Protuobraštajni premazi na bazi silikona za zaštitu brodskog trupa

Bačić, Dominik

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:235:108992

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Dominik Bačić

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor: doc.dr.sc. Ivan Stojanović

Student: Dominik Bačić

Zagreb, 2020.

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

Zahvaljujem se mentoru doc.dr.sc. Ivanu Stojanoviću na povjerenju, strpljenju i pomoći pri izradi ovog rada.

Posebna zahvala ide mojoj obitelji, djevojci i svim prijateljima koji su mi pomogli tijekom studija i bez kojih završetak studija za mene ne bi bio moguć.

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: 602 - 04 / 20 - 6 / 3	
Ur. broj: 15 - 1703 - 20 -	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Dominik Bačić** Mat. br.: 0035191967

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **PROTUOBRAŠTAJNI PREMAZI NA BAZI SILIKONA ZA ZAŠTITU BRODSKOG TRUPA**

Naslov rada na engleskom jeziku: **SILICONE-BASED FOULING RELEASE COATINGS FOR ANTIFOULING PROTECTION OF SHIP HULL**

Opis zadatka:

Pravilno projektirana i izvedena zaštita od korozije broda je od iznimne važnosti za njegov radni vijek, obzirom da je brod zahtjevna i složena konstrukcija koja je izložena izrazito agresivnoj morskoj sredini. Osim zaštite od korozije, zaštitni premazi u brodogradnji se koriste i za zaštitu protiv obraštanja.

U radu je potrebno izučiti i prikazati zaštitu od korozije zaštitnim premazima, s osvrtom na podvodni dio trupa. Posebno treba obraditi problematiku obraštanja. Opisati vrste i značajke antivegetativnih premaza, trajnost zaštite, te smjernice za njihov odabir. Detaljnije je potrebno opisati protuobraštajne premaze na bazi silikona, vrste, te njihove prednosti i nedostatke.

U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je usporedno ispitati samopolirajuće i protuobraštajne premaze za zaštitu podvodnog dijela brodskog trupa. Laboratorijski ispitati fizikalna svojstva premaza, otpornost na izlaganje slanoj atmosferi u komori, otpornost na katodno odvajanje i protuobraštajni učinak. Dodatno provesti terenska ispitivanja u moru. Dati ukupnu ocjenu učinkovitosti zaštite ispitanih premaza.

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

Zadatak zadan:	Datum predaje rada:	Predviđeni datumi obrane:
5. ožujka 2020.	7. svibnja 2020.	11. – 15.5.2020.

Zadatak zadao:
Doc. dr. sc. Ivan Stojanović

Predsjednica Povjerenstva:
Prof. dr. sc. Nastia Degiuli

Sadržaj

POPIS SLIKA IV

POPIS TABLICA VI

SAŽETAK VII

ABSTRACT VIII

1 UVOD 1

2 KOROZIJA 2

2.1 Korozija u morskoj sredini 4

2.1.1 Vlažnost 5

2.1.2 Sastav zraka 5

2.1.3 Lokacija 6

2.1.4 Orijentacija 6

2.1.5 Temperatura 6

2.1.6 Sunčeva svijetlost 6

2.1.7 Vjetar 7

2.1.8 Vrijeme 7

2.1.9 Utjecaj godišnjeg doba 7

2.2 Ekonomski utjecaj korozije 7

3 ZAŠTITA PREMAZIMA 8

3.1 Veziva 8

3.2 Pigmenti 8

3.3 Punila 9

3.4 Aditivi 9

3.5 Otapala 9

3.6 Premazi podvodnog dijela trupa broda 11

4 PRIPREMA POVRŠINE 12

4.1 Metode pripreme metalnih površina ... 13
5 OBRAŠTANJE ... 14
5.1 Proces kolonizacije ... 15
5.2 Organizmi koji čine obraštaj ... 16
5.2.1 Školjke ... 17
5.2.2 Alge ... 18
5.2.3 Dijatomeje ... 18
5.3 Utjecaj obraštanja ... 19
6 PROTUOBRAŠTAJNI PREMAZI ... 21
6.1 Povijest ... 21
6.2 Protuobraštajne tehnologije ... 23
6.2.1 Premazi s netopivom matricom ... 23
6.2.2 Premazi s topivom matricom (CDP) ... 24
6.2.3 Samopolirajući premazi (SPC) ... 25
6.2.4 Hibridni SPC/CDP premazi protiv obraštanja ... 26
6.3 Ne toksični premazi ... 26
6.3.1 *Foul release* tehnologija ... 26
6.3.2 Projektirane mikrotopografske površine ... 27
6.4 Smjernice za odabir protuobraštajnog premaza ... 30
7 PREMAZI NA BAZI SILIKONA ... 32
7.1 Istraživanja o modifikacijama premaza na bazi silikona ... 33
7.1.1 Poboljšanje mehaničkih svojstava ... 33
7.1.2 Poboljšanje snage adhezije ... 33
7.1.3 Poboljšanje svojstva otpuštanja obraštaja ... 34
7.1.4 Deformirajući silikonski premazi ... 35
7.1.5 Samoobnovljivi silikonski premazi ... 35
7.2 Struktura silikonskih premaza ... 36

7.3 Hibridni premazi na bazi silikona ... 37
7.3.1 Fluorirani silikonski premazi ... 37
7.3.2 Hidrogel silikoni ... 38
7.3.3 Silikoni s nanofilerima ... 39
8 EKSPERIMENTALNI DIO ... 40
8.1 Sustavi premaza ... 40
8.1.1 Samopolirajući kopolimeri, SPC ... 40
8.1.2 *Foul release* premaz na bazi silikona ... 43
8.2 Uzorci ... 45
8.3 Terensko ispitivanje ... 47
8.3.1 Rezultati terenskog ispitivanja ... 47
8.3.2 Detaljan prikaz obraštaja na premazima ... 50
8.3.3 Skidanje obraštaja s uzoraka i određivanje protuobraštajnog učinka ... 54
8.4 Laboratorijsko ispitivanje ... 57
8.4.1 Ispitivanje u slanoj komori ... 57
8.4.2 Katodno odvajanje ... 61
9 ZAKLJUČAK ... 65
10 Literatura ... 67

POPIS SLIKA

Slika 1. Pojednostavljeni prikaz elektrokemijske korozije [3] 2
Slika 2. Korozija razvijena na trupu broda [6] 4
Slika 3. Obrasli propeler i podvodni dio trupa 14
Slika 4. Vremenske faze razvoja obraštaja [12] 15
Slika 5. Organizmi mikro i makro-obraštaja [12] 16
Slika 6. Školjka *Balnus amphitrite* 17
Slika 7. Tragovi privremene adhezije školjke [13] 17
Slika 8. Anatomija školjke *Semibalnus Balanoid*. Vezni organ (lijevo) i vezno ticalo (desno) [13] 18
Slika 9. Radna shema i brzina otpuštanja biocida uobičajenih premaza s netopivom i topivom matricom [11] 24
Slika 10. Prikaz trošenja biocidnih premaza. (a) Premazi s netopivom matricom; (b) Premazi s topivom matricom (CDP); (c) Samopolirajući premazi (SPC) [12] 25
Slika 11. Pravilno nanesena antivegetativna zaštita na brodsku konstrukciju samopolirajućim SPC premazom 25
Slika 12. Ilustracija samo-ispirućeg efekta FR premaza [12] 27
Slika 13. Skenirane prirodne površinske strukture: a) Koža Spinner morskog psa; b) Koža morskog psa sa Galapagosa; c) Ljuska dagnje *M. edulis*; d) Koža rakova *C. pagaurus* ; e) Svinjska plućna arterija [24] 28
Slika 14. Skenirane elektro-mikroskopske slike projektirane topografije na površini PDMS-a: (a) 2 μm rebra duljine 4, 8, 12 i 16 μm kombinirana za stvaranje Sharklet AV; (b) 10 μm jednakostranični trokut u kombinaciji s kružnim stupovima promjera 2 μm; (c) kružni stupovi šesterokutno upakirani u promjera 2μm; (d) greben širok 2 μm odvojen kanalima širine 2 μm [25]. 29
Slika 15. Ruka *dredgera* zaštićena sivim silikonskim antivegetativnim premazom u svrhu lakšeg održavanja 32
Slika 16. Kemijska struktura PDMS elastomera 36
Slika 17. Uzorci čeličnih pločica zaštićeni samopolirajućim (lijevo) i silikonskim FR premazom za terensko ispitivanje (desno) 45
Slika 18. Uzorci namijenjeni laboratorijskom ispitivanju: slana komora (lijevo) i katodno odvajanje (desno) 46
Slika 19. Mjerni set s uređajem Elcometer 456 za ispitivanje debljine prevlake 46

Slika 20. Lokacije smještaja uzoraka za terensko ispitivanje u Pirovačkom zaljevu: lokacija 1 (lijevo) i lokacija 2 (desno) 47
Slika 21. Detaljan prikaz obraštaja na SPC1 uzorku 50
Slika 22. Detaljan prikaz obraštaja na SPC2 uzorku 51
Slika 23. Detaljan prikaz obraštaja na LN15 uzorku 52
Slika 24. Detaljan prikaz obraštaja na LN22 uzorku 53
Slika 25. Skidanje obraštaja s uzoraka za terensko ispitivanje 54
Slika 26. Stanje uzoraka nakon skidanja obraštaja 55
Slika 27. Prikaz razlike u masi obraštaja zaštićenog i nezaštićenog dijela uzorka nakon 40 tjedana u moru 55
Slika 28. Komora Ascott S450 (lijevo); smještaj uzoraka u komoru (desno), Laboratorij za zaštitu materijala, FSB 57
Slika 29. Uzorci pripremljeni za ispitivanje u slanoj komori: uzorak sa silikonskim premazom (lijevo), uzorak sa samopolirajućim antivegetativnim premazom (desno) 58
Slika 30. Izgled uzoraka nakon 14 dana ispitivanja u slanoj komori 58
Slika 31. Izgled uzoraka na kraju ispitivanja u slanoj komori 59
Slika 32. Detaljniji prikaz stanja uzoraka u blizini ureza: samopolirajući premaz (lijevo), silikonski protuobraštajni premaz (desno) 59
Slika 33. Prikaz oštećenja na uzorcima i zalijepljenih ćelija 61
Slika 34. Izbrušeni rubovi uzorka 61
Slika 35. Podešavanje normirane polarizacije na radnoj elektrodi pomoću referentne elektrode 62
Slika 36. Razvijanje vodika na mjestu oštećenja premaza 62
Slika 37. Ispitivanje katodnog odvajanja 63
Slika 38. Zarezi na uzorcima u svrhu testa prionjivosti nakon ispitivanja katodnog odvajanja 63
Slika 39. Ispitivanje prionjivosti premaza 64
Slika 40. Uzorci nakon ispitivanja otpornosti na katodno odvajanje i testa prionjivosti 64

