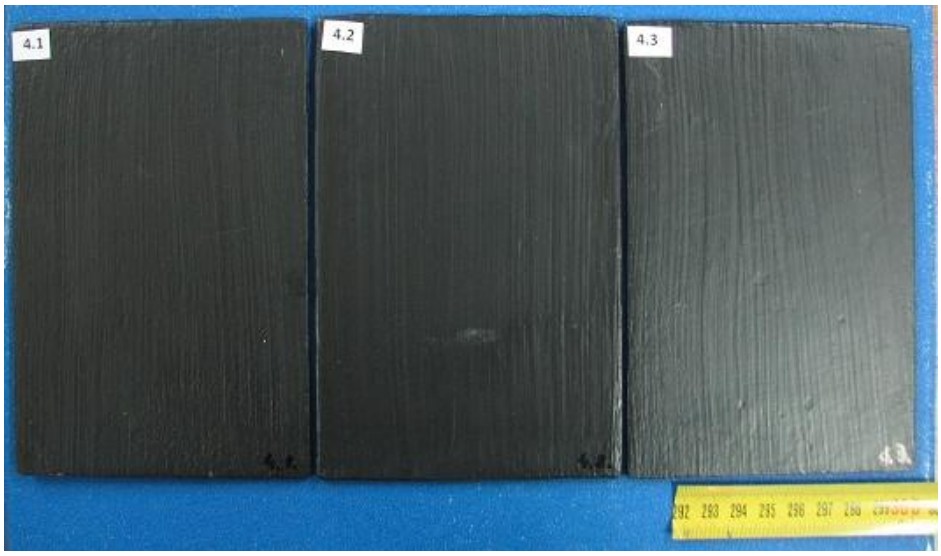
Šifra nijnase/Nijansa	*YBA*067 – *Crna*
Izgled premaza:	*Mat*
Volumni sadržaj suhe tvari, %:	55
Teoretska izdašnost:	8,3 m^2 / *l*
Specifična težina:	1,6 *kg* / *l*
Suh na dodir:	8 *h* pri 23 $^{\circ}C$
Sadržaj HOS:	390 *g* / *l*

Prvi sloj Premaza AV 4 mora se nanositi preko preporučenog antikorozivnog premaza. Površina antikorozivnog premaza mora biti suha i očišćena od uja, masti, soli, itd. Premaz mora biti nanesen u zadanom intervalu.

Temperatura premaza mora se ispravno skladištiti i za vrijeme primjene ne smije biti manja od 5 °C niti veća od 35 °C. Također se propisuju ograničenja okolišne temperature kao i temperature podloge koje moraju biti u granicama od 5 °C do 35 °C.

Koristi se za zaštitu podvodnog dijela brodskog trupa svih materijala i pogodan je za brze brodove. Skladištiti ga treba u zatvorenim prostorijama bez izloženosti zraku i visokim temperaturama [36].

Slika 37 prikazuje uzorke zaštićene Premazom AV 4.



Slika 37. Ispitni uzorci zaštićeni Premzom AV 4

10.1.5. Mjerenje debljine

Nakon što su uzorci zaštićeni premaznim sustavom provedeno je mjerenje debljine suhog filma premaza uređajem Elcometer 456, sukladno normi ISO 2808.
U tablici 10 je dan prikaz izmjerenih debljina prevlaka.

Tablica 10. Debljina premaza pojedinih uzoraka

Uzorak	Maksimum [μm]	Minimum [μm]	Prosjek [μm]
Premaz 1.4.	526	485	504
Premaz 2.4.	441	390	415,5
Premaz 3.4.	422	356	389
Premaz 4.5.	363	323	343
Premaz 1.5.	512	431	471,5
Premaz 2.5.	600	506	553
Premaz 3.5.	670	590	630
Premaz 4.4.	492	367	429

10.1.6. Praćenje uzoraka

Uzorci su uronjeni u more 20.9.2014. godine i njihovo ponašanje je praćeno tokom godine dana. Svaki pregled je obuhvaćao vizualno praćenje uzoraka, fotografiranje i vaganje. Svaka pločica je zaštićena antikorozivnim Premazom P1, a samo s jedne stane je zaštićena s poveznim Premazom P2 i antivegetativnim Premazima AV1, AV2, AV3 i AV4. Uzorci su uronjeni na bokovima plovne dizalice (slika 38) koja je plovila po potrebama brodogradilišta. Plovna dizalica ima nisku aktivnost plovidbe i to može biti razlog većeg obraštaja određenih vrsta antivegetativnih premaza.

S jedne strane uzorka je, kako je navedeno, samo antikorozivni premaz. Razlog tome je prikaz gomilanja mase bez odgovarajućeg antivegetativnog premaza.
Jedna skupina uzoraka je bila obješena na boku koji je, kada dizalica nije u radu, u hladu. Druga skupina uzorka je bila izložena sunčevoj svjetlosti. Bez sunčeve svjetlosti (u hladu) su bili uzorci: 1.5., 2.5., 3.5. i 4.4., a izloženi suncu su bili uzorci: 1.4., 2.4., 3.4., 4.5 i uzorak 0. bez zaštite.



Slika 38. Uranjanje uzoraka

Nakon mjesec dana uronjenosti vizualno su praćene promjene na ispitnim uzrorcima.

Uzorci 1.4. i 1.5. zaštićeni su antikorozivnim Premazom P1, a samo s jedne strane uzorka zaštićeni su poveznim Premazom P2 i protuobraštajućim Premazom AV 1. Uzorak 1.4. je bio izložen suncu, a uzorak 1.5. je bio u hladu za vrijeme mirovanja plovne dizalice. Na antivegetetivno zaštićenoj strani uzorka 1.4. vidljiv je tanak film sluzi preko cijele površine, a na antivegetetivno zaštićenoj strani uzorka 1.5. vidljiv je tanak film sluzi na gornjem i donjem desnom kraju uzorka. Na antikorozivno zaštićenoj strani uzorka 1.4. vidljiv je kompaktan film sluzi na kojega su se počeli naseljavati balanidi i crvi cjevaši. Dakle, već nakon mjesec dana uronjenosti vidljiva je kombinacija mekog i tvrdog obraštaja na uzorku koji je bio izložen sunčevoj svjetlosti. Na uzorku 1.5. nema vidljive sluzi već samo početak tvrdog obraštaja i to balanida i crva cjevaša (slika 39).

Uzorci 2.4. i 2.5. zaštićeni su antikorozivnim Premazom P1, a samo s jedne strane uzorka zaštićeni su poveznim Premazom P2 i protuobraštajućim Premazom AV 2. Uzorak 2.4. je bio izložen suncu, a uzorak 2.5. je bio u hladu za vrijeme mirovanja plovne dizalice. Na antivegetetivno zaštićenoj strani uzoraka 2.4. i 2.5. nema vidljivog obraštaja. Na antikorozivno zaštićenoj strani uzorka 2.4. vidljiv je kompaktan film sluzi na kojega su se počeli naseljavat balanidi i crvi cjevaši. Na antikorozivno zaštićenoj strani uzorka 2.5. nema vidljive sluzi već samo početak tvrdog obraštaja i to balanida i crva cjevaša. Uzorak 2.5. ima isti početak obraštaja kao i uzorak 1.5., s razlikom što je na uzorku 2.5. manja količina tvrdog obraštaja (slika 40).

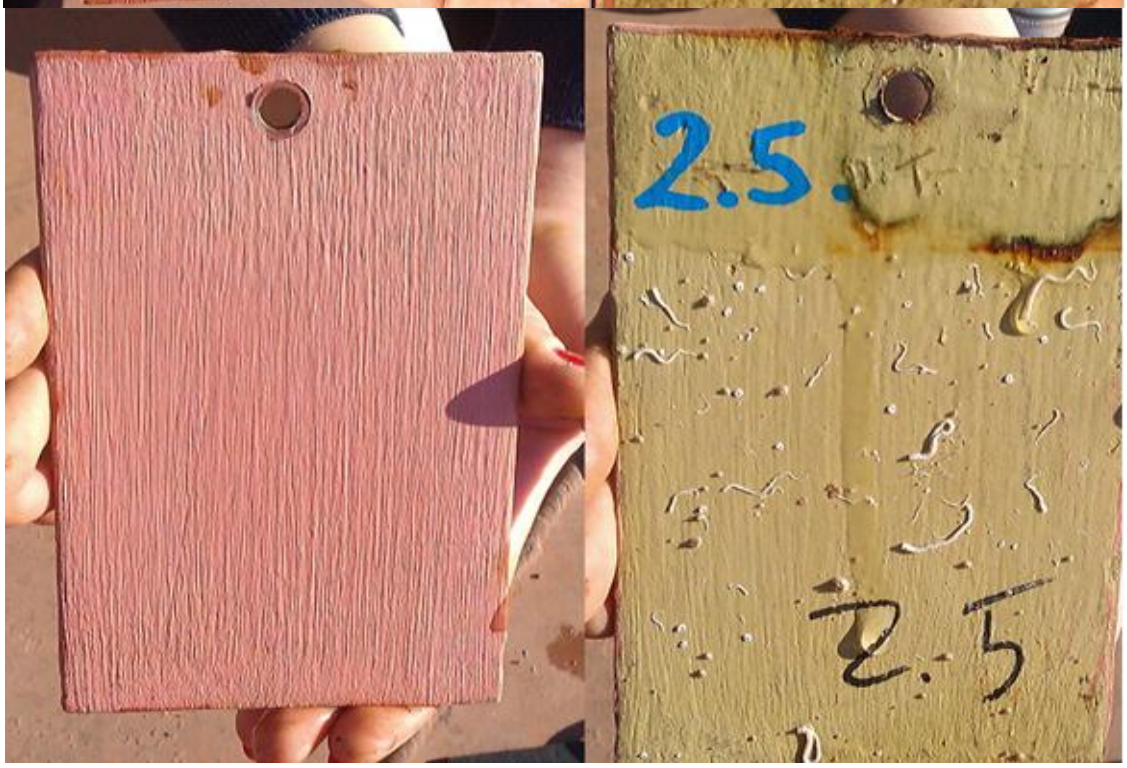
Uzorci 3.4. i 3.5. zaštićeni su antikorozivnim Premazom P1, a samo s jedne strane uzorka zaštićeni su poveznim Premazom P2 i protuobraštajućim Premazom AV 3. Uzorak 3.4. je bio izložen suncu, a uzorak 3.5. je bio u hladu za vrijeme mirovanja plovne dizalice. Na antivegetetivno zaštićenoj strani uzoraka 3.4. i 3.5. nema vidljivog obraštaja. Na antikorozivno zaštićenoj strani uzorka 3.4. vidljiv je film sluzi na kojeg se tek nastanilo nekoliko crva cjevaša i balanida. Na antikorozivno zaštićenoj strani uzorka 3.5. nema vidljive sluzi već samo početak tvrdog obraštaja i to balanida i crva cjevaša. Količina tvrdog obraštaja je slična uzorku 1.5., te oba uzorka imaju više obraštaja od uzorka 2.5. (slika 41).

Uzorci 4.4. i 4.5. zaštićeni su antikorozivnim Premazom P1, a samo s jedne strane uzorka zaštićeni su poveznim Premazom P2 i protuobraštajućim Premazom AV 4. Uzorak 4.5. je bio izložen suncu, a uzorak 4.4. je bio u hladu za vrijeme mirovanja plovne dizalice. Na antivegetetivno zaštićenoj strani uzorka 4.5. i 4.4. vidljiv je tanki sloj sluzi. Na antikorozivno zaštićenoj strani uzorka 4.5. vidljiv je kompaktan film sluzi na kojega su se počeli naseljavat balanidi i crvi cjevaši. Na antikorozivno zaštićenoj strani uzorka 4.4. nema vidljive sluzi već samo početak tvrdog obraštaja i to balanida i crva cjevaša (slika 42).

Već nakon mjesec dana, uzorci uronjeni u more su počeli obraštati. Vidljivo je kako strana koja je zaštićena protuobraštajućim premazom uglavnom nema obraštaja osim mjestimično tankog sloja sluzi. Dok antikorozivno zaštićena strana ima vidljivog obraštaja. Zanimljivo je što uzorci koji su bili u hladu nemaju meki već samo tvrdi obraštaj, a uzorci izloženi suncu imaju film sluzi i početak tvrdog obraštaja. Nakon mjesec dana od uranjanja vidljivo je kako uzorci 2.4., 2.5., 3.4. i 3.5. nemaju obraštaja na antivegetatino zaštićenoj strani uzorka. Uzorci 4.4. i 4.5. imaju jako tanak sloj sluzi, a uzorci 1.4. i 1.5. imaju najviše sluzi. Slike 39, 40, 41 i 42 na sljedećim stranicama prikazuju uzorke nakon mjesec dana provedenih u moru. Na lijevoj strani svake slike je prikazan uzorak koji je zaštićen antivegetativnim premazom, a na desnoj strani slike su uzorci zaštićeni antikorozivnim premazom.

	Strana sa protuobraštajućim Premazom AV 1	Strana bez protuobraštajućeg premazom
Uzorak 1.4.		
Uzorak 1.5.		

Slika 39. Uzorci 1.4. (izložen suncu) i 1.5. (u hladu) zaštićeni Premazom AV 1, mjesec dana nakon uranjanja u more

	Strana sa protuobraštajućim Premazom AV 2	Strana bez protuobraštajućeg premazom
Uzorak 2.4.		
Uzorak 2.5.		

Slika 40. Uzorci 2.4. (izložen suncu) i 2.5. (u hladu) zaštićeni Premazom AV 2, mjesec dana nakon uranjanja u more

	Strana sa protuobraštajućim Premazom AV 3	Strana bez protuobraštajućeg premazom
Uzorak 3.4.		
Uzorak 3.5.		