POPIS TABLICA

Tablica 1. Predviđanja promjena u ukupnom otporu (ΔRt) i potrebne osovinske snage (ΔSP) srednje velikog broda sa određenim zaštitnim premazom i stanjima obraštaja trupa (uz odgovarajuću prosječnu hrapavost premaza (Rt_{50})) za brzinu od 15 čv [17]. 19
Tablica 2. Sustav premaza sa samopolirajućim antivegetativnim slojem 40
Tablica 3. Fizikalna svojstva HEMPADUR QUATTRO XO 17870 premaza 41
Tablica 4. Fizikalna svojstva HEMPADUR 47182 premaza 42
Tablica 5. Fizikalna svojstva HEMPEL 6000 premaza 42
Tablica 6. Sustav premaza sa silikonskim *foul release* slojem 43
Tablica 7. Fizikalna svojstva BANNOH 5000 AC premaza 43
Tablica 8. Fizikalna svojstva BIOCLEAN SEALER Bi premaza 44
Tablica 9. Fizikalna svojstva BIOCLEAN BIO premaza 44
Tablica 10. Izmjerene debljine premaza na pojedinim uzorcima 46
Tablica 11. Izgled uzoraka po tjednima terenskog ispitivanja 49
Tablica 12. Masa obraštaja na uzorcima nakon 40 tjedana u moru 55
Tablica 13. Uvjeti ispitivanja u slanoj komori 57
Tablica 14. Ocjena premaza na kraju ispitivanja u slanoj komori prema normi ISO 4628 60

SAŽETAK

Brod je složena konstrukcija koja iziskuje kvalitetnu i pomno projektiranu antikorozivnu i antivegetativnu zaštitu. Slaba zaštita može biti uzrok katastrofalnih posljedica za brod i okoliš. Zaštitni premazi su u brodogradnji danas najčešći oblik antikorozivne i antivegetativne zaštite i igraju ključnu ulogu u sigurnosti i performansi broda. Današnji komercijalni antivegetativni premazi sprječavaju veće nakupljanje biološkog obraštaja na podvodnom dijelu trupa broda otpuštanjem biocida. Zbog sve veće svijesti o problemu obraštanja i biocidnih premaza, regulative međunarodnih organizacija postaju sve strože, stoga se intenzivno istražuju ekološke alternative antivegetativnih premaza. U radu je prikazan problem korozije i obraštanja na brodu. Prikazane su tehnologije zaštitnih premaza, s detaljnijim osvrtom na protuobraštajne premaze na bazi silikona. U eksperimentalnom dijelu rada su ispitane dvije vrste protuobraštajnih premaza, samopolirajući i silikonski *foul release* premazi. Terenskim ispitivanjem je istražena učinkovitost protuobraštajne zaštite, a laboratorijskim ispitivanjem otpornost na koroziju. Terensko ispitivanje je provedeno u Pirovačkom zaljevu, a laboratorijsko u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu.

Ključne riječi: brod, obraštanje, korozija, antivegetativni premazi, *foul release* premazi, ispitivanje

ABSTRACT

Ship is a complicated structure that needs carefully engineered high – quality protection against corrosion and fouling. Weak protection can lead to catastrophic consequences for ship, as well as for the environment. Protective coatings in shipbuilding industry today are the most common way of protecting structures against corrosion and fouling and they play important role in ship's safety and performance. Today's commercial antifouling coatings prevent bigger accumulation of bio fouling on the underwater part of the ship by releasing toxic biocides. Because of raising awareness of fouling and biocidal coatings problem, regulations of international organizations are getting stricter. That is why there are more intensive researches aimed towards finding ecological alternative to antifouling coatings. In this paper, ship corrosion and fouling problem is shown, as well as technologies of protective coatings with more detailed review of silicone based antifouling coatings. In the experimental part of this paper, two types of antifouling coatings were tested, self – polishing and silicone foul release coating. Field examination tested coating's antifouling efficiency while laboratory examination tested corrosion resistance. Examinations were conducted in Pirovac bay and in the Laboratory of materials protection at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb.

Key words: ship, fouling, corrosion, antifouling coatings, foul release coatings, research

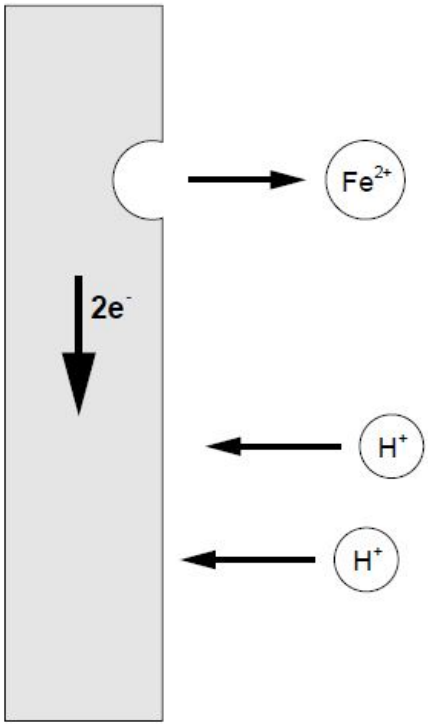
1 UVOD

Svaki umjetno stvoreni objekt uronjen u more podložan je nastanjivanju morskih organizama poput algi, bakterija i školjki. Ta se pojava naziva obraštanje i ima ozbiljan utjecaj na performanse broda, te brodograđevnu industriju općenito. Obraštanje brodskog trupa smanjuje kvalitetu i povećava hrapavost površine što uzrokuje povećanje otpora broda, a time i potrošnju goriva budući da brod uvijek plovi na projektnoj brzini. Stoga su se kroz godine razvili protuobraštajni premazi kako bi riješili problem težak više milijardi dolara godišnje. Glavna uloga premaza je spriječiti povećanje otpora trenja koji je posljedica kolonizacije morskih organizama, a čini 90% ukupnog otpora broda čak i u slučaju glatkog i neobraslog trupa. Dakle, premaz protiv obraštanja je ključan faktor za performanse broda [1].
Brodovlasnici danas koriste razne načine za produljenje radnog vijeka broda, a jedan od njih je i učestalo dokiranje koje najčešće bude svakih tri do pet godina ovisno o starosti broda. Uz to, postoji velika ponuda proizvođača premaza i antivegetativnih tehnologija za razne vrste brodova, brzine plovidbe, aktivnosti i rute plovidbi. Tipični trošak tretmana broda za vrijeme dokiranja varira od nekoliko desetaka tisuća dolara do nekoliko milijuna dolara, ovisno o veličini broda i sustavu premaza [1].

U ovom radu će se detaljno opisati mehanizmi obraštanja te će se prikazati tehnologija zaštite od obraštanja brodskog trupa. Opisati će se vrste i značajke antivegetativnih premaza s detaljnijim osvrtom na premaze na bazi silikona. U eksperimentalnom dijelu rada prikazati će se tijek i rezultati terenskog i laboratorijskog ispitivanja provedenog na dvama različitim antivegetativnim premazima.

2 KOROZIJA

Korozija (lat. corrodere, nagrizati) u tehničkom smislu je nepoželjno trošenje konstrukcijskih metala kemijskim djelovanjem okoline. Kemijskim procesom između barem jedne faze ili komponente metala i barem jedne komponente okoline događa se korozija u neelektrolitima ili kemijska korozija. Posljedica su spojevi – najčešće oksidi ili sulfidi. Javlja se u vrućim plinovima, (npr. dimni plinovi) i u nevodenim tekućinama (goriva, maziva) koja ne provode električnu struju. U praksi je češći slučaj elektrokemijske ili korozije u elektrolitima kada se atom metala gubitkom elektrona pretvara u slobodni ion. To je tzv. redoks – proces u kojem nastaje oksidacija – ionizacija metala. Primarni produkt je slobodni metalni kation. Istovremeno se odvija proces redukcije – prihvaćanja slobodnih elektrona (depolarizacija) (slika 1) [2].



Slika 1. Pojednostavljeni prikaz elektrokemijske korozije [3]

Elektrokemijska korozija nastaje u prirodnoj i tehničkoj vodi, u vodenim otopinama kiselina, lužina, soli i drugih tvari, u tlu, u atmosferi itd. Atmosfera, doduše, nije elektrolit, ali uslijed kondenzata koji nastaje na metalnoj površini uslijed vlažnosti zraka, stvara se elektrolit i pokreće elektrokemijski korozijski procesi [2].

Nauka o sprječavanju i kontroliranju korozije vrlo je složena i komplicira ju činjenica da korozija ima mnogo različitih oblika te na nju utječu brojni vanjski čimbenici. Stručnjaci moraju razumjeti učinke okolišnih uvjeta poput otpornosti tla, vlage i izloženosti slanoj vodi

na razne vrste materijala; vrstu proizvoda koji će se obrađivati, rukovati ili transportirati; potreban vijek trajanja konstrukcije ili komponente; odgovarajuće metode ublažavanja i druga razmatranja prije utvrđivanja specifičnog problema korozije i određivanja učinkovitog rješenja. Korozijske pojave se na strojarskim konstrukcijama i postrojenjima nerijetko javljaju i u kombinaciji s drugim oblicima smanjivanja uporabne vrijednosti. Javljaju se u kombinaciji istodobnog djelovanja mehaničkih, bioloških i električnih faktora. Uz statička vlačna naprezanja nastaje napetosna korozija (eng. *stress corrosion*), a uz dinamička naprezanja korozijski zamor (eng. *corrosion fatigue*). Uz eroziju ili uz kavitaciju nastaje erozijska, odnosno kavitacijska korozija. Tarna korozija (eng. *fretting corrosion*) pojavljuje se na dodirnim plohama dvaju dijelova koji su u eksploataciji izloženi smicanju, i to najčešće uz vibracije. Biološki poticana korozija ili biokorozija nastaje uz djelovanje metabolizma živih bića na proces (npr. korozija u tlu u prisutnosti anaerobnih bakterija). Posebnu vrstu korozije uzrokuju i lutajuće struje u tlu i u vodi [2; 4].