Slika 41. Uzorci 3.4. (izložen suncu) i 3.5. (u hladu) zaštićeni Premazom AV 3, mjesec dana nakon uranjanja u more

	Strana sa protuobraštajućim Premazom AV 4	Strana bez protuobraštajućeg premazom
Uzorak 4.4.		
Uzorak 4.5.		

Slika 42. Uzorci 4.5. (izložen suncu) i 4.4. (u hladu) zaštićeni Premazom AV 4, mjesec dana nakon uranjanja u more

Nakon godine dana uronjenosti vizualno su ocijenjene promjene na ispitnim uzrorcima.

Uzorak 1.4. je bio izložen suncu, a uzorak 1.5. je bio u hladu za vrijeme mirovanja plovne dizalice. Na antivegetetivno zaštićenoj strani uzorka 1.4. vidljiv je debeli film sluzi preko cijele površine na kojem su se počeli nastanjivati crvi cjevaši i pokoji balanid, a na antivegetetivno zaštićenoj strani uzorka 1.5. vidljiv je debeli film sluzi na skoro cijeloj površini s balanidima na gornjem kraju uzorka. Na antikorozivno zaštićenoj strani uzorka 1.4. vidljiv je teški meki i tvrdi obraštaj. Od mekog obraštaja vidljive su trave koje su se razvile preko debelog sloja sluzi, a tvrdi obraštaj uključuje razvijene balanide, dagnje i crve cjevaše. Dakle, nakon godine dana uronjenosti vidljiva je kombinacija teškog mekog i tvrdog obraštaja na uzorku koji je bio izložen sunčevoj svjetlosti. Na antikorozivno zaštićenoj strani uzorka 1.5. ima puno manje mekog obraštaja pa bolje se bolje vidi tvrdi obraštaj koji postoji i na uzorku 1.4. ali je skriven među travama koje su se više razvile. Na uzorku 1.5. vidljivi su razvijeni crvi cjevaši, balanidi i velika oštriga (slika 43).

Uzorak 2.4. je bio izložen suncu, a uzorak 2.5. je bio u hladu za vrijeme mirovanja plovne dizalice. Na antivegetetivno zaštićenoj strani uzoraka 2.4. i 2.5. vidljiv je tanak film sluzi s razlikom što na uzorku 2.4. ima jako malo tvrdog obraštaja, nekoliko malenih balanida i crva cjevaša. Na antikorozivno zaštićenoj strani uzorka 2.4. vidljiv je teški meki i tvrdi obraštaj. Od mekog obraštaja vidljive su trave koje su se razvile preko debelog sloja sluzi, a tvrdi obraštaj uključuje razvijene balanide, dagnje i crve cjevaše. Na antikorozivno zaštićenoj strani uzorka 2.5. ima manje mekog obraštaja pa je vidljiv tvrdi obraštaj kojim dominiraju crvi cjevaši preko kojih se razvio debeli sloj sluzi (slika 44).

Uzorak 3.4. je bio izložen suncu, a uzorak 3.5. je bio u hladu za vrijeme mirovanja plovne dizalice. Na antivegetetivno zaštićenoj strani uzoraka 3.4. vidljiv je mjestimičan debeli sloj sluzi, te balanidi na gornjem kraju uzorka. Na uzorku 3.5. koji je bio u hladu nema tvrdog obraštaja već tanak film sluzi preko cijele površine. Također je vidljiv korozijski proces koji je usko lokaliziran na donjem dijelu uzorka. Na antikorozivno zaštićenoj strani uzorka 3.4. vidljiv je teški meki i tvrdi obraštaj koji uključuje sluz, travu, crve cjevaše, dagnje i balanide. Na antikorozivno zaštićenoj strani uzorka 3.5. ima manje obraštaja nego na uzorku 3.4. i uglavnom se sastoji od tvrdog obraštaja: crva cjevaša i balanida (slika 45).

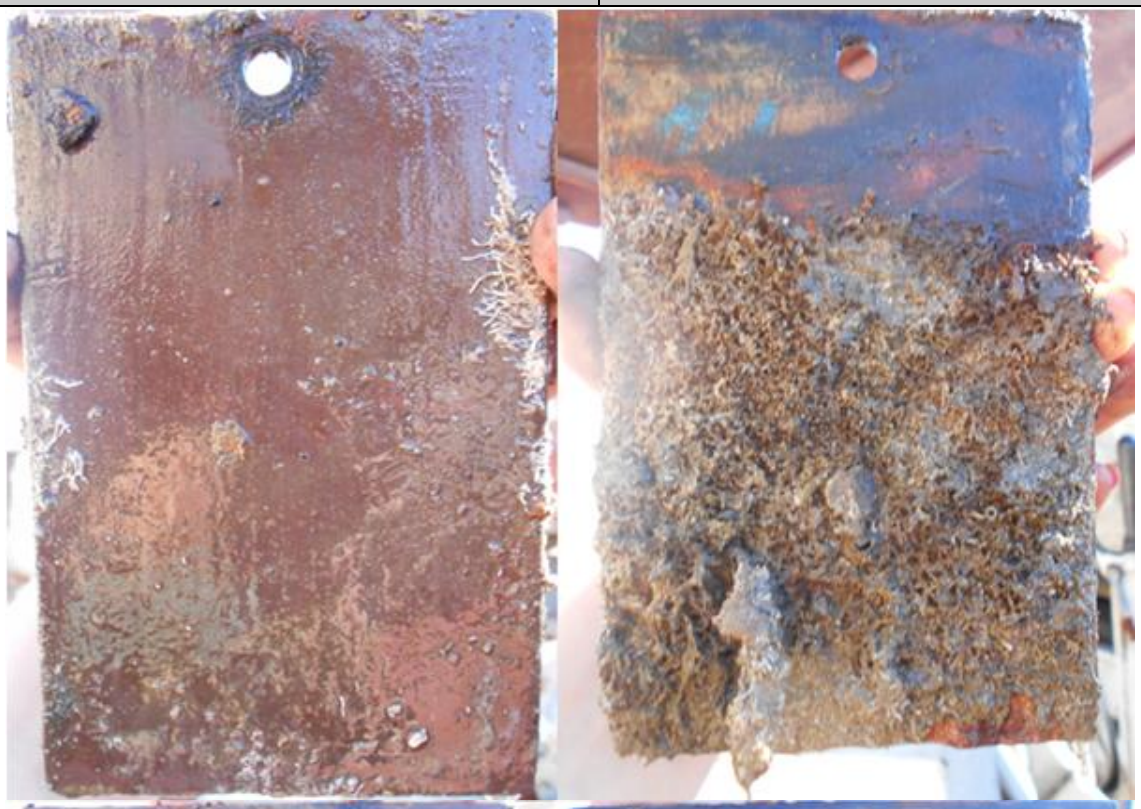
Uzorak 4.5. je bio izložen suncu, a uzorak 4.4. je bio u hladu za vrijeme mirovanja plovne dizalice. Na antivegetetivno zaštićenoj strani uzorka 4.5. koji je bilo izložen suncu vidljiv je tvrdi obraštaj crvima cjevašima preko cijele površine uzorka i nekoliko balanida.

Na antivegetativno zaštićenoj strani uzorka 4.4. vidljiv je debeli film sluzi preko cijele površine, te malo tvrdog obraštaja koji uključuje crve cjevaše i balanide. Na antikorozivno zaštićenoj strani uzorka 4.5. postoji teški meki i tvrdi obraštaj koji se sastoji od sluzi, trava, crva cjevaša, oštrige i balanida. Na antikorozivno zaštićenoj strani uzorka 4.4. postoji izražen tvrdi obraštaj u kojem su dominantni crvi cjevaši uz prisutnost oštrige (slika 46).

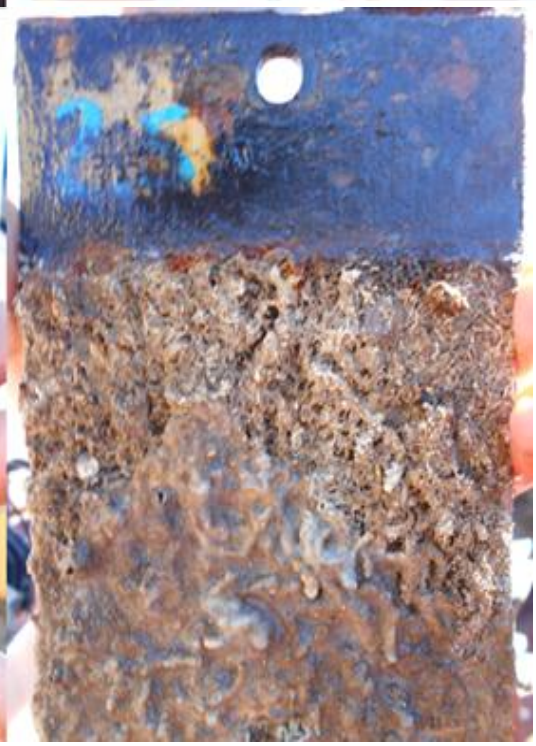
Uzorak 0. je uronjen u more u istim uvjetima kao i ostali uzorci s razlikom što nije zaštićen nikakvim sustavom. Uronjen je kako bi se prikazalo koliko korozijski procesi i obraštaj štete materijalu ukoliko nisu pravilo zaštićeni. Nakon mjesec dana vidljiva je opća korozija preko 80 posto uzorka i početak tvrdog obraštaja crvima cjevašima. Nakon godine dana uzorak 0 ima cijelu površinu obraslu kombinacijom mekog i tvrdog obraštaja i to crva cjevaša (slika 47).

Nakon godine dana, vidljivo je kako strana uzoraka koja je zaštićena protuobraštajućim premazom uglavnom nema velikog obraštaja osim sluzi, pokojeg balanida i crva cjevaša. Jedino je uzorak 4.5. smješten na strani izloženoj suncu obrastao. Antikorozivno zaštićena strana ima vidljivog teškog obraštaja. Uzorci izloženi suncu imaju više obraštaja od onih koji su bili u hladu. Vidljivo je kako uzorak 2.5. ima najmanje obraštaja na antivegetatino zaštićenoj strani uzorka. Uzorci 4.4. i 4.5. imaju najviše obraštaja na antivegetativno zaštićenoj strani uzorka. Dakle, nakon terenskog ispitivanja u trajanju od godine dana uzorci zaštićeni Premazom AV 2 su dali najbolje rezultate.

Slike 43, 44, 45 i 46 prikazuju uzorke nakon godine dana, te slika 47 prikazuje nezaštićen uzorak nakon mjesec dana i godine dana provedenih u moru.

	Strana sa protuobraštajućim Premazom AV 1	**Strana bez protuobraštajućeg premazom**
Uzorak 1.4.		
Uzorak 1.5.		

Slika 43. Uzorci 1.4. (izložen suncu) i 1.5. (u hladu) zaštićeni Premazom AV 1, godinu dana nakon uranjanja u more

	Strana sa protuobraštajućim Premazom AV 2	Strana bez protuobraštajućeg premazom
Uzorak 2.4.		
Uzorak 2.5.		

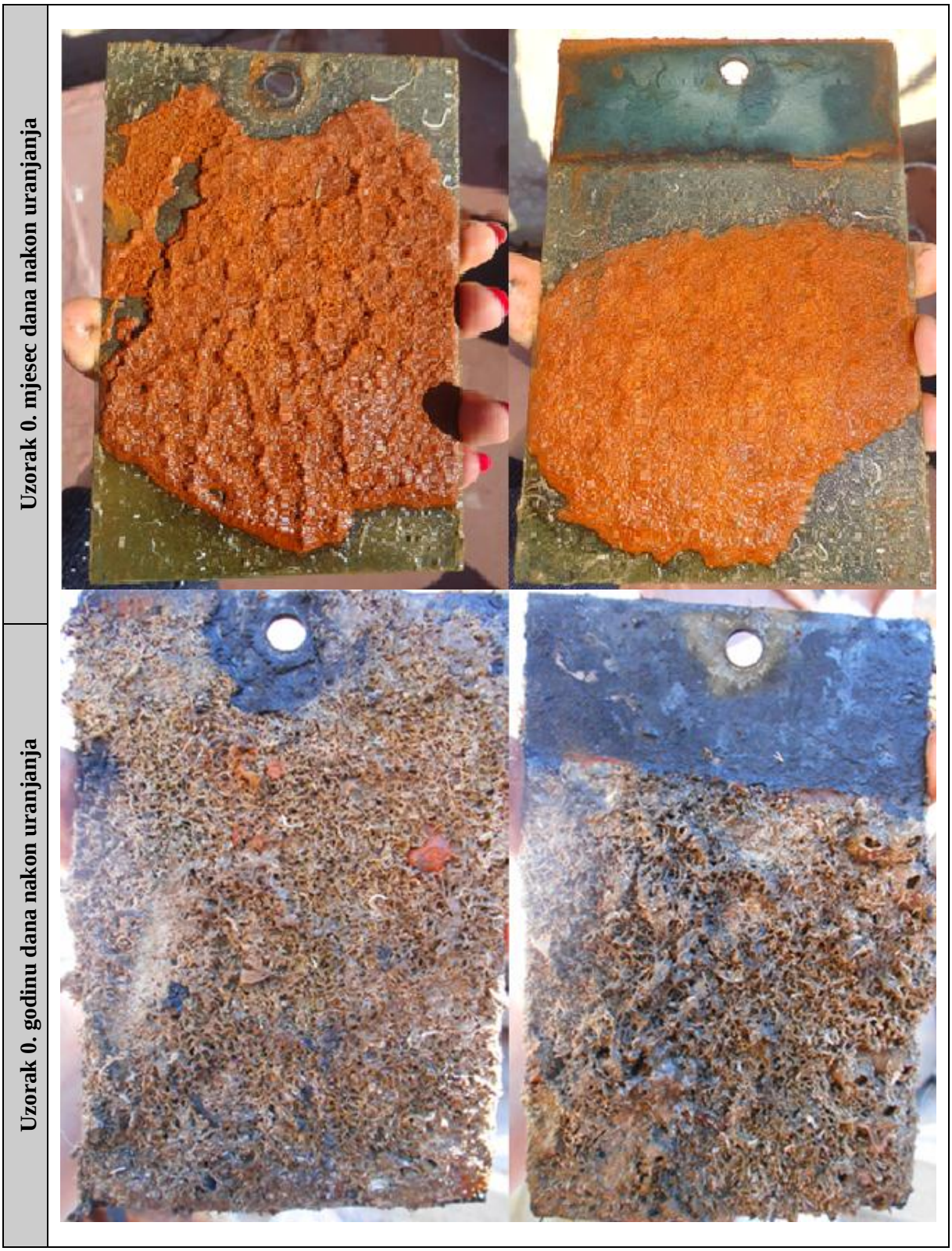
Slika 44. Uzorci 2.4. (izložen suncu) i 2.5. (u hladu) zaštićeni Premazom AV 2, godinu dana nakon uranjanja u more

	Strana sa protuobraštajućim Premazom AV 3	**Strana bez protuobraštajućeg premazom**
Uzorak 3.4.		
Uzorak 3.5.		

Slika 45. Uzorci 3.4. (izložen suncu) i 3.5. (u hladu) zaštićeni Premazom AV 3, godinu dana nakon uranjanja u more

	Strana sa protuobraštajućim Premazom AV 4	Strana bez protuobraštajućeg premazom
Uzorak 4.4.		
Uzorak 4.5.		

Slika 46. Uzorci 4.5. (izložen suncu) i 4.4. (u hladu) zaštićeni Premazom AV 4, godinu dana nakon uranjanja u more



Slika 47. Nezaštićeni uzorak 0. mjesec i godinu dana nakon uranjanja

Na slikama 48, 49, 50, 51 i 52 dijagramima je dan prikaz porasta mase. Izmjerena je masa pločica prije uranjanja i bilježen prirast mase tokom godine dana. Pošto je obraštaj na strani zaštićenoj antivegetativnim premazim mali, dobivena masa se računala na način da je izmjeren prirast mase kompletnog uzorka uslijed obraštaja. Potom se u Laboratoriju za zaštitu materijala obraštaj sa antivegetativne strane pažljivo skinuo te izvagao.

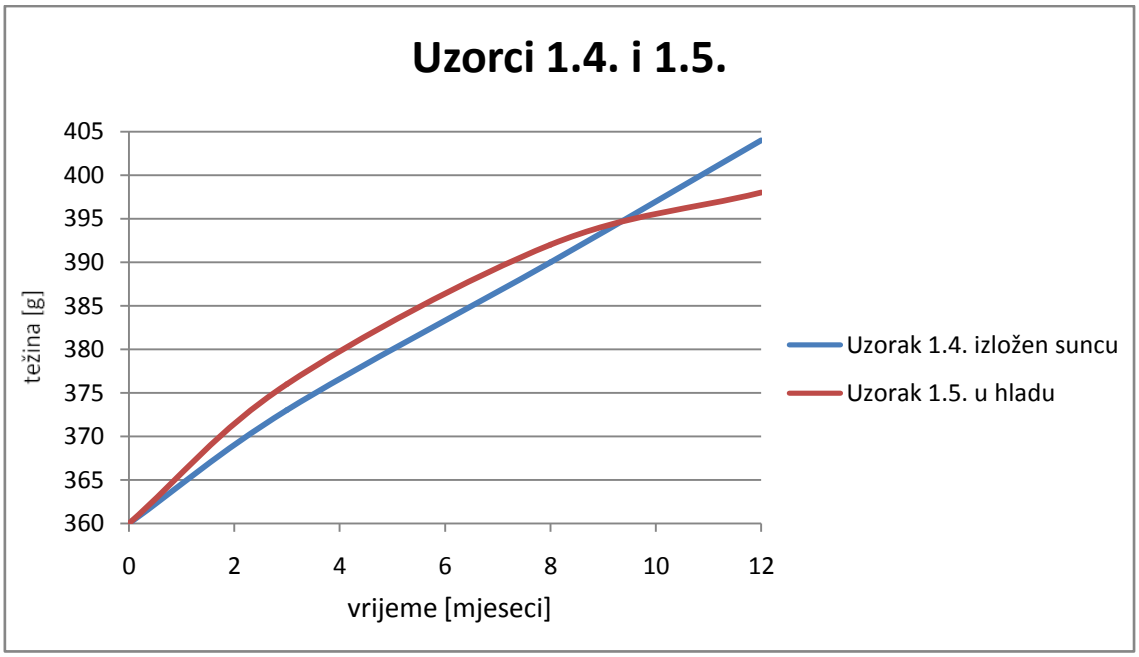
U tablici 11 je dan prikaz izmjerene mase obraštaja prije uranjanja, nakon četiri, devet i dvanaest mjeseci.

Tablica 11. Masa obraštaja

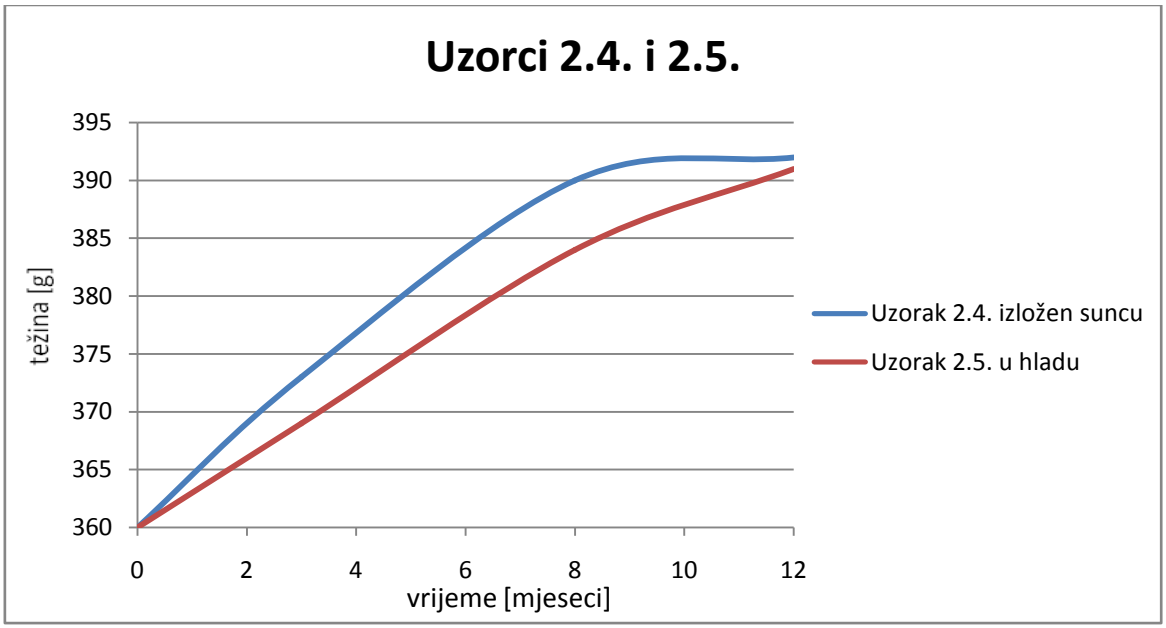
Prije uranjanja				9.1.2015.			
Uzorak	Masa [g]	Uzorak	Masa [g]	Uzorak	Masa [g]	Uzorak	Masa [g]
1.4.	360	1.5.	360	1.4.	373	1.5.	376
2.4.	360	2.5.	360	2.4.	373	2.5.	369
3.4.	350	3.5.	350	3.4.	366	3.5.	367
4.5.	350	4.4.	350	4.5.	366	4.4.	369
0.	300			0.	372		

5.6.2015.				12.10.2015.			
Uzorak	Masa [g]	Uzorak	Masa [g]	Uzorak	Masa [g]	Uzorak	Masa [g]
1.4.	390	1.5.	392	1.4.	404	1.5.	398
2.4.	390	2.5.	384	2.4.	392	2.5.	391
3.4.	381	3.5.	382	3.4.	404	3.5.	386
4.5.	395	4.4.	382	4.5.	439	4.4.	389
0.	363			0.	391		

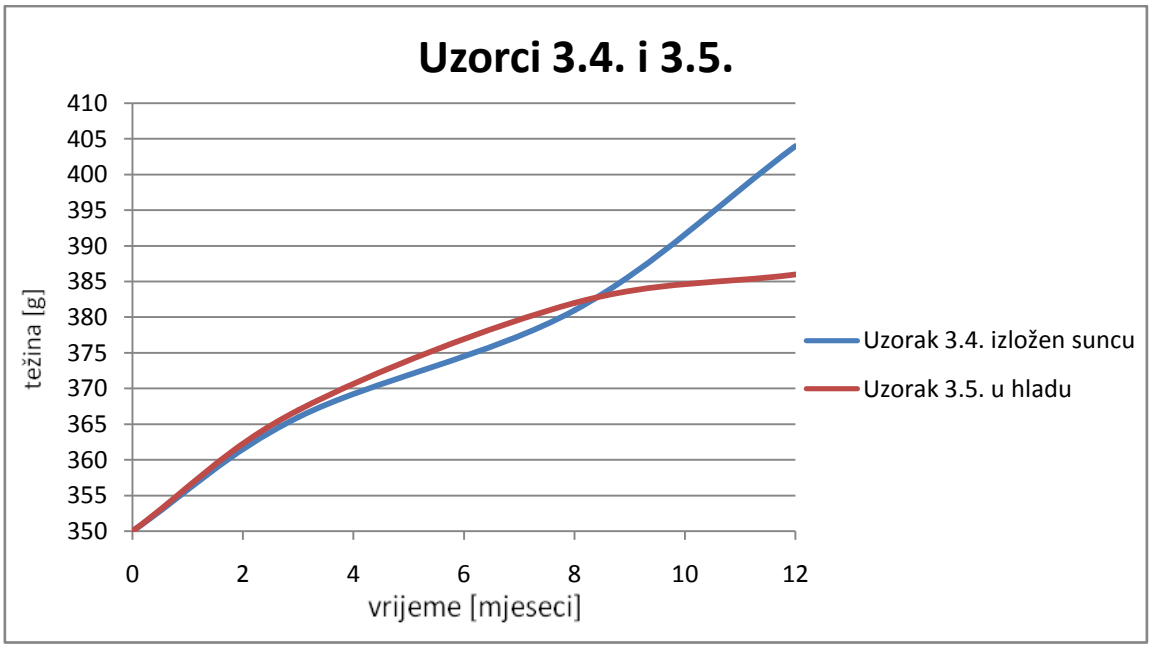
Iz praćenja prirasta mase kompletnog uzorka zaštićenog sustavom premaza dobiveno je da su uzorci 2.4. i 2.5. imali najmanji prirast mase i to uzorak 2.4. 32 g, a uzorak 2.5. 31 g. Uzorci 4.5. i 0. imaju najveći prirast mase i to uzorak 4.5. 89 g, a nezaštićeni uzorak 0. 91 g. Slike 48, 49, 50, 51 i 52 prikazuju dijagrame na način da je u istom dijagramu prikaz porasta mase uzoraka zaštićenih istim premaznim sustavom u hladu i na suncu. Uzorci 1.4., 2.4., 3.4., 4.5. i 0 su bili izloženi suncu, dok su uzorci 1.5., 2.5., 3.5. i 4.4. bili u hladu.