Prema geometriji, tj. prema obliku razaranja materijala korozija može biti opća, lokalna, selektivna i interkristalna. Opća korozija zahvaća čitavu izloženu površinu metala, a može biti ravnomjerna ili neravnomjerna. Mikroskopski gledano nije ni ravnomjerna korozija svuda jednako brza, pa obično uzrokuje ohrapavljenje glatke metalne površine. Ipak je takva korozija u praksi najmanje opasna jer se lako može pratiti proces i predvidjeti kad valja metalni predmet zamijeniti novim. Opasnija je, naravno, neravnomjerna opća korozija. Lokalna korozija može biti pjegasta (školjkasta), tj. ograničena na pojedine veće dijelove metalne površine, ili točkasta (rupičasta, jamičasta), tj. usko lokalizirana na žarišta približno kružnog presjeka, pri čemu je dubina korozijskog oštećenja nekoliko puta veća od početnog promjera. Razumije se da je pjegasta korozija, a pogotovo točkasta korozija, mnogo opasnija od opće korozije, jer je korozijski proces teže kontrolirati. Stoga su moguće havarije, osobito u mehanički opterećenim konstrukcijama. Točkasta korozija često se naziva piting (eng. *pitting*, stvaranje udubina). Ova se katkad širi ispod površine metala (potpovršinska korozija), pri čemu konačno nastaje korozijsko mjehuranje ili raslojavanje. Poseban oblik pjegaste i točkaste korozije javlja se na kontaktu dvaju elemenata u elektrolitu. Ako su ti elementi od različitih metala, nastaje galvanska kontaktna korozija neplemenitijeg metala, a ako se radi o dva elementa od istog metala, odnosno od metala i nemetala, pojavljuje se kontaktna korozija u procijepu. Selektivna korozija legura može uništavati jednu fazu višefazne legure (npr. grafitizacija sivog lijeva), ili jednu komponentu dvofazne legure (npr. decinkacija mjedi). Interkristalna (intergranularna) korozija širi se uzduž granica metalnog zrna u dubinu. Ta vrsta korozije može dugo ostati nevidljiva, pa je najopasnija, pogotovo s obzirom na naglo

smanjenje čvrstoće elemenata. Konačna posljedica interkristalne korozije jest lom ili čak raspad metala u prah. Interkristalne pukotine mogu nastati kao posljedica napetosne korozije, premda se pri tom pukotine šire i transkristalno. U praksi se često istodobno pojavljuju različiti oblici korozije. Tako npr. točkasta korozija može biti prikrivena općom korozijom [2].

2.1 Korozija u morskoj sredini

Korozija u morskoj sredini je spontano razaranje materijala pod utjecajem morske vode i/ili morske atmosfere (slika 2). Zbog posebnosti morske sredine konstrukcije izložene njegovom djelovanju istovremeno su izložene različitim uvjetima pod kojima se mogu pojaviti korozijski procesi. Korozija potpuno uronjenog čelika u morsku vodu u početnoj je fazi vrlo velika, ali se tijekom nekoliko mjeseci postupno smanjuje na prilično konstantnu vrijednost. Usporavanje korozije s vremenom treba pripisati stvaranju zaštitnog sloja korozijskih produkata, kroz koji je otežana difuzija kisika do metalne površine. Korozija se usporava i radi obraštanja metala biološkim organizmima, koji također sprečavaju dotok kisika [5].



Slika 2. Korozija razvijena na trupu broda [6]

Morska atmosfera predstavlja vrlo agresivnu korozijsku sredinu. Intenzitet korozijskih procesa u toj sredini ovisan je o više faktora, a poznavanje njihovih utjecaja važno je za razumijevanje korozijskih procesa, te uvjeta kojima će konstrukcije biti izložene. Glavni utjecajni faktori u morskoj atmosferi su [5]:

1. vlažnost
2. sastav zraka
3. lokacija
4. orijentacija
5. temperatura
6. sunčeva svjetlost
7. vjetar
8. vrijeme
9. utjecaj godišnjeg doba.

2.1.1 Vlažnost

Za nastajanje elektrokemijskih korozijskih procesa nužno je prisustvo elektrolita. Količina prisutne vlage značajno utječe na promjene brzine korozijskih procesa. Za ubrzanje korozijskih procesa osim relativne vlažnosti važna je i hidroskopnost korozijskih produkata, te prisutnost u zraku raznih kemijskih spojeva, koji mogu značajno utjecati na karakteristike elektrolita [5].

2.1.2 Sastav zraka

Onečišćenje sastava zraka može biti prirodno ili izazvano ljudskim utjecajem. Komponente koje imaju važan utjecaj na atmosfersku koroziju su: kloridi, sumporni dioksid, dušikovi oksidi i čestice prašine (minerali i sl.). S povećanjem udjela soli (klorida) u zraku, povećava se i brzina korozije. Postotak udjela klorida u atmosferi ovisi o udaljenosti morske obale, nadmorskoj visini, te o smjeru i jačini vjetrova. Prisutnost sumpor dioksida u atmosferi smanjuje kritičnu vrijednost relativne vlažnosti, odnosno povećava agresivnost okoline. Nadalje, povećava debljinu elektrolitskog filma. Povećanjem koncentracije povećava se i brzina korozije. Njegov utjecaj na koroziju puno je manji u odnosu na sumpor dioksid [5].

2.1.3 Lokacija

Lokaciju kao faktor dijelimo na udaljenost od obale i na udaljenost od morske razine (visina). Testovi na različitim lokacijama pokazali su da brzina korozije naglo pada s udaljavanjem od morske obale. Već na relativno malim udaljenostima (1 – 1,5 km) od obale, brzina korozije pada na vrijednost koje ukazuju na neovisnost o morskoj atmosferi. Ovisnost brzine korozije o visini pokazuje nejednolike vrijednosti. Najveća brzina korozije je malo iznad glavne linije plime. To područje, osim visoke koncentracije klorida, izloženo je i naizmjeničnom vlaženju i sušenju. Povećanjem udaljenosti od morske razine učestalost vlaženja se smanjuje, a time opada i brzina korozije [5].

2.1.4 Orijentacija

Orijentaciju možemo promatrati s obzirom na vertikalnu os prema Zemlji i otklon za neki kut od te osi, zatim s obzirom na stranu koja gleda prema moru i stranu koja gleda prema kopnu. Orijentaciju s obzirom na stranu koja gleda prema nebu, odnosno ona koja gleda prema dole. Ispitivanjima su utvrđene značajne razlike u brzini korozijskih procesa u odnosu na orijentaciju [5].

2.1.5 Temperatura

Temperatura djeluje na kinetiku korozijskog procesa, utječe na relativnu vlažnost, točku rosišta i vrijeme ovlaživanja. Sa stanovišta korozijskog procesa važno je poznavati površinsku temperaturu materijala ili temperaturu točke rosišta za relativnu vlažnost. Temperatura bitno utječe na brzinu korozije. Povišenjem temperature kod nekih materijala brzina korozije raste, a kod nekih pada. S gledišta atmosferske korozije poželjniji su topli suhi uvjeti u odnosu na hladne i vlažne [5].

2.1.6 Sunčeva svijetlost

Sunčeva svjetlost može utjecati na stupanj vlažnosti, fotosenzitivne korozijske procese i biološke reakcije. Sunčeva svjetlost može zagrijati površinu metala znatno iznad okolišne temperature. Ukoliko je pri tome konstrukcija oblikovana tako da se u njoj može zadržavati tekućina, u uvjetima morske atmosfere može doći do povećanja koncentracije soli u elektrolitu sve do potpunog gubitka vlage [5].

2.1.7 Vjetar

Vjetrovi svojim djelovanjem mogu prenijeti različite čestice i kemijske spojeve koji povećavaju djelovanje atmosferske korozije. Svojim smjerom i brzinom utječu na brzinu taloženja čestica [5].

2.1.8 Vrijeme

Kod mnogih materijala nakon određenog vremenskog perioda dolazi do smanjenja brzine korozije. Ta pojava objašnjava se nastajanjem sloja korozijskih produkata koji djeluje zaštitno za materijal [5].

2.1.9 Utjecaj godišnjeg doba

Tijekom godine atmosferske prilike bitno se mijenjaju, što utječe na veliki broj faktora koji imaju utjecaj na brzinu korozije [5].

2.2 Ekonomski utjecaj korozije

Da bi se mogla izvršiti usporedba među zemljama, troškovi korozije obično su izraženi u omjeru bruto nacionalnog proizvoda (BNP), koji se kreće od oko 2% do 5%, ovisno o tome jesu li uzeti u obzir i neizravni gubici koji se mogu pripisati koroziji. Ovaj visoki trošak izravno proizlazi iz općeg nedostatka svijesti o ekonomskom utjecaju korozije i lošeg izbora mjera zaštite. Studija koja je provedena u Velikoj Britaniji procijenila je godišnje troškove u pet agresivnih okruženja kao što su kemijski i petrokemijski sektor (2720 milijuna EUR), priobalni sektor (392,5 milijuna EUR), automobilski sektor (251, 2 milijuna EUR), sektor hrane i pića (7,85 milijuna EUR) i građevinski sektor čelika (3,9 milijardi EUR). U pomorskoj industriji, dodatni trošak goriva povezan s korozijom trupa ili obraštanjem trupa iznosio je oko 250 000 USD godišnje, uz ekološku kaznu povećane emisije stakleničkih plinova. U sustavima distribucije vode su znatni zdravstveni i ekonomski učinci korozije. U javnim pitkim vodama i kanalizaciji u SAD-u, izravni trošak korozije iznosio je 36 milijardi USD (2002.), pri čemu je 22 milijarde dolara pripisano vodi za piće, a 14 milijardi dolara kanalizacijskim sustavima. Nadalje, neprilagođena voda zbog propuštanja korozije dodala bi još 3 milijarde dolara. Cjevovodi za prijenos plina i tekućine drugi su sektor koji trpi učinke korozije. Troškovi korozije u industriji prijenosnih cjevovoda otprilike iznose 5,4 milijarde do 8,6 milijardi dolara godišnje u SAD-u [7].

Iz navedenog možemo vidjeti da se problem korozije nalazi u svim porama industrije i da ima nezanemariv ekonomski, ekološki, a negdje i zdravstveni utjecaj.

3 ZAŠTITA PREMAZIMA

Zaštitni premaz se nalazi u tekućem obliku te nakon primjene na određenoj površini stvara tijekom sušenja suhi zaštitni sloj. Svaki zaštitni premaz se sastoji od sljedećih glavnih elemenata [8]:

- veziva
- pigmenata
- punila
- aditiva
- otapala.

3.1 Veziva

Veziva su nositelji premaza koji povezuju sve komponente u homogenu cjelinu. Kao veziva služe neisparljive organske tvari u obliku viskoznih kapljevina ili smola. Različita kombinacija veziva daje željeno svojstvo premaza. Vezivo premaznog sredstva razlikuje se od tvari koja čini opnu prevlake ako ona nastaje kemijskih otvrdnjavanjem. Podjela veziva je različita, a najčešća je podjela prema načinu sušenja. U tom slučaju veziva se dijele prema fizikalnom i kemijskom sušenju. Osim prema načinu sušenja veziva se dijele i prema kemijskim spojevima koji ih tvore. Tako postoje veziva na osnovi prirodnih smola, derivata celuloze, prirodnog ili sintetičkog kaučuka, sušivih masnih ulja, poliplasta i bituminoznih tvari [8].