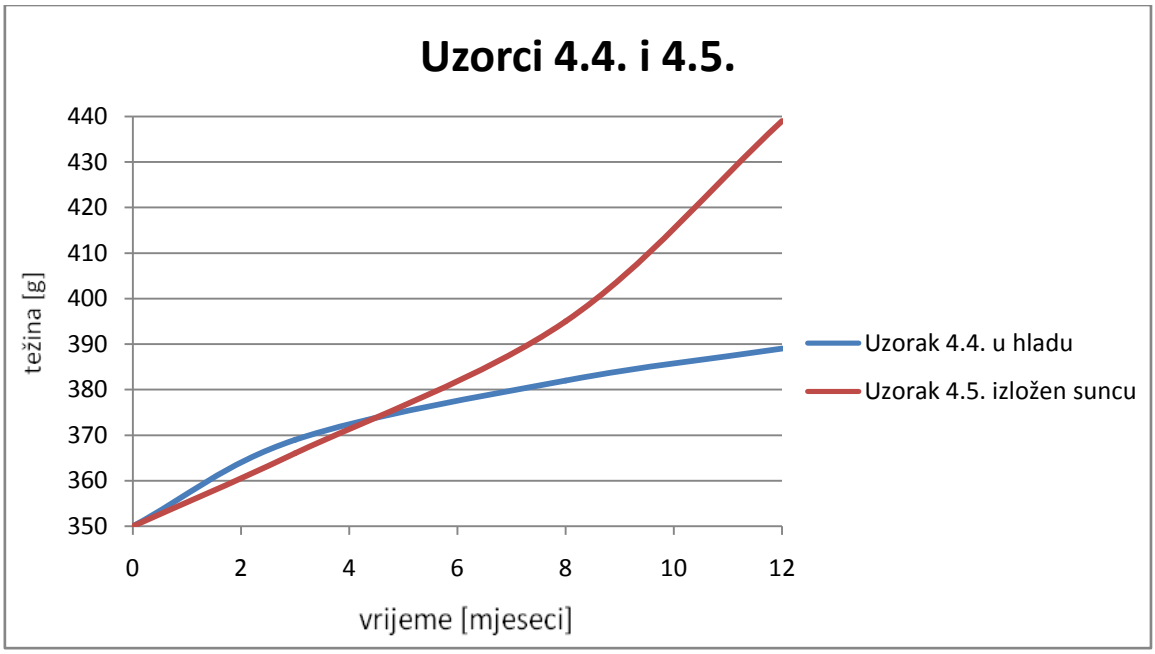
Slika 48. Prikaz porasta mase obraštaja u određenim periodima tokom godine dana na uzorcima 1.4. (izložen suncu) i 1.5. (u hladu)



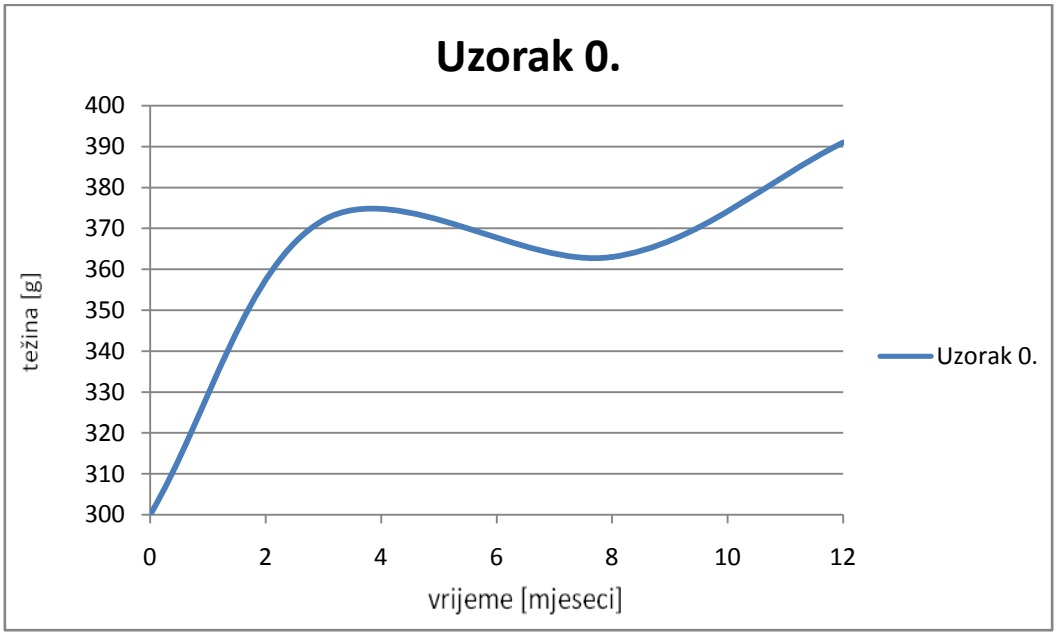
Slika 49. Prikaz porasta mase obraštaja u određenim periodima tokom godine dana na uzorcima 2.4. (izložen suncu) i 2.5. (u hladu)



Slika 50. Prikaz porasta mase obraštaja u određenim periodima tokom godine dana na uzorcima 3.4. (izložen suncu) i 3.5. (u hladu)



Slika 51. Prikaz porasta mase obraštaja u određenim periodima tokom godine dana na uzorcima 4.5. (izložen suncu) i 4.4. (u hladu)



Slika 52. Prikaz porasta mase obraštaja u određenim periodima tokom godine dana na uzorku 0. izloženog suncu

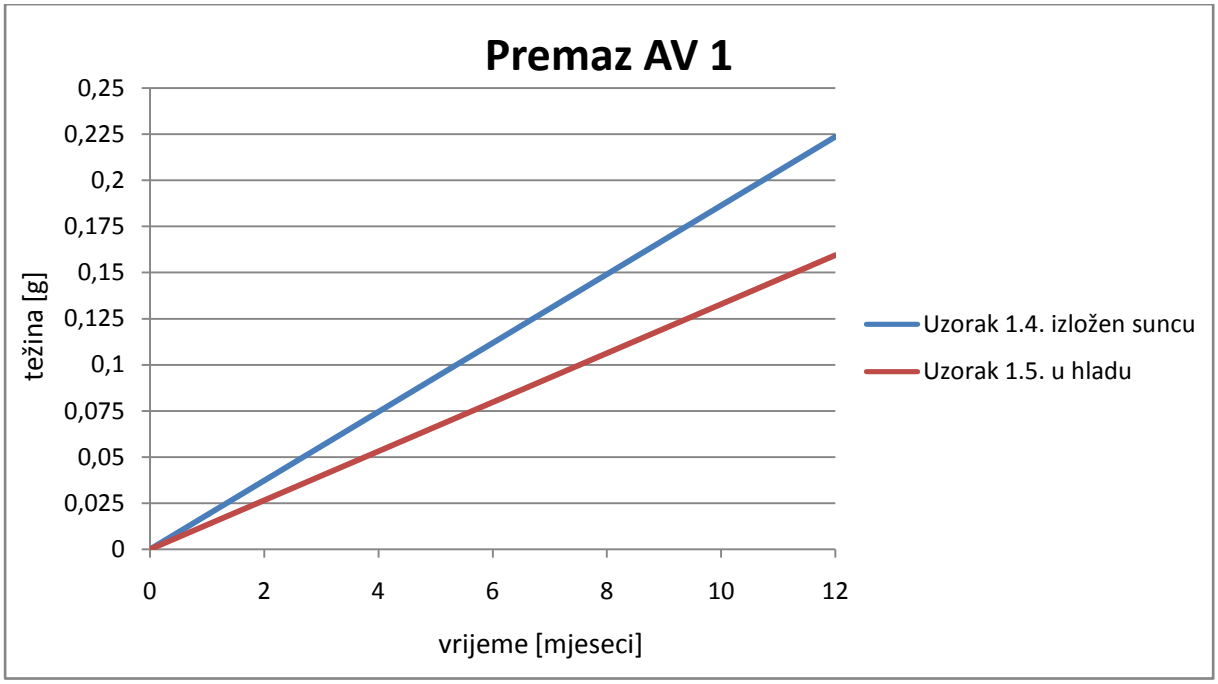
Masa na svim uzorcima je rasla što se i vidi u dijagramima. Također se vidi da je masa uzoraka koji su bili izloženi suncu imala veći prirast mase tokom cijele godine od uzoraka koji su bili u hladu. Na uzorku 0. se vidi povećanje mase u prvih četiri mjeseca nakon čega naredna četiri mjeseca masa opada, te sljedeća četiri mjeseca raste. Razlog tome može biti početak obraštaja i bubrenje materijala nakon čega korozijski produkti otpadaju zajedno s dijelom uništenog materijala. Uzorak u zadnja četiri mjeseca dobiva obraštaja više nego ijedan zaštićeni uzorak.

Prirast mase obraštaja na antivegetativno zaštičenoj strani prikazani su linearno, od trenutka bez obraštaja do obraštaja nastalog nakon godine dana na slikama 53, 54, 55 i 56. Također, dijagrami su dani usporedno između strane u hladu i strane sa suncem.

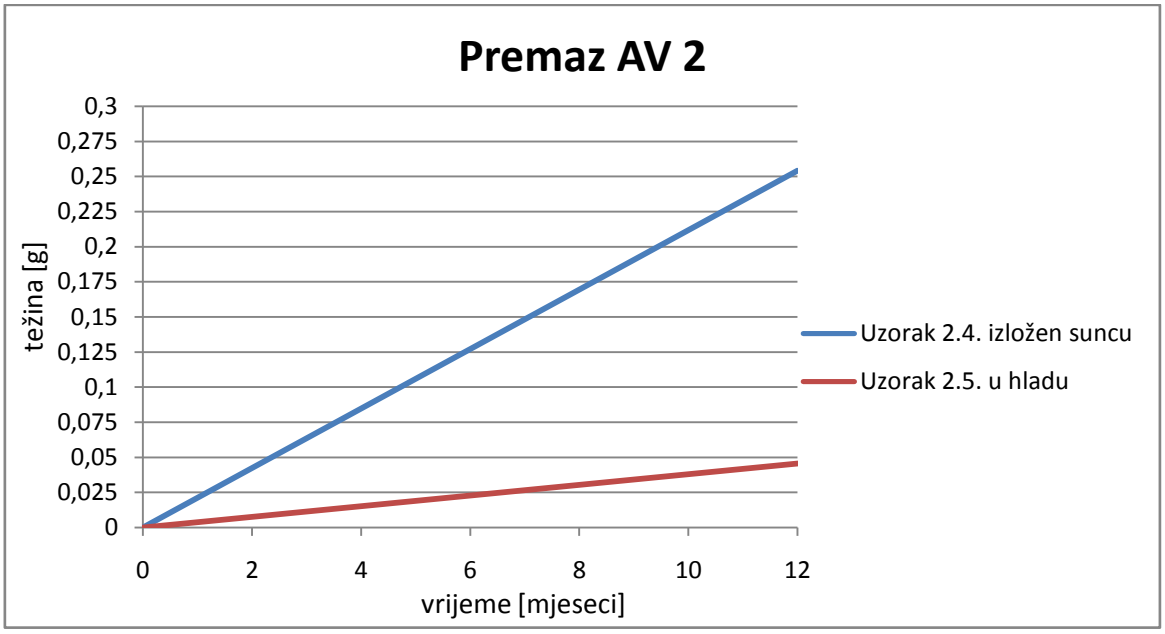
Tablica 12 prikazuje masu obraštaja koja je nastala tokom godine dana na antivegetativno zaštićenoj strani uzorka.

Tablica 12. Masa obraštaja na antivegetativno zaštićenoj strani uzorka

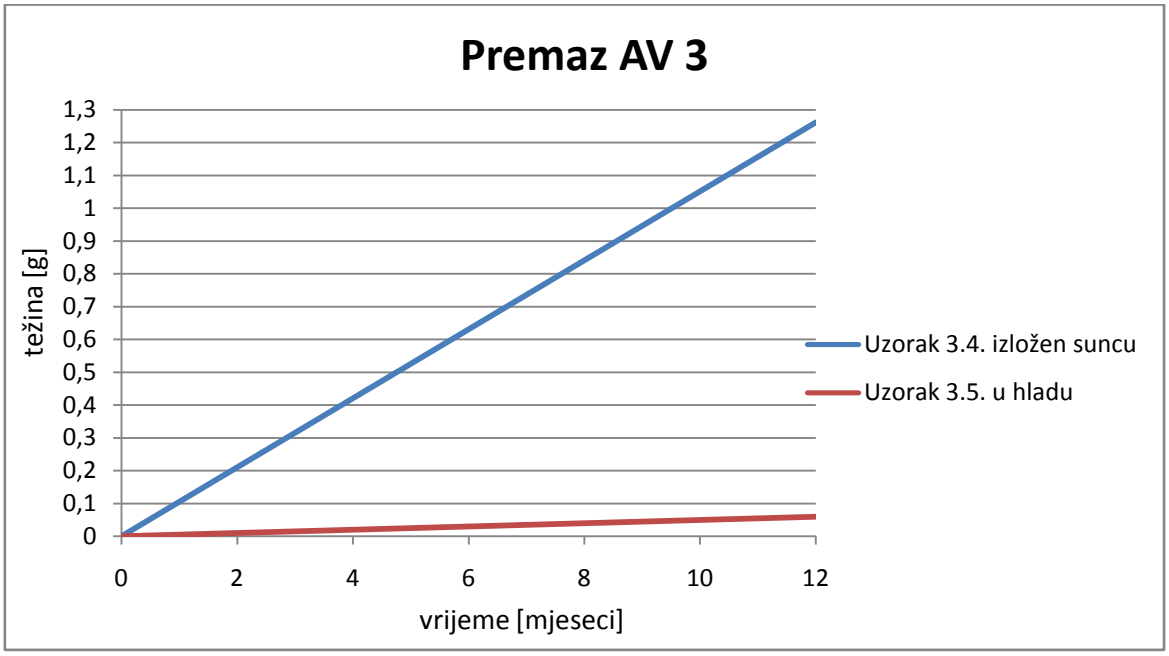
Uzorak, u hladu	Masa obraštaja [g]	Uzorak, izložen suncu	Masa obraštaja [g]
1.5.	0,1595	1.4.	0,2236
2.5.	0,0456	2.4.	0,2542
3.5.	0,0597	3.4.	1,2616
4.4.	0,8898	4.5.	6,5418



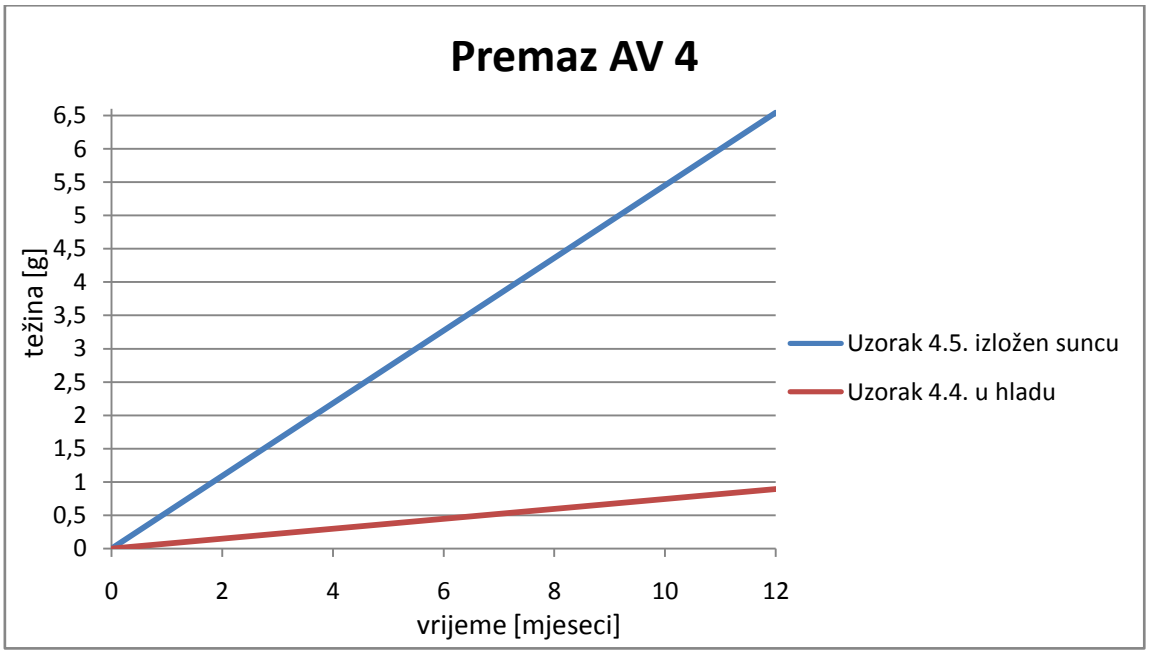
Slika 53. Prikaz porasta obraštaja na uzorcima uronjenim u more na godinu dana 1.4. i 1.5. zaštićenih Premazom AV 1



Slika 54. Prikaz porasta obraštaja na uzorcima uronjenim u more na godinu dana 2.4. i 2.5. zaštićenih Premazom AV 2



Slika 55. Prikaz porasta obraštaja na uzorcima uronjenim u more na godinu dana 3.4. i 3.5. zaštićenih Premazom AV 3



Slika 56. Prikaz porasta obraštaja na uzorcima uronjenim u more na godinu dana 4.4. i 4.5. zaštićenih Premazom AV 4

Masa na svim uzorcima je rasla što se i vidi na dijagramima i u tablici 12. Najmanji prirast mase je imao uzorak 2.5. koji je zaštićen Premazom AV 1 i iznosi 0,0456 g. Najveći prirast mase je imao uzorak 4.5. koji je zaštićen Premazom AV 4 i iznosi 6,5418 g. Prema terenskom ispitivanju u trajanju od godinu dana najbolju ocjenu za premaz protiv obraštanja je dobio Premaz AV 2, a najgoru Premaz AV 4.

Iz svih prikazanih dijagrama i tablice prirasta mase obraštaja na antivegetativno zaštićenoj strani može se zaključiti kako faktor sunca ima velik utjecaj u obraštanju. To je i bilo za očekivati pošto je poznato kako brodovi koji plove tropskim morima obraštaju brže i više. Odabir pravilnog antivegetativnog premaza za brod prethodi brojnim uvjetima kako bi se mogao odabrati premaz koji će davati zadovoljavajuće rezultate.

10.2. Laboratorijska ispitivanja

Laboratorijskim istraživanjima se omogućava uvid u korozijsko ponašanje premaza u morskom okolišu. To su ubrzana ispitivanja koja se provode kada terenska nisu moguća. Laboratorijska ispitivanja se najčešće provode kontinuiranim izlaganjem uzoraka mediju određenog sustava pri konstantnoj temperaturi [3].

Usporedbom rezultata provedenih ispitivanja dobiti će se uvid u ponašanje premaza u laboratorijskim i realnim uvjetima kada je u pitanju zaštita od korozije u morskom okolišu. Priprema svih uzoraka korištenih u eksperimentalnom radu odrađena je u brodogradilištu „Brodotrogir“.

Laboratorijska ispitivanja koja su provedena u svrhu diplomskog rada:

- Ispitivanje debljine premaza – HRN EN ISO 2808
- Katodno odvajanje – ASTM G8 - 96
- Ispitivanje u slanoj komori – HRN EN ISO 9227
- Ispitivanje prionjivost
    - Pull-off metodom - HRN EN ISO 4624
- Analiza skenirajućim elektronskim mikroskopom

10.2.1. Ispitivanje debljine premaza – HRN EN ISO 2808

Prije svakog ispitivanja premaza potrebno je izmjeriti njihovu debljinu (slika 57). Mjerenje je provedeno uređajem Elcometer 456/4 sukladno normi EN ISO 2808. Uređaj pohranjuje izmjerene podatke i spajanjem na računalo dobivamo podatke o rezultatima. Izvršeno je po deset mjerenja za svaki uzorak i u tablici 13 je dana minimalna, maksimalna i srednja vrijednost debljine.



Slika 57. Mjerenje debljine

Debljina se dobila iz srednje vrijednosti deset mjernih točaka (slika 58).



Slika 58. Mjerne točke

U tablici 13 je dan prikaz maksimalne, minimalne i srednje vrijednosti debljine premaza za pojedini uzorak.

Tablica 13. Debljine premaza

Uzorak	Maksimalna vrijednost [μm]	Minimalna vrijednost [μm]	Srednja vrijednost [μm]
1.1.	369	266	320,2
1.2.	445	333	392,6
1.3.	478	315	408,29
2.1.	550	449	493,6
2.2.	437	347	401,9
2.3.	433	358	402,3
3.1.	455	339	407,9
3.2.	699	443	577,9
3.3.	578	349	477,2
4.1.	362	294	323
4.2.	470	406	447,7
4.3.	522	388	473,5

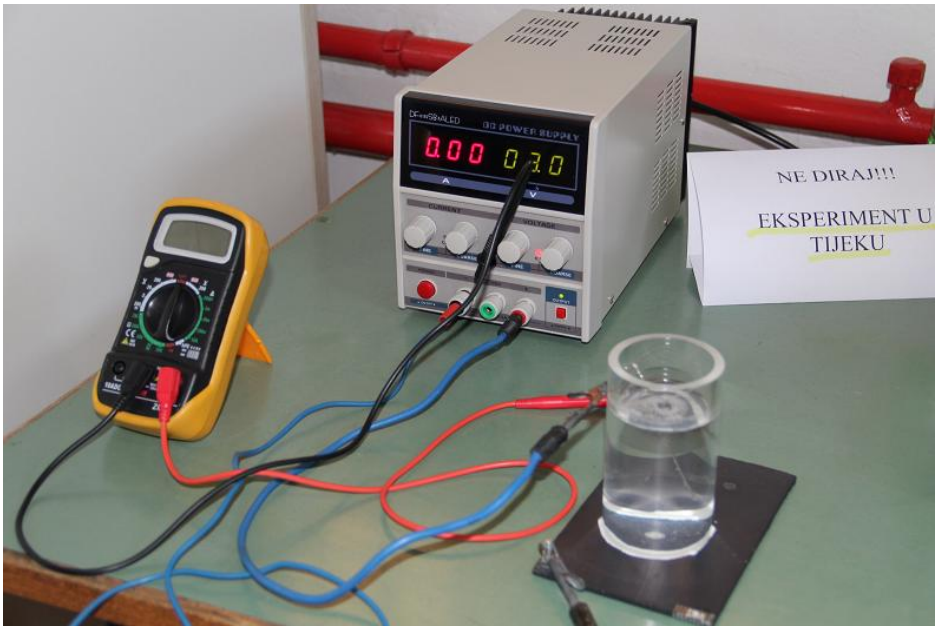
Rezultati mjerenja su pokazali varijacije u srednjoj debljini premaza od 320 μm do 577,9 μm. Razlog tome može biti nanošenje premaza kistom gdje je teško ostavariti jednaku debljinu premaznog sloja.

10.2.2. Katodno odvajanje – ASTM G8 - 96

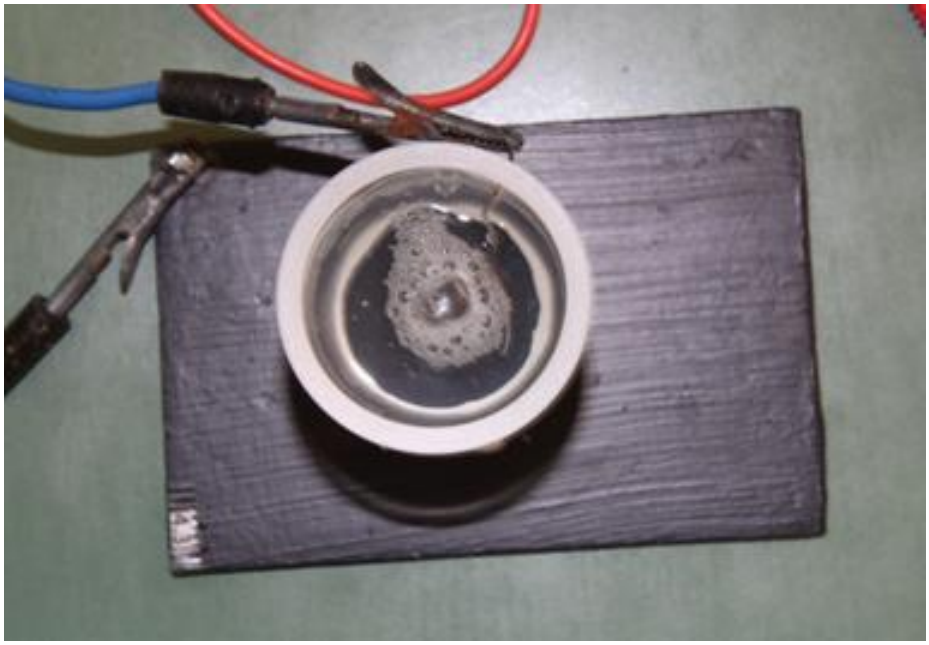
Uzorci 1.1., 2.3., 3.2., 4.3. su ispitani na katodno odvajanje u trajanju od 10 dana, odnosno 240 sati.

Prije nego se test katodnog odvajanja provede potrebno je uzorak pripremiti. To se vrši na način da se vizualno odabere područje na pločici koje ima najmanje nedostataka. Na sredini ispitnog područja napravi se namjerno oštećenje promjera 6 mm. Na tom dijelu se zaljepi ispitna ćelija i čeka se 24 sata da se inertno ljepilo osuši. Nakon toga u njega se ulijeva 3 % otopina NaCl volumena 150 ml što popuni ispitnu ćeliju do razine malo ispod vrha.

Radnu elektrodu predstavlja ispitivani metal, pomoćnu elektrodu platinska žica, a referentna elektroda ne sudjeluje u strujnom krugu već se pomoću nje mjeri potencijal radne elektrode (slika 59). Spajanjem u strujni krug dolazi do stvaranja vodikovih mjehurića (slika 60). Ovim testom su se simulirali uvjeti katodne zaštite koji može uzrokovati podizanje premaza [37].

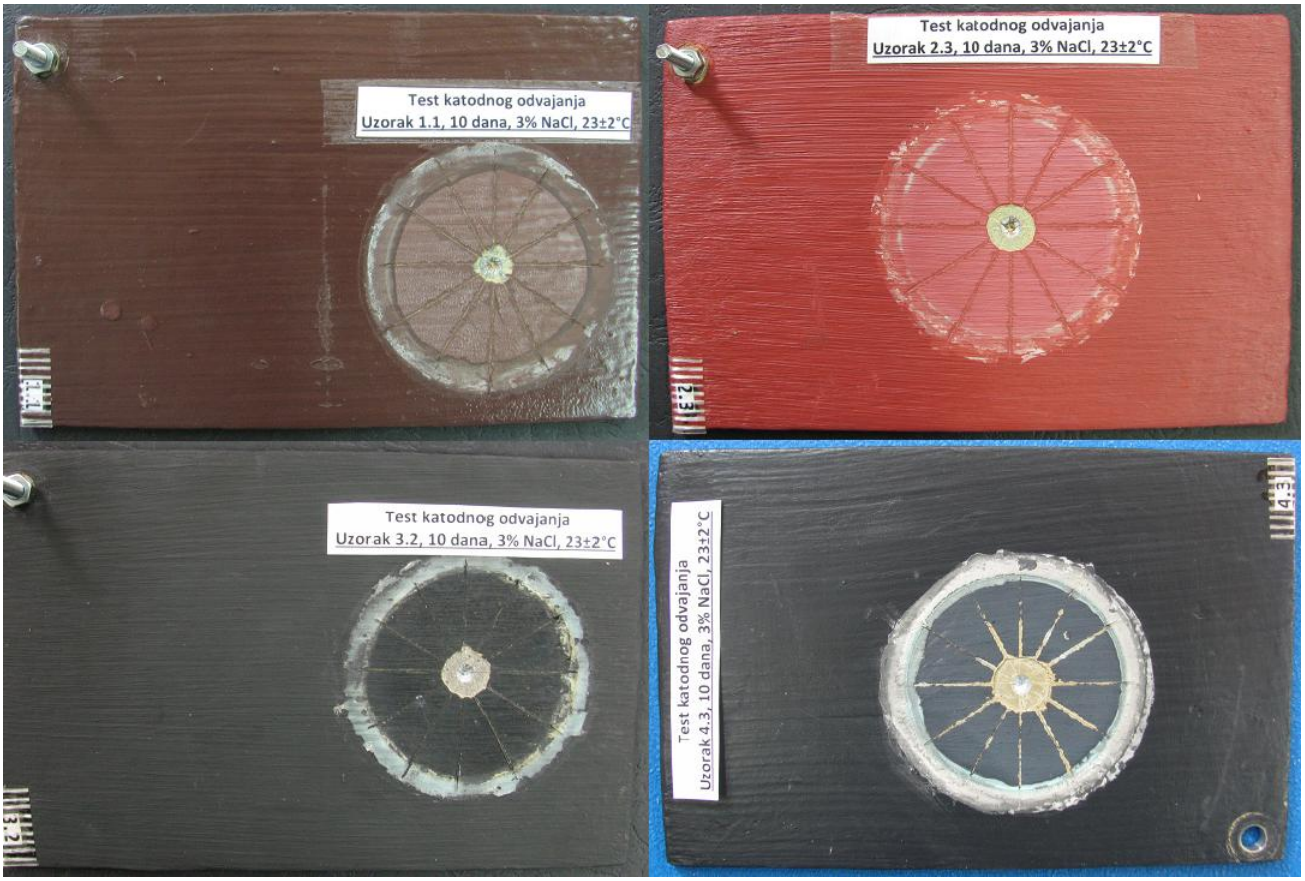


Slika 59. Ispitni uzorak u toku eksperimenta



Slika 60. Otpuštanje vodika

Nakon što je test katodnog odvajanja na uzorcima završen, ispitna ćelija se skida s njih i ljepilo se odstrani. Uzorak se pobriše i pusti na sušenje. Kada je osušen označe se i zarežu djelovi kružnog presjeka na dijelove po 30°. Skalpelom se premaz podiže od centra i vizualno prati da li dolazi do gubitka prionjivosti od podloge (gubitak adhezije) ili pucanje premaza u sloju (gubitak adhezije) (slika 61).