3.2 Pigmenti

Pigment je bitan sastojak premaza koji daje pokrivnu moć, pojačava film premaza, daje mu boju, utječe na postojanost filma i štiti od UV zračenja. Definiraju se kao neotopive organske ili anorganske tvari koje selektivno apsorbiraju i reflektiraju svjetlost, a posljedica toga je određeno obojenje koje daju premazima. Osnovna boja i svojstva pigmenata određeni su kemijskim sastavom i njihova glavna uloga je da premaz čine neprozirnim, da povećaju mehanička i zaštitna svojstva kao i njihovu kemijsku i tehničku postojanost te da poboljšaju refleksiju svijetlosti. Zaštitno djelovanje pigmenata može biti pasivizirajuće, neutralizirajuće i inhibitorsko [8; 2].

3.3 Punila

Pod pojmom punila podrazumijevaju se jeftini pigmenti u obliku praškaste tvari anorganskog podrijetla koje smanjuju poroznost, ali i cijenu finalnog proizvoda. To mogu biti i specijalni pigmenti različitog oblika i veličine koji u točnim omjerima premazu daju sjaj i pospješuju aplikaciju na substrat, omogućavajući i nanošenje debljih premaza, te poboljšavajući i mehanička svojstva filma premaza. Dobivaju se ili iz prirodnih minerala ili sintetskim taloženjem iz vodenih otopina. Dijele se na karbonate, sulfate, okside i silikate. Pigmenti i punila obavezno trebaju biti međusobno kompatibilni kao i s vezivima premaznih sredstava i podlogama na koje se nanose, što znači da se moraju lako miješati s vezivima i da ne smiju izazvati štetne kemijske reakcije ni prije ni poslije prevlačenja [8; 2].

3.4 Aditivi

Aditivi su tvari koje imaju značajan utjecaj na svojstva premaza. Dodaju se u premaze kako bi spriječili njihove nedostatke. Aditivi obuhvaćaju slijedeće skupine poput sušila, katalizatora, korozijskih inhibitora, konzervansa, disperzanata i svjetlosnih stabilizatora. Kreda može biti aditiv koji premazu daje veću tvrdoću, ZnO povećava otpornost na UV, AlO služi za ubijanje nametnika, do neki drugi spojevi služe kao baktericidi [8; 2].

3.5 Otapala

Otapala ili razrjeđivači predstavljaju organske spojeve u kojima se vezivo otapa i ne dolazi do kemijskih promjena. Obično se upotrebljavaju za postizanje određene viskoznosti zaštitnih sredstava zbog lakog nanošenja na metalnu površinu. Dijele se na ugljikovodike, derivate ugljikovodika s kisikom i klorirane ugljikovodike dok se ugljikovodici opet dijele na alifatske ugljikovodike i aromatske ugljikovodike. Mnoge vrste otapala imaju djelomičnu restrikciju upotrebe od strane agencije za zaštitu okoliša. Restrikcije postoje i prema vrsti i prema maksimalnom sadržaju organskih otapala u pojedinom proizvodu [8].

Osnovna namjena zaštitnih prevlaka i premaza je produljenje životnog vijeka metala koji se štiti. Zaštitne prevlake ili premazi mogu metalni i nemetalni. Nemetalne prevlake mogu biti anorganske i organske. Anorganske uključuju okside i slabo topive slojeve kromata i fosfata, dok se organski premazi i prevlake primjenjuju i u zaštiti od korozije unutarnjih i vanjskih površina brodskog trupa. Subjekti koji utječu na izbor sustava zaštitnog premaza su [8]:

- brodovlasnik,
- međunarodne organizacije,
- proizvođač boje i
- brodogradilište.

Nanošenje zaštitnih premaza važno je izvoditi u propisanim uvjetima okoliša. Pri tom je potrebno izmjeriti parametre okolice kao što su relativna vlažnost zraka i temperatura rosišta. Prije nanošenja boje površina mora biti čista i suha. Bojanje se treba odvijati za suha vremena kada su temperature iznad 5 °C, osim ako proizvođač boje drugačije ne navodi. Također valja voditi računa o mogućem orošavanju površine te stoga pratiti temperaturu rosišta.

Osnovna podjela premaza polazi od njihove namjene. Sama namjena premaza pored ostalog uvjetuje i redoslijed nanošenja. Polazeći od navedenog mogu se razlikovati sljedeći premazi [8]:

- temeljni premaz
- međupremaz
- završni premaz te
- antivegetativni premaz za podvodni dio vanjske oplate.

Temeljeni premaz je prvi zaštitni premaz koji se nanosi na brodsku konstrukciju i mora ostvariti dobru prionjivost na podlogu. U brodogradnji se koristi i privremeni radionički temeljni premaz (eng. *shopprimer*) koji ima ulogu privremene zaštite limova i profila u periodu gradnje broda do nanošenja projektiranog sustava premaza. Valja napomenuti da se danas koriste i dvokomponentni premazi koji u potpunosti pružaju potrebna zaštitna svojstva. Međupremaz se nanosi u određenom vremenskom odmaku od nanošenja temeljnog premaza. Posjeduje također antikorozivna svojstva kao temeljni premaz, ali služi i kao podloga za nanošenje završnog premaza. Osnovno svojstvo završnog sloja je pružanje zaštite prema vremenskim i kemijskim utjecajima. Antivegetativni premaz ima svrhu zaštite podvodnog dijela brodskog trupa od obraštanja i zadržavanje glatkoće oplate [8].

3.6 Premazi podvodnog dijela trupa broda

Sustav premaza ima dvije glavne funkcije: osigurati učinkovitu zaštitu od korozije na površini plovila koja je trajno uronjena u morsku vodu te sprječavanje pričvršćivanja morskih organizama na trup [9].

Obraštanje povećava hrapavost i značajno smanjuje ekonomičnost plovila. Zaštita od korozije postiže se kombinacijom epoksidnih premaza i katodne zaštite (koristeći strujni sustav ili žrtvenu anodu). Katodni zaštitni sustav mora biti pravilno projektiran i instaliran kako bi se izbjegla prekomjerna zaštita koja može dovesti do preuranjenog propadanja premaza. Prevlake protiv obraštanja klasificiraju se ili kao biocidni ili kao ne biocidni *foul release* sustavi [9].

Biocidni premazi sadrže pigmente kao što su bakreni oksid, bakreni tiocijanat i bakar metal koji u prisustvu morske vode djeluju kao biocid za bakterije. Organski biocidi također su uvedeni za daljnje poboljšanje performansi protiv obraštaja, posebno protiv sluzi i morskih trava. Upotreba biocida sve je više podložna reviziji europskih propisa i izgledno je da će se u budućnosti smanjiti raspon odobrenih biocida za uporabu u protuobraštajnim premazima [9].

Foul release prevlake su skuplje od biocidnih međutim, glavni troškovi obnove su puno manji. U normalnom postupku vrši se samo popravak na dodir i nanošenje tankog sloja gornjeg sloja svakih 5 godina [9].

4 PRIPREMA POVRŠINE

Pregled i ocjena oštećenja brodskog trupa ili defektacija brodskog trupa odvija se nakon pripreme površine brodskog trupa. Opseg mjerenja utvrđuje vještak klasifikacijskog društva u pratnji predstavnika brodovlasnika i brodogradilišta. Defektacija može biti kontrolna, djelomična i potpuna. Mjesta defektacije određuje vještak klasifikacijskog društva koji posebnu pozornost posvećuje istrošenju strukture u području tankova goriva i balasta, koferdama, kaljužnih zdenaca i usisnih košara. Nakon obavljene defektacije trupa broda i unošenja podataka u posebne tablice i nacrte uspoređuju se oštećenja s dopuštenim veličinama. U slučaju većih oštećenja trupa ili preinaka, remontno brodogradilište izrađuje tehničku, tehnološku i plansku dokumentaciju kao i kalkulaciju potrebnih radnih sati. Radovi na pripremi površine brodskog trupa započinju odmah po dokovanju broda. Postoji više postupaka pripreme površine trupa za nanošenje zaštitnih premaza, te samih tehnika nanošenja premaza. Primjena određenog postupka pripreme površine kao i sama tehnika nanošenja premaza prvenstveno ovisi o tehničko tehnološkoj opremljenosti brodogradilišta kao i o zahtjevima vlasnika broda. Priprema površine i čišćenje mogu se izvoditi pri temperaturi od najmanje 3 °C iznad rosišta ili ako je relativna vlažnost zraka ispod 90%, osim ako proizvođač premaza ne preporučuje drukčije. Metalnu površinu prije nanošenja premaza potrebno je pripremiti na način da se prije nanošenja premaza ukloni oksidni film, korozijske produkte i sve ostale nečistoće, te osigura potrebna hrapavost [8].

U uobičajene metode pripreme metalnih površina prije nanošenja premaza ubrajaju se [8]:

- odmašćivanje
- uklanjanje oksidnog filma izlaganjem atmosferskim utjecajima
- mehaničko odstranjivanje korozijskih produkata električnim i pneumatskim sredstvima
- pjeskarenje, sačmarenje
- odstranjivanje korozijskih produkata abrazivima i vodom
- odstranjivanje korozijskih produkata plamenom
- kemijsko i elektrokemijsko čišćenje i uklanjanje korozijskih produkata ultrazvukom.

Primjena i trajnost nanesenog premaza u velikoj mjeri ovise o pripremljenosti same površine. Stoga se nakon izvedene pripreme površine izvodi pregled kako bi se utvrdilo postignuto stanje pripremljenosti površine [8].

4.1 Metode pripreme metalnih površina

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 [10].

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 [10].

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 [10].

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 [10].

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) [10].

5 OBRAŠTANJE

Morsko biološko obraštanje može se definirati kao nepoželjno nakupljanje mikroorganizama, biljaka i životinja na umjetnim površinama uronjenim u morsku vodu (slika 3).



Slika 3. Obrasli propeler i podvodni dio trupa

U slučaju brodova, štetni učinci uzrokovani ovim biološkim naseljavanjem dobro su poznati [11]:

- Veliki otpor trenja, zbog generirane hrapavosti, što dovodi do povećanja težine i kasnijeg potencijalnog smanjenja brzine i gubitka manevriranja. Da bi se to nadoknadilo potrebna je veća potrošnja goriva što uzrokuje povećanu emisiju štetnih plinova izgaranja. To također može dovesti do težih i manje energetski učinkovitih strojeva. Povećanje potrošnje goriva može iznositi do 40%, a u plovidbi ukupni troškovi mogu narasti i za 77%.
- Povećava se učestalost dokiranja broda, tj. gubi se vrijeme, a sredstva se troše. Također, velika količina toksičnog otpada nastaje tijekom ovog postupka.
- Dolazi do pogoršanja premaza što dovodi do korozije, promjene boje i promjene električne vodljivosti materijala.
- Unošenje bioloških vrsta u okruženje u kojem nisu prirodno prisutne (invazivne vrste).