Slika 61. Zarezani djelovi kružnog presjeka pod kutem 30° i odvojeni centralni dio od podloge

Sustav premaza na uzorcima 1.1., 2.3. i 4.3. se nije odvojio, znači da su uzorci prošli test katodnog odvajanja, odnosno nije došlo do gubitka adhezije već do gubitka kohezije (pucanje u sloju). Sustav premaza na uzorku 3.2. podižući premaz od centra se cijeli odvojio i nije zadovoljio na testu katodnog odvajanja, odnosno došlo je do gubitka prionjivosti od podloge (gubitak adhezije).

10.2.3. Ispitivanje u slanoj komori – HRN EN ISO 9227

Slana komora (slika 62) simulira uvjete morske atmosfere i često se primjenjuje u ispitivanju postojanosti zaštitnih premaza. Ova vrsta ispitivanja se provode u skladu s normom HRN EN ISO 9227. Pri ispitivanju premaza važna je vizualna kontrola premaza, jer uočeni nedostatci upozoravaju na pogreške u tehnologiji i na mogućnost njihova ispravljanja [3].



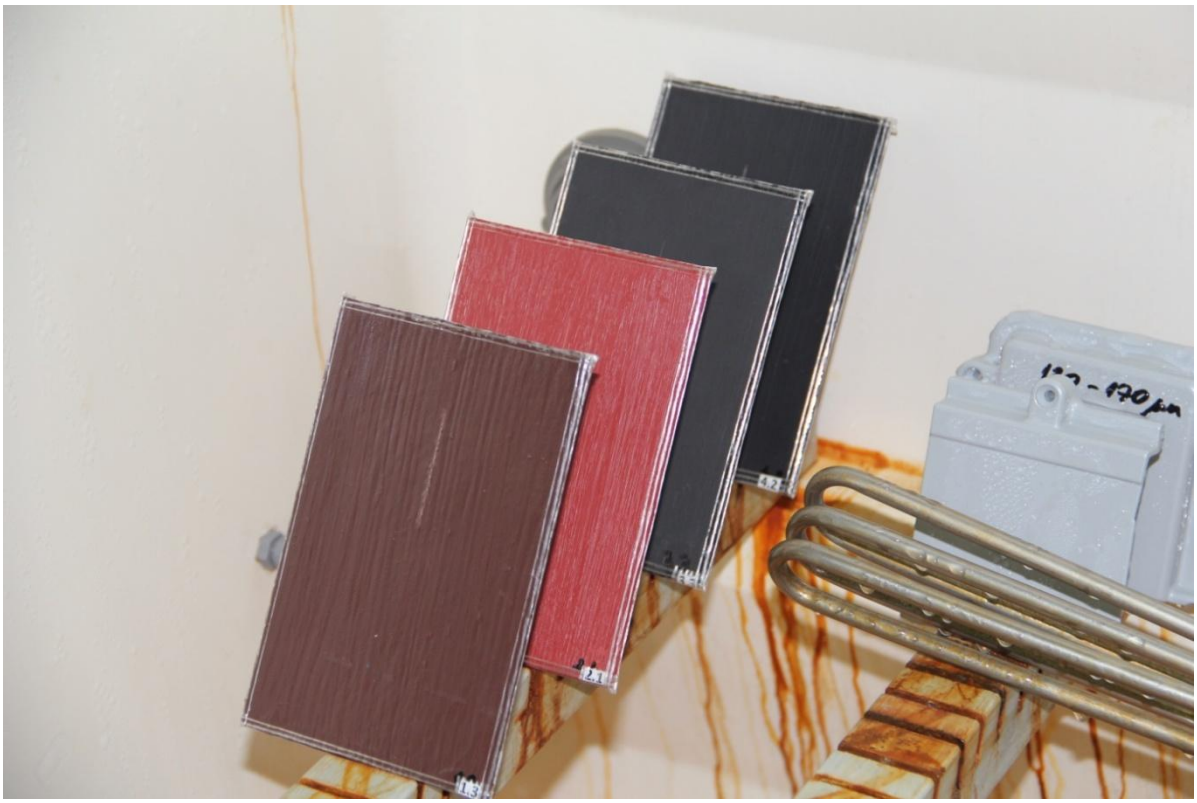
Slika 62. Slana komora, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB

Tablica 14 prikazuje uvjete ispitivanja u slanoj komori.

Tablica 14. Uvjeti ispitivanja u slanoj komori

Parametri ispitivanja	Norma HRN EN ISO 9227
Trajanje ispitivanja [h]	20 dana
Temperatura ispitnog prostora [°C]	35±2
Temperatura ovlaživača komprimiranog zraka [°C]	45-50
Tlak komprimiranog zraka [bar]	0,7-1,4
Otopina	NaCl
Koncentracija NaCl otopine [%]	5
Količina sakupljenog kondentata [ml/80cm^2/h]	1,5±0,5
pH-vrijednost kondenzata pri 25±2 °C	6,5-7,2
Elektroprovodljivost destilirane vode [µS/cm] pri 25±2 °C	max. 20

Uzorci 1.3, 2.1, 3.3. i 4.2. (slika 63) ispitivani su u slanoj komori. Ispitivanje je započeto 14.10.2015. i trajalo je 20 dana, odnosno 480 sati i uzorci su izvađeni 2.11.2015. godine.



Slika 63. Uzorci u slanoj komori

Nakon 480 sati uzorci su izvađeni iz slane komore (slika 64) i vizualno su ocjenjivani ISO stanardima ISO 4628 – 2, ISO 4628 – 3 i ISO 4628 – 4.



Slika 64. Uzorci nakon 480 sati provedenih u slanoj komori

Tablica 15. Ocjene Premaza AV 1, AV2, AV 3 i AV 4 prema ISO 4628 – 2, ISO 4628 – 3 i ISO 4628 – 4 normama.

Antivegetativni premaz	ISO 4628 – 2 Mjehuranje	ISO 4628 – 3 Hrđanje	ISO – 4628 – 4 Pucanje
Premaz AV 1 (uzorak 1.3.)	/	Ri0 (nema vidljivih korozijskih produkata)	Pucanje u jednom smjeru, ocjena 4
Premaz AV 2 (uzorak 2.1.)	/	Ri0 (nema vidljivih korozijskih produkata)	Pucanje bez određenog smjera, ocjena 4
Premaz AV 3 (uzorak 3.3.)	/	Ri0 (nema vidljivih korozijskih produkata)	Nema pukotina
Premaz AV 4 (uzorak 4.2.)	/	Ri0 (primjećno usko područje lokalne korozije, nedovoljno veliko za ocjenu Ri1)	Pucanje bez određenog smjera, ocjena 4

ISO 4628 – 2 je norma s kojom se vizualno prati i ocjenjuje pojava mjehura na uzorcima. Na uzorcima nije primjećena vidljiva promjena.

ISO 4628 – 3 je vizualna norma koja ocjenjuje stupanj korozije u šest skupina ovisno o tome koliko je korozija napredovala na uzorku.

ISO 4628 – 4 je vizualna norma. Opisuje stupanj puknuća premaza uspoređujući sa standardima danim fotografijama. Ocjene su dane ovisno o smjeru i količini puktoina od 1 do 5.

10.2.4. Ispitivanje prionjivosti Pull - off metodom - HRN EN ISO 4624

Uzorci korišteni u terenskim i laboratorijskim ispitivanjima na kraju su bili ispitani testom vlačne čvrstoće premaza odnosno prionjivosti premaza, Pull – off metodom.

Uređaj korišten za mjerenje je Elcometer 108 Hidraulični test adhezije. Koristi se za mjerenje adhezije između premaza i podloge preko digitalnog mjerača tlaka. Operativni raspon mu je između 0 i 25 MPa.

Metoda zahtjeva pripremu uzoraka na način da se mjesto na kojem će biti provedeno ispitivanje pobrusi i otpraši. Potom se ispitni valjci s šupljinom u sredini po cijeloj dužini valjka zalijepe kontaktnim ljepilom i puste jedan dan se osuši (slika 65). Nakon toga se svrdlom u šupljinu na metalnom dijelu očisti višak ljepila. Nakon toga se uređaj Elcometer 108 pričvrsti za valjak. Preko ručice na vrhu uređaja, trn uređaja potiskujemo o premaz i odvajamo ispitni valjak. Kad se valjak odvoji od premaza sa digitalnog mjerača se očita tlak (vlačna čvrstoća) koji je bio potreban za odvajanje i ekvivalent je adheziji premaza za površinu (slika 66).



Slika 65. Nanošenje ljepila na ispitni valjak



Slika 66. Postupak mjerenja adhezije premaza uređajem Elcometer 108

Uzorci 1.1., 2.3., 3.2. i 4.3. na kojima je provedeno ispitivanje katodnog odvajanja testirani su i na vlačnu čvrstoću. Slika 67 prikazuje Pull – off test uzoraka na kojima je proveden test katodnog odvajanja i rezultati prionjivosti.

Nakon obavljenog Pull – off ispitivanja vizualno se provjeravaju metalni valjci. Na valjcima nakon odvajanja je ostao dio premaza i na temelju količine odvojenog premaza možemo zaključiti kakva mu je kvaliteta.

Kod ispitanih uzoraka utvrđen je gubitak kohezije odnosno pucanje u sloju, a ne gubitak adhezije odnosno gubitak prionjivosti.

	Pull – off nakon ispitivanja na katodno odvajanje		Pull – off nakon ispitivanja na katodno odvajanje
Uzorak 1.1.		Uzorak 2.3.	
	Prionjivost: 2,72 MPa		Prionjivost: 1,78 MPa
Uzorak 3.2.		Uzorak 4.3.	
	Prionjivost: 3,05 MPa		Prionjivost: 3,64 MPa

Slika 67. Pull – off test uzoraka na kojima je proveden test katodnog odvajanja

Uzorci 1.3., 2.1., 3.3. i 4.2. koji su ispitani u slanoj komori testirani su pull – off metodom (slika 68). Na uzorku 3.3. vidljiva je usko lokalizirana korozija po urezu zbog čega je na tom mjestu također proveden Pull – off test.

Uzorci koji su bili uronjeni u more na godinu dana testirani su i pull – off metodom. Uzorci 1.4., 2.4., 3.4., 4.5. su bili izloženi suncu (slika 69), a uzorci 1.5., 2.5., 3.5., 4.4. (slika 70) su bili u hladu u toku terenskog ispitivanja.

Nakon obavljenog Pull – off ispitivanja vizualno se provjeravaju metalni valjci. Na valjcima nakon odvajanja je ostao dio premaza i na temelju količine odvojenog premaza možemo zaključiti kakva mu je kvaliteta.

Kod ispitanih uzoraka utvrđen je gubitak kohezije odnosno pucanje u sloju, a ne gubitak adhezije odnosno gubitak prionjivosti.

Na uzorku 3.3. Pull - off test se napravio i po urezu kako bi se moglo ustanoviti dali se korozija raširila ispod premaza. Nakon obavljenog testa može se zaključiti kako se korozija nije raširila.

Pregledom svih rezultata može se zaključiti kako najlošiju prionjivost imaju uzorci koji su proveli godinu dana u moru. Uzorak 1.5. ima prionjivost u iznosu od 0,51 MPa.

Najbolja prionjivost je utvrđena kod uzorka 4.2. koji je bio ispitan u slanoj komori i iznosi 4,11 MPa.

	Pull – off nakon ispitivanja u slanoj komori		Pull – off nakon ispitivanja u slanoj komori
Uzorak 1.3.		Uzorak 2.1.	
	Prionjivost: 1,59 MPa		Prionjivost: 2,16 MPa
Uzorak 3.3.		Uzorak 4.2.	
	Prionjivost: 2,95 MPa		Prionjivost: 4,11 MPa

Slika 68. Pull – off test uzoraka na kojima je proveden test slane komore

	Pull – off na uzorcima uronjenih na godinu dana		Pull – off na uzorcima uronjenih na godinu dana
Uzorak 1.4. – izložen suncu		Uzorak 2.4. – izložen suncu	
	Prionjivost: 1,46 MPa		Prionjivost: 1,26 MPa
Uzorak 3.4. – izložen suncu		Uzorak 4.5. – izložen suncu	
	Prionjivost: 1,2 MPa		Prionjivost: 1,7 MPa

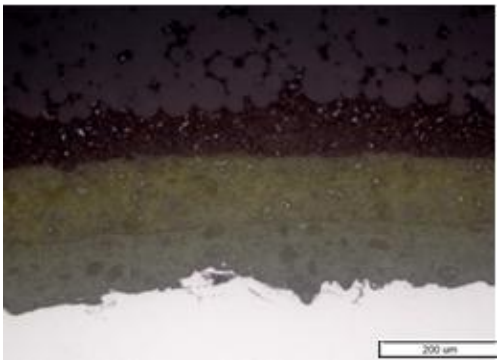
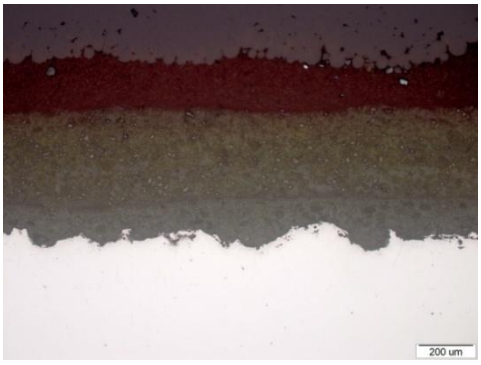
Slika 69. Pull – off test uzoraka 1.4., 2.4., 3.4., 4.5. uronjenih u more na godinu dana

	Pull – off na uzorcima uronjenih na godinu dana		Pull – off na uzorcima uronjenih na godinu dana
Uzorak 1.5. – u hladu		Uzorak 2.5. – u hladu	
	Prionjivost: 0,51MPa		Prionjivost: 1,44 MPa
Uzorak 3.5. – u hladu		Uzorak 4.4. – u hladu	
	Prionjivost: 2,12 MPa		Prionjivost: 1,31 MPa

Slika 70. Pull – off test uzoraka 1.5., 2.5., 3.5., 4.4. uronjenih u more na godinu dana

10.2.5. Analiza skenirajućim elektronskim mikroskopom

Ispitivanja na skenirajućem elektronskom mikroskopu su provedena kako si se detaljno analizirala struktura anitvegetativnog premaza i sastav biocida u sloju. Prije analize skenirajućim elektronskim mikroskopom bilo je potrebno odrezati malene komade zaštićenih uzoraka. Njih je potom trebalo ispolirati te učvrstiti u polimernu masu. Tako pripremljen uzorak se promatrao mikroskopom modela Olympus GX51. Presjek uzoraka se snimio pri povećanju od 200 puta. Sivo područje na slikama predstavlja čelik, prvi sloj je antikorozivni premaz, drugi sloj je međupremaz, a treći protuobraštajući premazi redom AV 1, AV 2, AV 3 i AV 4. Slika 71 prikazuje mikroskopski povećan presjek uzorka zaštićenog sustavom premaza.

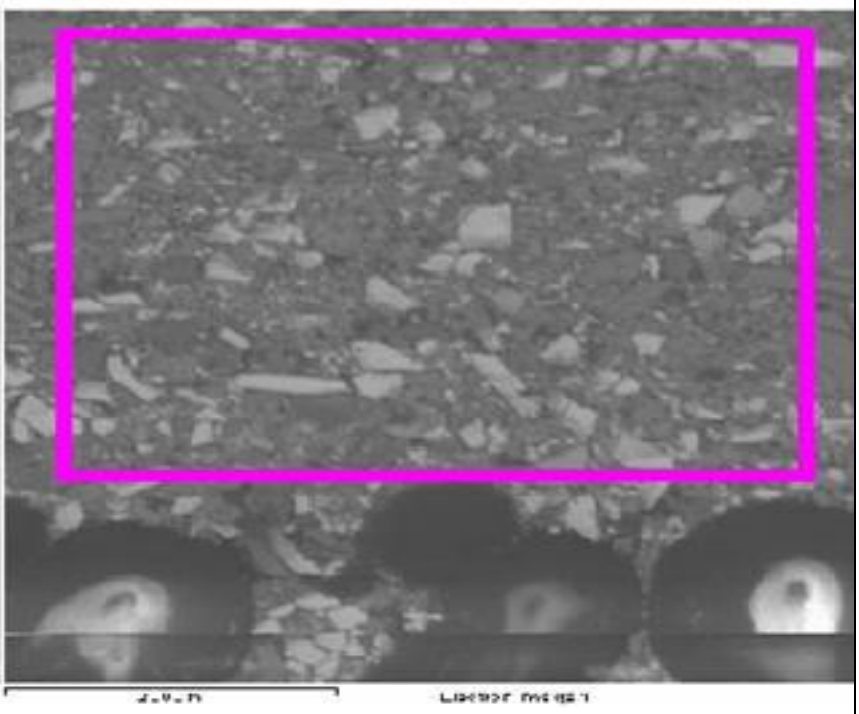
	Premaz AV 1 promatran na mikroskopu		Premaz AV 2 promatran na mikroskopu
Uzorak 1.		Uzorak 2.	
	Premaz AV 3 promatran na mikroskopu		Premaz AV 4 promatran na mikroskopu
Uzorak 3.		Uzorak 4.	

Slika 71. Presjek sustava zaštite uvećan 200 puta mikroskopom Olympus GX51

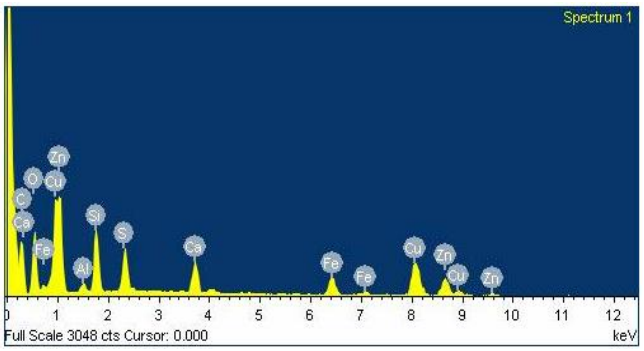
U Laboratoriju za materijalografiju Zavoda za metrijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje, provedena je analiza presjeka premaza skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) uz EDX analizu protuobraštajućih premaza (Energy Dispersive X-Ray) na elektronskom mikroskopu Tescan. Slike 72., 73., 74. i 75. prikazuju analizu protuobraštajućih premaza AV 1, AV 2, AV 3 i AV 4.

Analiza protuobraštajućeg Premaza AV 1

Uvećano područje analize



Dijagramni prikaz mikrokemijskog sastava analiziranog područja



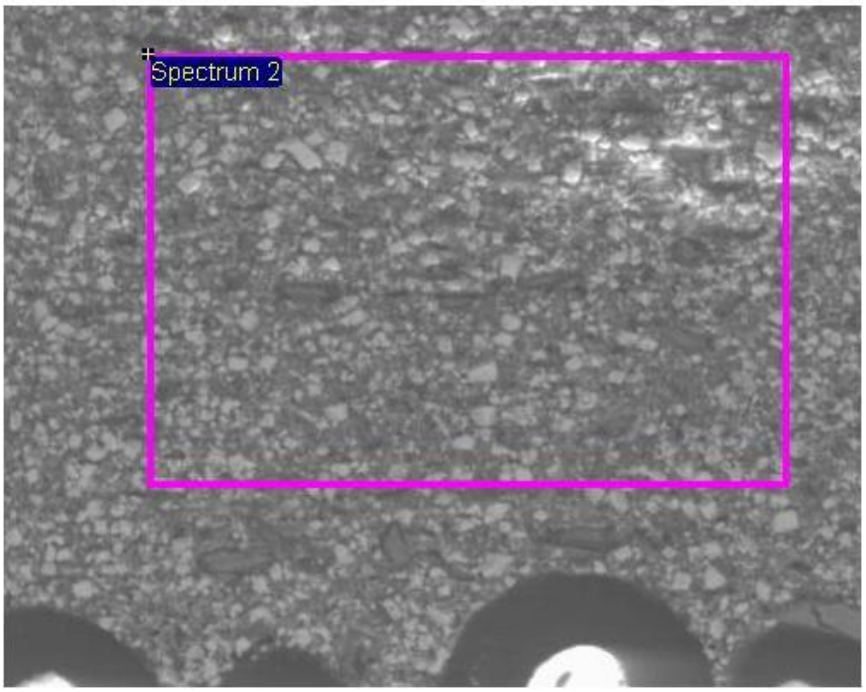
Tablični prikaz mikrokemijskog sastava analiziranog područja

Element	Maseni udio [%]
C	30,73
O	23,39
Al	0,74
Si	5,01
S	3,64
Ca	3,32
Fe	4,62
Cu	16,64
Zn	11,90

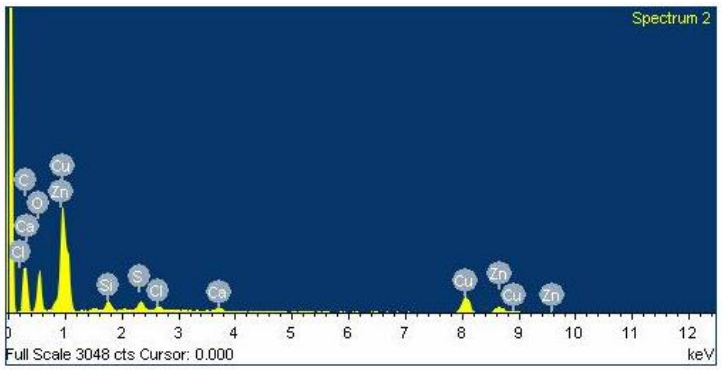
Slika 72. Analize protuobraštajućeg premaza AV 1

Analiza protuobraštajućeg Premaza AV 2

Uvećano područje analize



Dijagramni prikaz mikrokemijskog sastava analiziranog područja



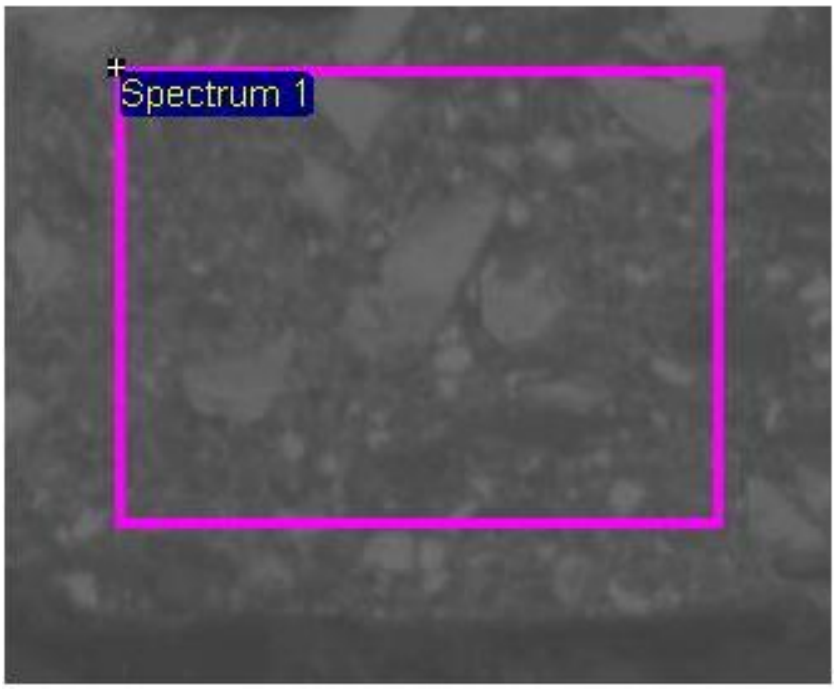
Tablični prikaz mikrokemijskog sastava analiziranog područja

Element	Maseni udio [%]
C	43,28
O	28,13
Cl	0,61
Si	1,38
S	1,37
Ca	0,65
Cu	16,69
Zn	7,89

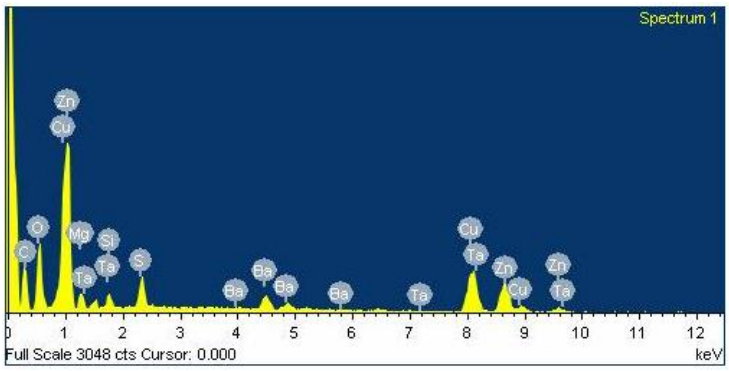
Slika 73. Analize protuobraštajućeg premaza AV 2

Analiza protuobraštajućeg Premaza AV 3

Uvećano područje analize



Dijagramni prikaz mikrokemijskog sastava analiziranog područja



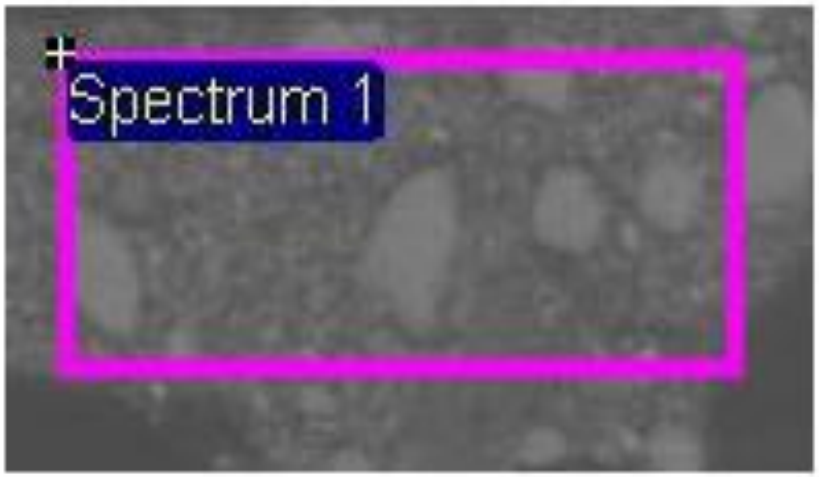
Tablični prikaz mikrokemijskog sastava analiziranog područja