5.1 Proces kolonizacije

Uranjanje biološki netoksičnog materijala u morsku vodu rezultira nastanjivanjem tisuća morskih organizama. Proces obraštanja je općenito grupiran u sljedećih nekoliko faza razvoja (slika 4) [12]:

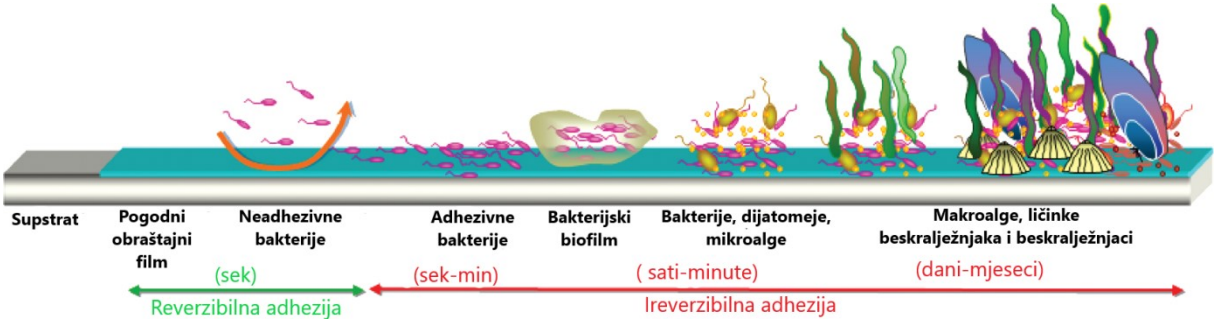
1) Stvaranje pogodnog filma: Početna akumulacija organskih molekula (proteini, polisaharidi, glikoproteini) fizičkom adhezijom na površini trupa.

2) Primarna kolonizacija: Započinje naseljavanjem i rastom prvih bakterija pritom stvarajući biofilm. U početku je adhezija bakterija slaba i reverzibilna budući da je za površinu trupa povezuje samo slaba Van der Waals-ova ili elektrostatička sila. Zatim se bakterija nepovratno vezuje za površinu zbog svoje sazrjele stanične teksture i egzopolimera. Sad već zreli biofilm, prolaskom kroz fluid, dobiva potrebne nutrijente za svoj daljnji razvoj i razvija se na makroskopskoj razini.

3) Sekundarna kolonizacija: Zbog hranidbenog lanca, razvijeni biofilm privlači višestanične vrste poput algi i spora. Ova faza obraštanja se općenito naziva mikroobraštanje (sluz).

4) Tercijarna kolonizacija: Domino efektom dolazi do povećane akumulacije čestica i morskih organizama. Makroobraštaje čine makroalge, spužve, polihati, mekušci, školjke itd.

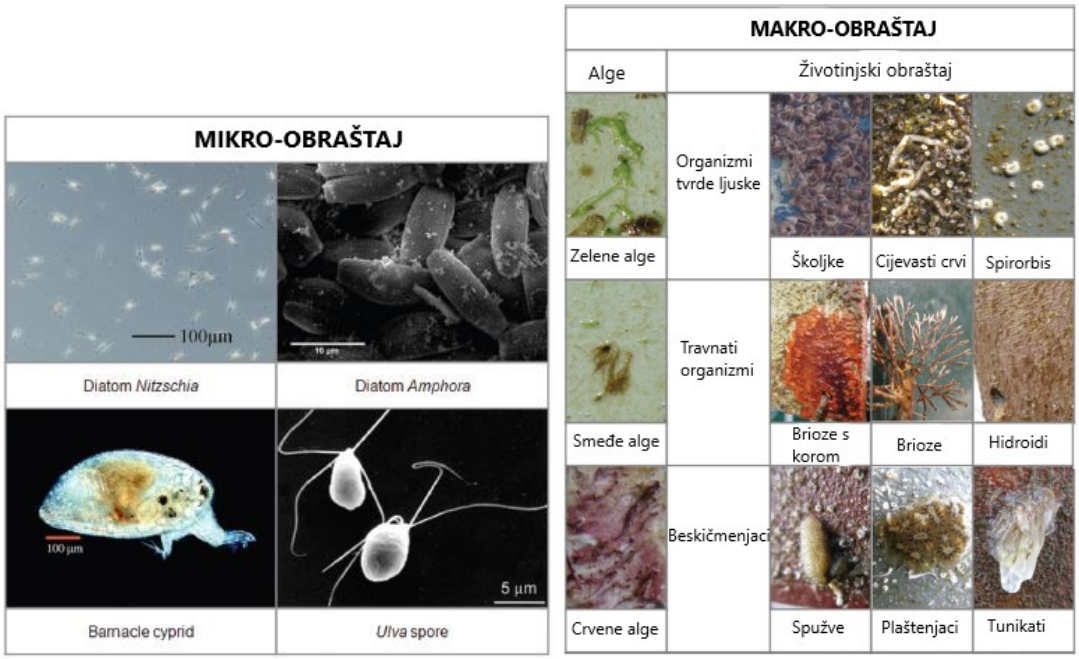
Međutim, u stvarnosti se ovakav slijed događaja ne odnosi na sve vrste organizama. Moguć je slučaj gdje stvaranje biofilma iz druge faze razvoja nije uvjet za pojavljivanje makroobraštaja već se oni fiksiraju u isto vrijeme, a ne slijedom događaja kako je gore opisano. Vrste poput alge *Ulva linza* i školjke *Amphibalmus amphitrite* mogu se ustaliti na netaknutim površinama [12].



Slika 4. Vremenske faze razvoja obraštaja [12]

5.2 Organizmi koji čine obraštaj

Identificirano je više od 4000 organizama diljem svijeta koji se ustaljuju na podvodni dio brodskog trupa. Najčešći mikroorganizmi su bakterije, dijatomeje i spore algi dok od makroorganizama najučestaliji su cijevasti crvi, školje, mahovnjaci, alge i dagnje (slika 5).



Slika 5. Organizmi mikro i makro-obraštaja [12]

Od gore navedenih, među najistaknutijima i najproblematičnijima su školjke. Postoji više od 1200 vrsta školjki i sposobni su nastanjivati najraznovrsnija svjetska staništa. Njihova veličina uzrokuje značajna povećanja u otporu trenja broda, a oblik i veličina vapnenačke ljuske predstavlja opasnost za brod budući da mogu prodrijeti kroz zaštitni premaz i oštetiti metal, što u konačnici dovodi do korozije. Zbog globalne prisutnosti, velike plodnosti i sposobnosti za nastanjivanje i najtvrđih površina, neke vrste, kao na primjer *Balnus amphitrite* (slika 6), imaju dobre predispozicije za obraštanje. Ova sposobnost se u konačnici pripisuje završnoj fazi životnog ciklusa u kojoj je jedina svrha školjke naći si odgovarajuće mjesto za život.

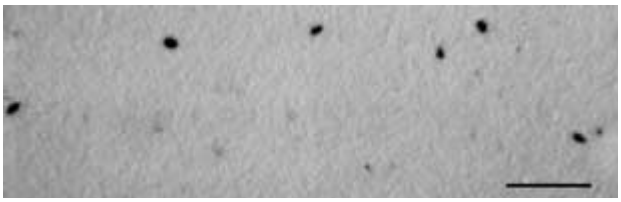
Iako su od iznimne važnosti, školjke su samo dio problema obraštanja, te je za razumijevanje nastanjivanja i kolonizacije potrebno provoditi studije o ostalim organizmima i načinima njihovog povezivanja s površinom [13].



Slika 6. Školjka *Balnus amphitrite*

5.2.1 Školjke

Školjke su najpoznatiji člankonošci koji se mogu naći na brodskom dnu i svaki uspješni protuobraštajni premaz mora kontrolirati obraštaj školjkama. U svojoj sazrjeloj fazi života, obložene su tvrdom vapnenačkom ljuskom te su trajno prilijepljene za uronjene ili periodički mokre površine. Na početku svog života hrane se planktonima i prolaze kroz faze mitarenja. U završnom stadiju dugačke su oko 500 μm i više se ne hrane već slobodno plivaju morem prije nego se ustale na nekoj površini. Lijepljenje na čvrstom supstratu znači tranziciju u zrelu fazu života, stoga školjka u periodu traženja i istraživanja „hoda“ po površinama koristeći par ticala preko kojih se izlučuje sekret za privremenu adheziju. Školjka u fazi istraživanja mora imati mogućnost odlijepiti se te za sobom ostavlja mjehurić kao „otisak“ (slika 7) [13].

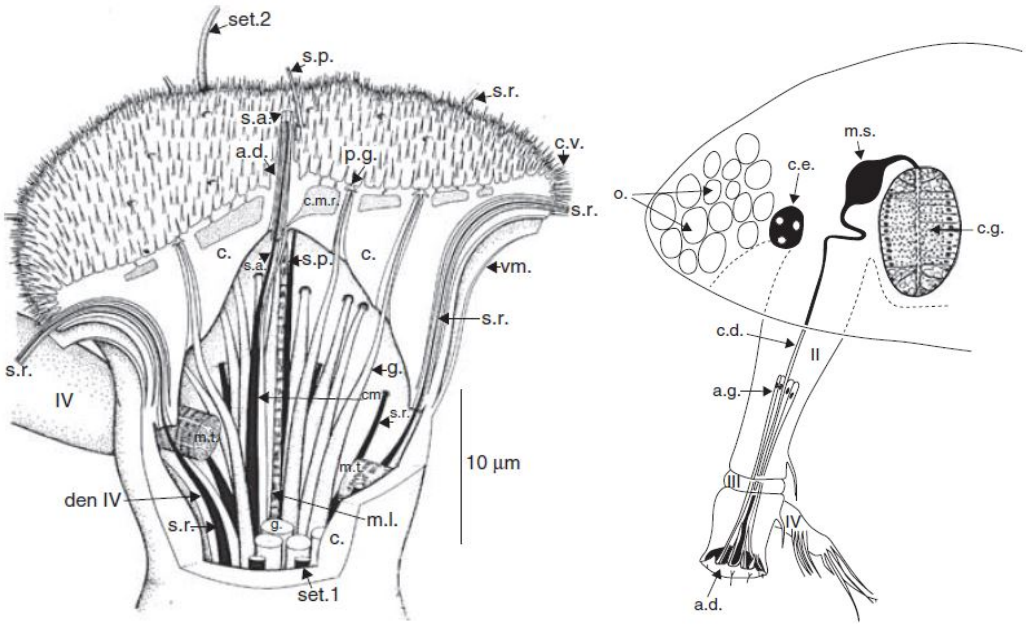


Slika 7. Tragovi privremene adhezije školjke [13]

Privremeni bioadheziv se ne otapa u vodi i otporan je na degradaciju te služi kao signalna molekula za daljnje naseljavanje drugih školjki [14].