Element	Maseni udio [%]
C	32,62
O	19,74
Mg	2,17
Si	0,75
S	2,50
Cu	17,52
Zn	18,44
Ba	5,00
Ta	1,25

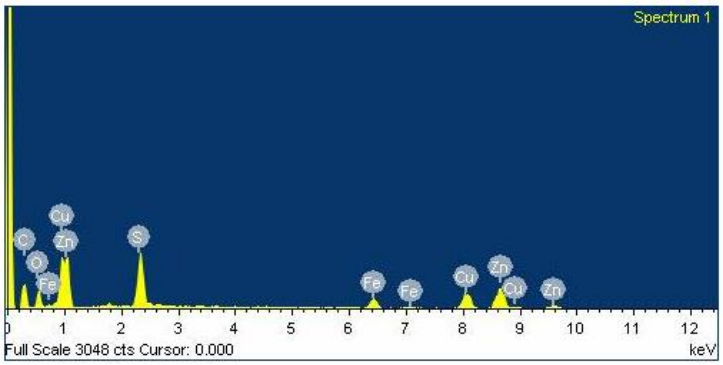
Slika 74. Analize protuobraštajućeg premaza AV 3

Analiza protuobraštajućeg Premaza AV 4

Uvećano područje analize



Dijagramni prikaz mikrokemijskog sastava analiziranog područja



Tablični prikaz mikrokemijskog sastava analiziranog područja

Element	Maseni udio [%]
C	35,84
O	11,92
S	8,53
Fe	4,19
Cu	14,38
Zn	25,15

Slika 75. Analize protuobraštajućeg premaza AV 4

Potom je provedena kemijska analiza udjela pojedinih elemenata u protuobraštajućim premazima uređajem Olympus Delta XRF Analyzer što je prikazano tablicom 16.

Tablica 16. Udio pojedinih elemenata u protuobraštajućim premazima dobiveni uređajem Olympus Delta XRF Analyzer

Element	Udio u uzorku 1.2. [%]	Udio u uzorku 2.2. [%]	Udio u uzorku 3.1. [%]	Udio u uzorku 4.1. [%]
Si	3,56	0,055	4,13	1,55
P	/	0,091	/	0,109
S	9,23	6,36	6,44	13,65
Fe	9,62	0,24	0,83	14,55
Ni	0,04	0,034	/	/
Cu	53,27	71,58	50,45	21,50
Zn	24,22	21,56	27,15	46,38
Pb	0,06	0,08	0,04	/
Ti	/	/	4,10	1,40
Mn	/	/	0,11	0,37
Co	/	/	0,11	0,38
Zr	/	/	0,025	0,108
Al	/	/	4,48	/
V	/	/	2,13	/

Iz analize može se zaključiti zašto su Premazi AV 1, AV 2, AV 3 i AV 4 pokazali određen sustav zaštite.

Premaz AV 2 u terenskim ispitivanjima u svrhu zaštite od obraštanja se pokazao kao najbolji sustav zaštite. U tablici 16 prikazano je kako Premaz AV 2 ima najveći udio bakra u iznosu od 71,58 % koji se inače koristi u protuobraštajućim premazima kao glavno biocidno sredstvo još od zabrane TBT-a.

Premaz AV 4 je pokazao najslabiju zaštitu od obraštanja. U tablici 16 je prikazano kako on ima najmanju količinu bakra i to u količini od 21,50 %. Bakar je u ovom premazu smanjen iz razloga što je namjenjen, između ostalog, za zaštitu aluminija. Smanjen udio bakra se nadomjestio povećanim udjelom cinka. Cink se uglavnom koristi kao punilo zbog visoke cijene bakra. Ova kombinacija biocida se nije pokazala uspješnom.

Premaz AV 1 je pokazao relativno dobre rezultate, a sastav mu je skoro isti kao i kod Premaza AV 2 uz različite količine određenih elemenata. Kako ima manju količinu bakra, pokazao se u terenskim ispitivanjima malo lošijim od Premaza AV 2. Premaz AV 3 ima u svom sastavu čitavu paletu elemenata. Udio bakra mu je malo manji nego u Premazu AV 1. Ovaj se premaz prema uspješnosti obrane od obraštaja ipak nalazi između Premaza AV 1 i AV 4.

11. ZAKLJUČAK

Brod je složena konstrukcija koja zahtjeva valjanu zaštitu kako bi bio što izdržljiviji u agresivnoj okolini za vrijeme eksploatacije. Osim što limove treba zaštiti od korozije da brod ne bi izgubio nosivost konstrukcije, potrebno je pažljivo odabrati sustav zaštite od obraštanja kako ne bi dolazilo do gomilanja mase koja uzokuje pad brzine ili veću potrošnju goriva za postizanje prijašnje, odnosno da bi brod bio što isplativiji.

U radu je dan teorijski pregled procesa koji su štetni za brodsku konstrukciju kao što su korozija i obraštanje, te pregled sustava zaštite koji mogu usporiti ili spriječiti štetne procese. Kako bi se ispitala kvaliteta sustava zaštite protiv obraštanja provedeno je eksperimentalno istraživanje, terensko i laboratorijsko.

Terensko ispitivanje je dalo sliku ponašanja dvije vrste tehnologija zaštite protiv obraštanja u periodu od godine dana na uzorcima koji su bili uronjeni u more. Protuobraštajući Premaz AV 1 je samopolirajući premaz, a Premazi AV 2, AV 3 i AV 4 su premazi s topivom matricom svaki s određenim količinama i vrstama biocida, te patentiranim sustavima otpuštanja biocida. Rezultati ispitnih uzoraka su dani na temelju porasta mase cijelog ispitnog uzorka i porasta mase na protuobraštajno zaštićenoj strani uzorka. Iz dobivenih podataka je vidljivo kako protuobraštajni Premaz AV 2 ima najmanji prirast mase obraštaja, a protuobraštajni Premaz AV 4 ima najveći prirast mase u periodu od godine dana. Na temelju rezultata se može zaključiti da čak i sustavi koji su teorijski svrstani u istu skupinu nemaju istu uspješnost u zaštiti. Razlog zbog kojeg je Premaz AV 2 najbolji je vjerojatno taj što ima najveći udio bakra kao glavnog biocida u svom sastavu od svih ispitanih premaza i to 71,58 %. Premaz AV 4 koji se pokazao kao najlošiji ima udio bakra u sastavu 21,5 %, najmanje od svih ispitnih premaza. Udio bakra mu je smanjen i povećan je udio cinka iz razloga što mu je primjena moguća na sve materijale, uključujući aluminij.

Porast mase na uzorcima se pratio i s obzirom na prisutnost sunca. Svaki uzorak zaštićen protuobraštajućim premazom je bio uronjen na stranu izloženu suncu i stranu u hladu. Uzorci izloženi suncu su imali veću masu obraštaja nego uzorci koji su bili u hladu. Ovim se promatranjem potvrdila činjenica da obraštaj ovisi o sunčevoj svjetlosti.

U svrhu prikaza važnosti zaštitnog sustava premaza u more je uronjen i uzorak bez zaštite. Antikorozivni premaz stvara barijeru između metalne konstrukcije broda i morske vode, a protuobraštajući usporava nakupljanje obraštaja na njemu.

Nezaštićeni uzorak je zbog korozijskih procesa prvo gubio na masi, što upućuje na slabljenje materijala. Potom je uzorak dobio obraštaja više nego zaštićeni uzorci.

Laboratorijskim ispitivanjima se dobio uvid u kvalitetu premaza izlaganjem slanoj komori koja simulira uvjete morske atmosfere, ispitivanjem na katodno odvajanje koje simulira katodnu zaštitu, te se proveo pull – off test na svim isptnim uzorcima. Uzorci u slanoj komori nisu imali bitnih promjena. Ispitivanje na katodno odvajanje su zadovoljila tri uzorka, a uzorak zaštićen Premazom AV 3 nije što nam govori da u slučaju zaštite brodske konstrukcije s Premazom AV 3 katodna zaštita ne bi bila poželjna. Pull – off metoda svi uzoraka nije zadovoljila zahtjeve prionjivosti od 5 MPa, a razlog tome je što antivegetativni premazi imaju strukturu saća koja je ispunjena biocidima. Zbog takve strukture premaz puca u slojevima.

Nije pronađen ni jedan sustav zaštite koji može spriječiti obraštanje, već svi sustavi pokušavaju što više usporiti obraštaj. Čak i antivegetativni Premaz AV 2 koji je pokazao da je najbolji sustav zaštite od četiri ispitivana premaza ima određenu količinu obraštaja.
Brod je isplativ samo kada je u eksploataciji. Pravilnom zaštitom podvodnog dijela trupa broda omogućuje se manje dana provedenih na remontu odnosno, više dana u eksploataciji. Također vrijeme u eksploataciji neće imati povećanje troškova goriva uslijed povećanja otpora zbog obraštaja.

Ovaj diplomski rad prikazuje važnost antikorozivne i antivegetativne zaštite koja se neprestano razvija. Protuobraštajuća zaštita je kompleksan zadatak o kojem ovisi niz čimbenika preko kojih se mora odabrati najpovoljniji sustav i o kojoj se mora voditi briga od samog projektnog zadatka kroz cijeli projekt i gradnju broda.

.

Literatura:

[1] Roberge P. R.: „Handbook of corrosion engineering“, McGraw-Hill, USA, 1999.

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

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

[4] http://www.marine-knowledge.com/wp-content/uploads/2011/06/corrosion2.jpg, dostupno: 14.9.2015.

[5] Juraga I., Stojanović I., Linardon L., Šimunović V.: „Zaštita od korozije u brodogradnji“, Zbornik radova Savjetovanja „Zavarivanje u pomorstvu“, HDTZ, Hvar, 2004.

[6] http://www.english.rfi.fr/environment/20100330-total-loses-erika-oil-spill-appeal, dostupno: 13.9.2015.

[7] http://alanmalmcom.hubpages.com/hub/Some-of-the-Worst-Cases-of-Corrosion, dostupno: 14.9.2015.

[8] http://www.g2mtlabs.com/2011/06/nace-cost-of-corrosion-study-update/, dostupno: 13.9. 2015.

[9] „Teorijske osnove korozijskih procesa“, skripta, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.

[10] http://www.cortecros.hr/Uploads/Publikacije/Strucni%20radovi/korozija_u_brodogradnji dostupno: 14.9. 2015.

[11] Juraga I., Stojanović I., Noršić T.: „Zaštita brodskog trupa od korozije i obraštanja“, Časopis brodogradnja, Zagreb, 58(2007)3.

[12] Davis A., Williamson P.: „Marine Biofouling: a sticky problem“, NERC News, 1996., http://www.biology.bham.ac.uk/biofoulnet

[13] http://www.nature.com/ncomms/journal/v2/n3/full/ncomms1251.html, dostupno: 20.10.2015.

[14] Assifuah C.: Evaluating the potential for the use of Ecospeed antifouling system on the hulls of mercant ships 2(2012)3, 21-33.

[15] „Otpor i propulzija broda“, interna skripta, Fakultet strojarstva i brodogradnje

[16] http://www.harsonic.net/wp-content/uploads/2013/06/photo_fouling.jpg, dostupno:20.10.2015

[17] http://jervisbaymaritimemuseum.blogspot.hr/2014/11/barnacle-encrusted-hull.html, dostupno: 20.10.2015.

[18] http://blog.ltc.mq.edu.au/thefloatingnurdle/tag/marine-fouling/, dostupno: 20.10.2015.

[19] Hempel: Paint manual, 2014.

[20] Hydrex White Paper N°8: „Invasive Aquatic Species“ 2(2012)1,

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

[22] Rački-Weihnacht N.: „Boje i lakovi, jučer danas sutra“, Chromos boje i lakovi, Zagreb, 2004.

[23] http://www.yachtpaint.com/gbr/diy/ask-the-experts/glossary-l.aspx, dostupno 14.09.2015.

[24] Woods Hole Oceanographic Institution: „Marine fouling and its prevention: Chapter 11. The History of the Prevention of fouling“, United States Naval Institute, 1952.

[25] Hydrex White Paper N°4: „Ship Hull Coating Systems Simplified“ 1(2011)2, 19-47.

[26] Elisabete Almeida T., C. Diamantino , Orlando de Sousa: Marine paints: The particular case of antifouling paints, Progress in Organic Coatings 59 (2007) 2–20.

[27] http://corrosionprotection.blogspot.hr/ , dostupno: 16.11.2015.

[28] Sladoljev Ž.: „Tehnologija brodogradnje“, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1997.

[29] Dobrivoj Đokić, interna prezentacija „Brodotrogir“, 2014.

[30] Hempel: Hempadur Quattro 17634, Product Data Sheet, 2012.

[31] Hempel: Hempadur 47182, Product Data Sheet, 2015.

[32] Hempel: Hempel Oceanic + 73950, Product Data Sheet, 2015.

[33] International: Micron Extra Eu, Product Data Sheet, 2012.

[34] http://www.yachtpaint.com/gbr/pro/micron-wa/bright-and-vibrant-colours.aspx, dostupno: 16.11.2015.

[35] International: Micron WA, Product Data Sheet, 2014.

[36] International: Trilux 33, Product Data Sheet, 2015.

[37] Norma ASTM G8 - 96, „Standard Test Methods for Catodic Disbonding of Pipeline Coatings“