Na slici 8 prikazan je vezni organ školjke *Semibalanus balanoid* koji je sadržan u trećem članku ticala. Na slici se vidi unutrašnja struktura u kojoj se nalaze osjetni organi vidljivi u crnoj boji te površinske dlačice za koje se pretpostavlja da služe za povećanje adhezivne površine. Neke vrste koje su izložene većim hidrodinamičkim silama imaju gušće raspoređene dlačice. Povezivanje s površinom može biti olakšano proteinskim izlučivanjem pomoću žlijezde u drugom članku ticala, a koje preko dvije koncentrične pore dolaze do veznog

organa. Budući da školjke moraju biti sposobne odvojiti se od površine, izlučivanje proteina stoga služi kao privremena adhezija te ostavlja otisak. Mehanizam adhezije također uključuje i molekularne sile između površinskih dlačica i supstrata površine te viskozne sile izlučevine [13]. Prema istraživanju Yule & Crisp-a (1983) red veličine adhezivnih sila iznosi 0,2-0,3 MPa [15].



Slika 8. Anatomija školjke *Semibalnus Balanoid.* Vezni organ (lijevo) i vezno ticalo (desno) [13]

5.2.2 Alge

Zelena alga Ulva jedna je od uobičajenih makroalgi koje doprinose „mekanom“ obraštanju i koristi se kao model za eksperimentalna istraživanja obraštanja i adhezije. Ulva naseljava nove površine pomoću proizvodnje ogromnih količina mikroskopskih pokretnih zoospora (5-8 µm dužine). Jednom kad detektira prikladnu površinu, plivajuće spore se nastanjuju i zalijepe preko hidrofilnog glikoproteinskog sekreta. U početnih nekoliko sati počinje klijanje, dioba stanica i rast te se spora razvija u mladu biljku koja je također čvrsto zalijepljena za supstrat [16].

5.2.3 Dijatomeje

Dijatomeje su smeđe pigmentirane jednostanične alge ograđene zidom od silicijevog dioksida. Dijatomeje su posebno zanimljive jer osim što imaju dobru otpornost na biocidne premaze, teško ih je odstraniti i sa ne toksičnih *foul release* premaza. Zbog nedostatka organa

za plivanje ne mogu aktivno doći do površine već su pasivno naneseni strujama i lokalnim gibanjima mora. Kao i kod bakterija, dijatomeje se lijepe izlučivanjem velike količine sluzave polimerne supstance koja je većim dijelom složena od polisaharida koja također omogućuje mehanizam klizne pokretljivosti. Zatim se spojene stanice dijatomeje podijele čime se vrlo brzo razvijaju kolonije koje s vremenom formiraju biofilm koji može narasti do 500 μm debljine. Kod obraštanja dominira ograničen broj vrsta dijatomeja među kojima su *Navicula* i *Amphora* najčešći kod biocidnih i *foul release* premaza [16].

5.3 Utjecaj obraštanja

Negativni utjecaji obraštanja mogu biti ekonomski, ekološki i sigurnosni. Akumulacija mikro i makro obraštaja povećava površinsku hrapavost i nepravilnost što povećava otpor trenja broda čime se posljedično povećava potrošnja goriva i emisija stakleničkih plinova.

Danas gotovo svi brodovi imaju zaštitni premaz na podvodnom dijelu trupa. Današnje prevlake djeluju vrlo dobro pod uvjetom da su odabrane u skladu s operativnim profilom broda. Međutim, za brodove koji stoje u luci dulji vremenski period, obraštanje se može brzo razviti [17].

U tablici 1 možemo vidjeti da čak i postojanje filma sluzi brodskom trupu može dovesti do znatnih povećanja u otporu i pogonu. Teški vapnenački obraštaj može dovesti do povećanja osovinske snage od 86 % za postizanje brzine [17].

Tablica 1. Predviđanja promjena u ukupnom otporu (ΔRt) i potrebne osovinske snage (ΔSP) srednje velikog broda sa određenim zaštitnim premazom i stanjima obraštaja trupa (uz odgovarajuću prosječnu hrapavost premaza (Rt_{50})) za brzinu od 15 čv [17].

Stanje trupa	Rt (μm)	ΔRt (%)	ΔSP (%)
Hidrodinamički glatka površina	0		
Apliciran AV premaz	150	2	2
Premaz u lošem stanju ili lagana sluz	300	11	11
Teška sluz	600	20	21
Mali vapnenački obraštaj ili trava	1000	34	35
Srednji vapnenački obraštaj	3000	52	54
Teški vapnenački obraštaj	10 000	80	86

Međunarodna pomorska organizacija (eng. *International Maritime Organization*, IMO) je procijenila da će se bez djelovanja na problem obraštanja i uvođenja novih tehnologija, emisije štetnih plinova zbog povećane potrošnje teškog dizelskog goriva od strane svjetske flote brodova povećati za 50 – 250% do 2050. godine [18]. Procjenjuje se da antivegetativni premazi brodograđevnoj industriji omogućuju uštedu na gorivu od 60 milijardi dolara te redukciju emisije CO_2 za 384 milijuna tona, a SO_2 za 3,6 milijuna tona godišnje [12].

Jedna od ozbiljnih posljedica obraštanja morskim organizmima je i slabljenje premaza koje može ozbiljno ugroziti sigurnost broda, osobito ako obraštaj većim dijelom čine školjke. Zbog svoje snažne adhezije, školjke mogu prodrijeti kroz oslabljeni premaz do oplate i oštetiti je što može dovesti do prijevremene korozije. Time se povećava učestalost dokiranja broda, što zbog dodatnog čišćenja trupa, što zbog još skuplje zamijene zaštitnog premaza ili popravka trupa [19].

Nastanjivanje raznih organizama na trup broda uvodi i veliki problem invazivnih vrsta u ne domaćim okolinama. Obrasli brodovi prenose morske vrste u druga mora i krajeve gdje se mogu ispustiti i tako potencijalno ugroziti lokalni morski okoliš. S jedne strane, utjecaj ovog fenomena može biti ekološki i evolucijski zbog direktnog i indirektnog nadmetanja s domaćim vrstama i promjene ekosistema. S druge strane, za neka društva ova pojava može utjecati ekonomski, društveno i zdravstveno te može povećati troškove istrebljivanja [20].

6 PROTUOBRAŠTAJNI PREMAZI

6.1 Povijest

Protuobraštajni premazi razvijeni su kako bi spriječili kolonizaciju morskih organizama na trupu broda. Najstariji zapis o tretiranju dna brodova potječe iz petog stoljeća prije Krista. 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. Grci su koristili katran, vosak i olovne oplate. Vosak se nanosio vruć na trup broda i spaljivao vrućim željezom. Plinije, antički pisac govori kako se premazi ove vrste koji se primjenjuju na brodu nikad neće oštetiti pod djelovanjem sunca, vjetra ili slane vode. U Engleskoj se za vrijeme Henrika VI (1421.-1471.) na brodovima 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. Povijesno gledano, razvoj zaštite se može pratiti u tri dijela [14]:

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 naneseni 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. Upotreba 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. 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. 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 nekim 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 [14].

Tijekom 1970-ih godina, napori u razvoju i istraživanju su uglavnom bili fokusirani na uspješne TBT (tributil tin) bazirane samopolirajuće premaze. TBT predstavlja široki spektar biocida koji se mogu uvrstiti u premaze na način da se oni otope u moru i tako spriječe obraštanje što može trajati i do pet godina. Međutim, krajem 70-ih godina prošlog stoljeća nekoliko istraživanja je utvrdilo vrlo štetan utjecaj kositrenog TBT-a na vodeni svijet zbog svoje toksičnosti, pogotovo na ne ciljane organizme poput kamenica. To je u konačnici izazvalo vlade diljem svijeta da zabrane upotrebu premaza na bazi TBT-a od kojih je Francuska 1982. godine bila prva sa zabranom aplikacije na brodovima manjim od 25 m. U listopadu 2001. godine IMO je uzela u obzir štetan utjecaj takvih premaza i donijela odredbu po kojoj od 2003. godine nije dopuštena proizvodnja protuobraštajnih premaza s takvom vrstom biocida, a od 2008. godine TBT premazi ne smiju biti prisutni na brodskim površinama. Takva zabrana dovela je do ponovne upotrebe premaza na bazi bakra. Međutim, bakar kao i ostali metali mogu imati štetan utjecaj na okoliš. Također, uz povećanu upotrebu bakra, razvijeno je nekoliko alternativa TBT-u kao što su sintetički i prirodni biocidi, ali sada zbog strogih regulativa njihov daljnji razvoj postaje sve skuplji, a time i sve manje isplativ. Iz tog razloga fokus globalnih istraživanja se prebacio na netoksičan pristup, osobito na tehnologiju otpuštanja obraštaja (*foul release*) koju je uspješnost TBT-a zasjenila 1970-ih. Znanstvenici Omae i Yebra i sur. spomenuli su FR premaze na bazi silikona i fluora kao potencijalni odgovor na sve veću potrebu za protuobraštajna i ekološka rješenja. U razdoblju od prebacivanja sa TBT baziranim premazima, samopolirajući premazi smatrani su kao najefikasniji. Ne toksični FR premazi prvi put su patentirani 1961. godine upotrebom umrežene silikonske smole. Intenzivna istraživanja provode se od 90-ih, a usmjerena su ka razvoju premaza na bazi silikona i fluora i općenito ne toksičnog pristupa obraštanju i

trenutno su u većem fokusu u odnosu na kemijski aktivne premaze. Također, sve je veći interes za upotrebu enzimski baziranih premaza i projektiranih topografskih površina [12].

6.2 Protuobraštajne tehnologije

Zaštitni sustav premaza koji se koristi za zaštitu trupa uobičajeno se sastoji od temeljnog premaza, međusloja i završnog sloja. Ukoliko se premazi ne nanose prema određenim pravilima pojaviti će se nedostaci koji se očituju u svojstvima nanesenog premaza, te on ne pruža odgovarajuću zaštitu štićene površine. Glavni uzroci uslijed kojih naneseni premaz nije postigao zahtijevani učinak su: pogrešan izbor premaza, sastav premaza, te nanošenje u neodgovarajućim uvjetima. Vidljivi nedostaci na premazu se mogu zamijetiti kao: „narančina kora“, kredanje, pukotine i boranje [8].

Trenutne protuobraštajne tehnologije se mogu podijeliti u dvije skupine [12]:

1. Kemijski aktivni premazi koji sprječavaju obraštanje na način da napadaju organizme kemijski aktivnim spojevima.
2. Ne toksični premazi koji poboljšavaju otpuštanje organizama bez kemijski aktivnih spojeva.

Kemijski aktivni premazi rade po principu otpuštanja biocida i mogu se podijeliti u tri skupine:

1. Premazi s netopivom matricom
2. Premazi s topivom matricom, CDP
3. Samopolirajući premazi, SPC.

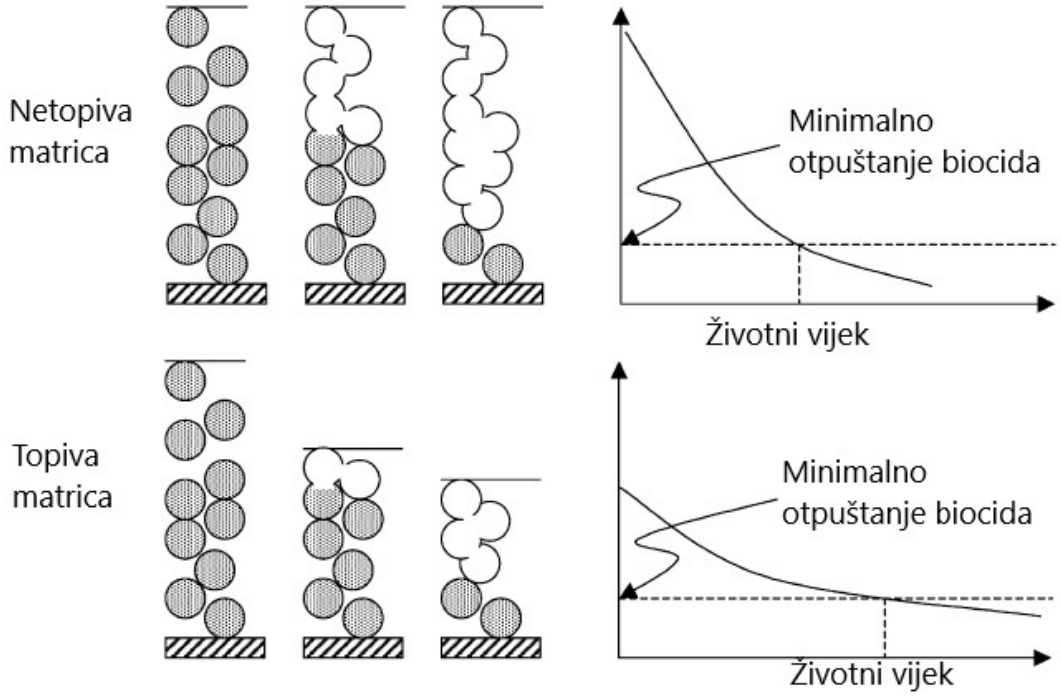
6.2.1 Premazi s netopivom matricom

Ovakva vrsta premaza posjeduje netopivu polimernu matricu koja se ne polira i ne erodira jednom kad se potopi. Koriste se razni komercijalni polimeri s teškim molekulama, a jedni od najčešćih su: vinil, epoksi, akrilni i klorirani polimeri. Problem ove vrste premaza je kratki životni vijek (12-18 mjeseci) koji je rezultat stvaranja šupljina u premazu jednom kada dođe do otapanja topivih pigmenata što također uzrokuje i povećanje hrapavosti površine. Premaz je moguće reaktivirati struganjem prazne matrice, ali to može izazvati ponovni rast morskih trava koje su se naselile u šupljinama S druge strane, ovakvi premazi imaju vrlo dobru mehaničku čvrstoću, nisu podložni pucanju i imaju dobru otpornost na atmosferske uvjete u morskom okružju (nema oksidacije i foto degradacije) [11; 21].

6.2.2 Premazi s topivom matricom (CDP)

Premazi s topivom matricom napravljeni su kako bi se izbjegao pad efikasnosti s vremenom tako što se uvelo vezivo u premaz koje se može otopiti u morskoj vodi. Vezivo se temelji na visokom udjelu prirodne smole koja se izvlači iz borovih i jelinih stabala. Kod ove vrste premaza, biocidi i topiva matrica se istovremeno otapaju i otpuštaju u kontaktu s morskom vodom, a protuobraštajna zaštita kod tradicionalnih premaza obično ne traje duže od 12-15 mjeseci budući da je brzina otapanja često prevelika u ranoj fazi, a s vremenom se i povećava. Iz tog razloga su razvijeni CDP (*Controlled Depletion Polymer*) premazi. Njihovo vezivo je ojačano sintetičkom smolom koje je znatno otpornije od prirodne smole, a ujedno kontrolira hidratizaciju i otapanje topivog veziva čime se životni vijek produljuje na 36 mjeseci. Iako se u teoriji ovi premazi mogu otapati i imaju polirajući efekt, u praksi se to ne događa zbog gomilanja bakrenih soli i ostalih netopivih spojeva što stvara debeli iscrpljeni sloj. Značajke su im zadovoljavajuće za primjenu u područjima s niskom stopom obraštanja i na brodovima s kratkim intervalima između dokiranja [12; 21].

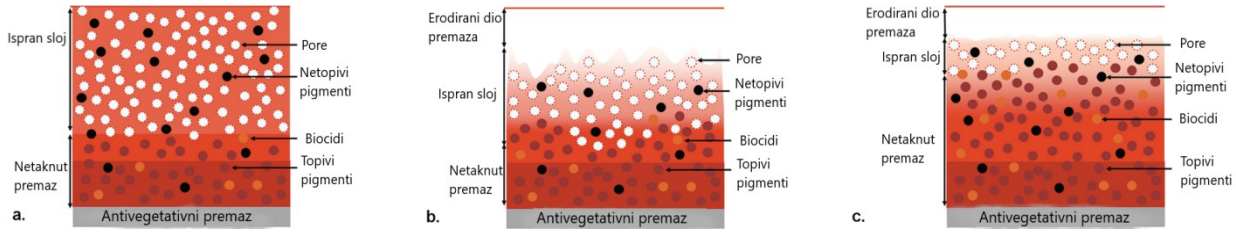
Na slici 9 je prikazana usporedba rada topivih i netopivih matrica. Minimalno otpuštanje biocida označava granicu do koje je zaštita protiv obraštanja efikasna što u kontekstu vremena u suštini označava životni vijek premaza. Promatrajući dijagrame možemo doći do zaključka da premazi s topivom matricom duže traju upravo zbog gore spomenutog veziva od prirodne ili sintetičke smole koje omogućuje kontrolirano otpuštanje biocida.



Slika 9. Radna shema i brzina otpuštanja biocida uobičajenih premaza s netopivom i topivom matricom [11]

6.2.3 Samopolirajući premazi (SPC)

Biocidi se otpuštaju u procesu hidrolize ili ionskom zamjenom između akrilnoga polimera i morske vode isključivo u blizini površine (sloj tanji od 30 μm) što omogućava nadzor otpuštanja biocida i proizvodi efekt samozaglađivanja (povoljno s hidrodinamičkog stajališta). Idealni su za primjenu na novogradnjama (čvrst i trajan film premaza). Glavni biocid je bakreni oksid zajedno s cinkovim oksidom (ZnO, ZnO_2), pojačivačem koji se brzo razgrađuje, a ne akumulira se u morskom okolišu. Mnogo su učinkovitiji od CDP premaza (stopa otpuštanja biocida je konstantna dokle god postoji sloj premaza) (slika 10) [21]. Na slici 11 prikazana je pravilno nanesena zaštita protiv obraštanja podvodnog dijela trupa broda samopolirajućim SPC premazom.



Slika 10. Prikaz trošenja biocidnih premaza. (a) Premazi s netopivom matricom; (b) Premazi s topivom matricom (CDP); (c) Samopolirajući premazi (SPC) [12]



Slika 11. Pravilno nanesena antivegetativna zaštita na brodsku konstrukciju samopolirajućim SPC premazom

6.2.4 Hibridni SPC/CDP premazi protiv obraštanja

Ovaj relativno novi tip antivegetativnih premaza kombinacija je samopolirajućih premaza i CDP tehnologije na osnovi prirodnih smola (mali udio otapala, smanjen iscrpljeni sloj). Smoli su dodani vodotopivi polimer (npr. bakreni akrilat) i pojačivač (cinkov oksid). Učinkovitost i cijena ovoga tipa premaza nalaze se između performansi i cijena SPC i CDP tehnologija [21].

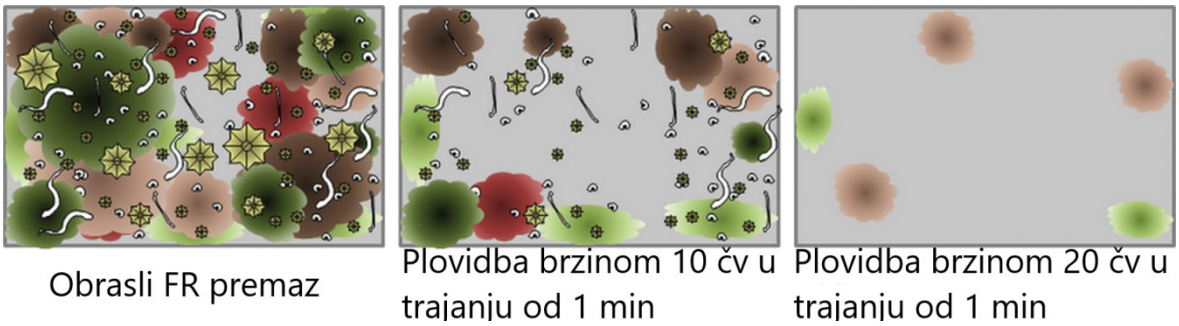
6.3 Ne toksični premazi

6.3.1 *Foul release* tehnologija

Foul release (FR) premazi protiv obraštanja se uglavnom temelje na umreženoj poli (dimetilsiloksan) (PDMS) matrici. U odnosu na uobičajene protuobraštajne premaze, oni ne oslobađaju biocide već se njihov učinak temelji na specifičnim svojstvima (niska površinska napetost, mali modul elastičnosti i mala hrapavost površine) koja omogućuju otpuštanje prilijepljenih organizama u prisutnosti hidrodinamičkih sila (npr. tijekom plovidbe). Tako, njihove protuobraštajne performanse uvelike ovise o brzini broda, pa su u razdoblju mirovanja često obrasli. Štoviše, FR premazi imaju slabu učinkovitost ispuštanja kad su u pitanju neke mikroalge poput dijatomeja *Amfora* i *Navicula*. Da bi riješili taj problem, mnogi se znanstvenici i inženjeri danas fokusiraju na sintezu novih aditiva ili polimernih matrica za razvoj novih generacija FR premaza. Obećavajući mehanizam za otpuštanje obraštaja jest stvaranje negostoljubivih površina koje slabe snagu adhezije između bioadheziva kojeg izlučuju organizmi i uronjene površine. Negostoljubive površine mogu se dobiti i korištenjem spojeva koji je mijenjaju, kao što su miješani ili cijepljeni amfifilni kopolimeri, cviterionski polimeri ili hidrogel polimeri. Specijalni aditivi ugrađeni u PDMS matricu poput punila (sepiolitna nano vlakna, modificirani grafit, karbonske nanocjevčice) i pigmenata (TiO2, ZnO) poboljšavaju svojstva otpuštanja obraštaja. Osim toga, silikonska ulja koja se koriste kao aditivi u PDMS elastomerima također poboljšavaju svojstva otpuštanja zbog odgovarajuće kritične površinske napetosti [22].

Tehnologija je nastala gotovo istovremeno kad i samopolirajući kopolimeri. Međutim, SPC tehnologija se u to vrijeme pokazala efektivnijom i jeftinijom, stoga se razvoj FR premaza nije dogodio sve do 90-ih godina kada su počele prve zabrane produkata na bazi kositra. Na slici 12 je ilustrativno prikazan samo-ispirući efekt premaza gdje se početno obraslo stanje može očistiti od obraštaja pri različitim brzinama plovidbe. Također, glatkoća premaza smanjuje ukupni otpor broda stoga se smanjuje i potrošnja goriva, a time i emisija stakleničkih plinova. Međutim, za učinkovitost FR premaza potrebne su određene minimalne

brzine plovidbe, pa je tako za uklanjanje vezanih organizama potrebna brzina od 22 čv, za otpuštanje trava 18 čv, 7 čv za uklanjanje školjki, dok brzine veće od 30 čv ne mogu ukloniti sluz [11].



Slika 12. Ilustracija samo-ispirućeg efekta FR premaza [12]

Kako bi oslabio adheziju, premaz mora posjedovati određena svojstva, a to su [11]:

- Dovoljan broj površinski aktivnih grupa koje imaju slobodu kretanja po površini
- Mali modul elastičnosti
- Glatkoću površine na molekularnoj razini kako bi se izbjegla infiltracija bioloških adhezija koje dovode do mehaničkih začepljenja
- Veliku molekularnu pokretljivost u temelju i površinski aktivne lance
- Debljinu koja može podnijeti mehaniku loma
- Molekule koje kombiniraju sva gore navedena svojstva i koja su fizički i kemijski stabilna u morskom okružju na duži period.

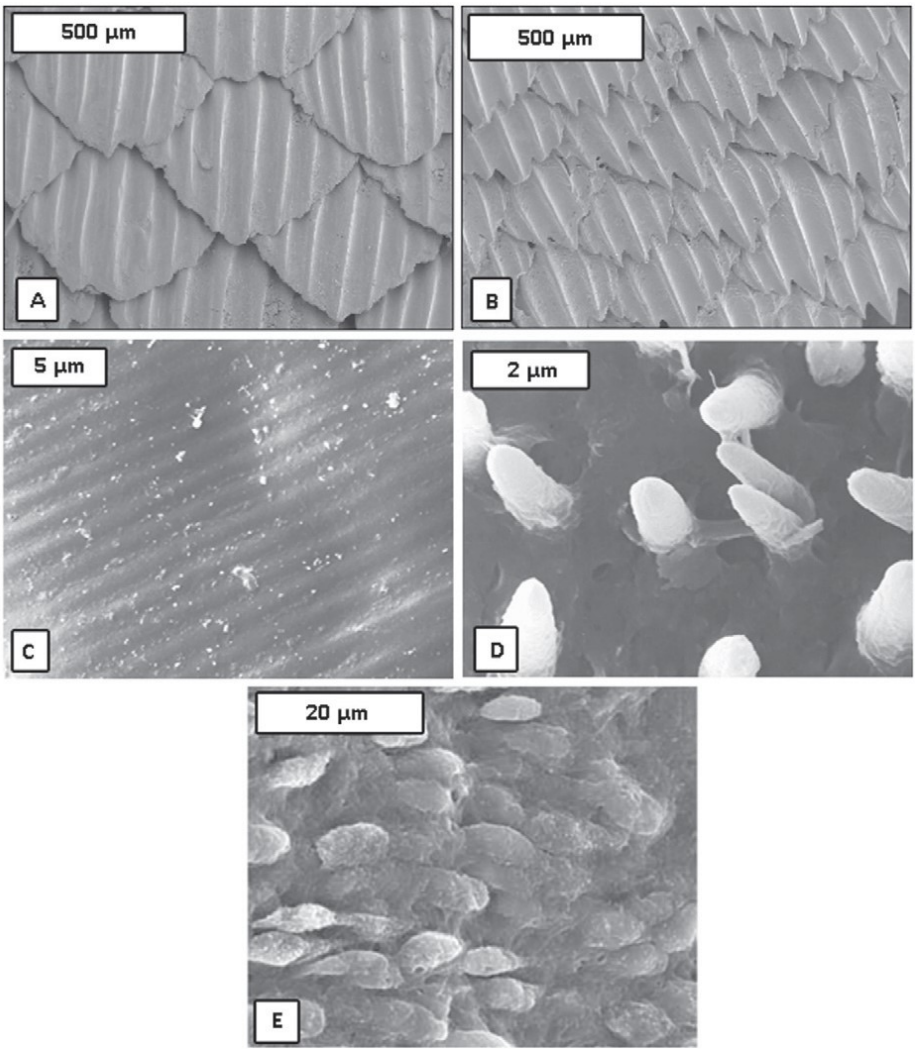
Ova svojstva su poglavito sadržana u dvjema skupinama materijala: fluorpolimerima i silikonima. Današnji komercijalni FR premazi su razvijeni kao dvostruki sustavi sastavljeni od gornjeg i donjeg sloja koji su aplicirani na antikorozivni epoksi temelj. Gornji sloj je baziran na umreženom PDMS (polidimetilsiloksan) elastomeru u koji se često stavljaju uljni aditivi kako bi se poboljšao klizav karakter [11; 12]. Međutim, prevlake od PDMS elastomera punjene uljem imaju problem lošeg prianjanja na podlogu zbog njihove male površinske energije i lakog oštećenja zbog niske tvrdoće površine [23].

6.3.2 Projektirane mikrotopografske površine

Postoje prirodne površine koje se odupiru biološkom obraštanju u moru. Ove prirodne protuobraštajne površine koriste kombinaciju kemijskih i fizikalnih struktura da bi inhibirale bioobraštaj, a mogu se naći kod organizmama poput morskih pasa, školjki i rakova. Endotel zdrave arterije jejoš jedan primjer prirodnog sustava protiv obraštanja (slika 13). Međutim,

utvrđeno je da će ove površine izgubiti svoje obrambene karakteristike zbog starosti, ozljede ili bolesti [24].

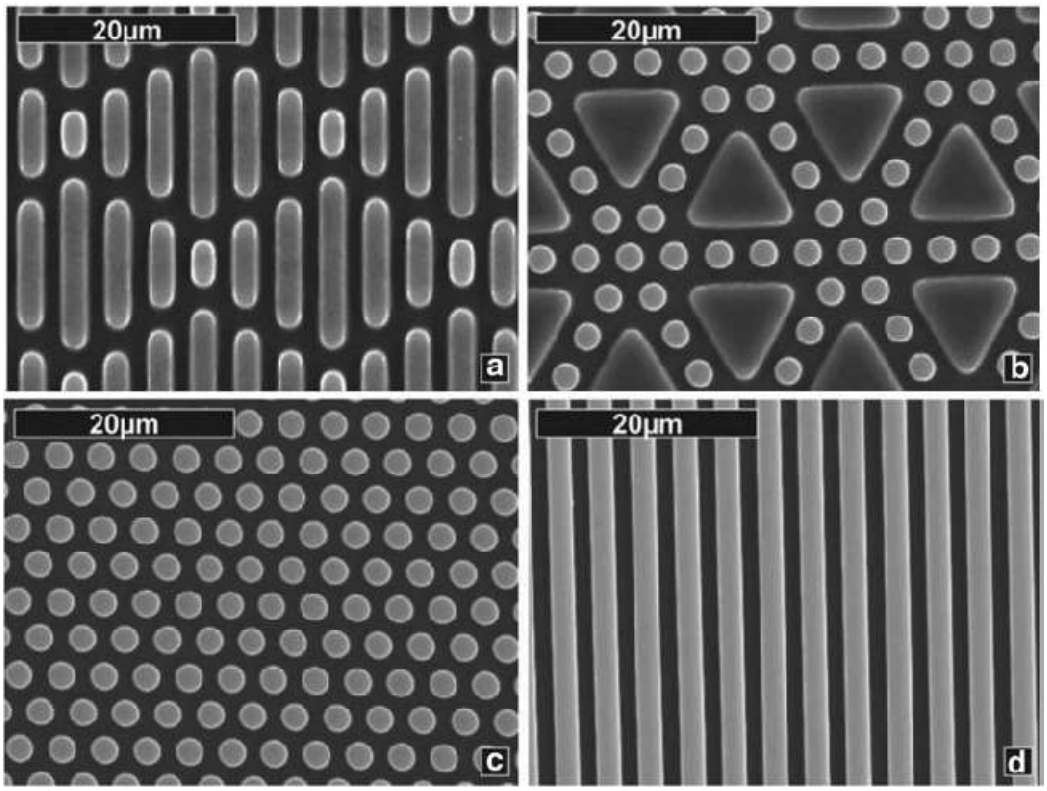
U proteklih nekoliko desetljeća napravljeno je mnogo studija o staničnim reakcijama na topografske uzorke kako na mikro, tako i nano skali. Dokazano je da su odgovarajuće skalirane mikro/nano strukture vrlo učinkovite za sprječavanje vezivanja stanica. Stanice i zoospore mogu se inhibirati na mikro i nano strukturnoj topografiji, što također dokazano odvraća kolonizaciju školjki beskralježnjaka i mijenja naseljenost algi i bakterija [25].



Slika 13. Skenirane prirodne površinske strukture: a) Koža Spinner morskog psa; b) Koža morskog psa sa Galapagosa; c) Ljuska dagnje *M. edulis*; d) Koža rakova *C. pagaurus* ; e) Svinjska plućna arterija [24]

Nekoliko dizajniranih uzoraka (slika 14), uključujući kanale, grebene, stupove i bioinspirirani *Sharklet* uzorak, proizvedeni su na PDMS elastomeru standardnom fotolitografijom i zaključeno je da bi efektivni antivegetativni premaz trebao posjedovati topografska obilježja koja su manja ili od dimenzija morskih organizama ili dijelova organizama koji istražuju površinu dok se talože. Rezultati analiza na *Ulva* zoospori o tim konstruiranim mikro-

topografijama sugerira upravo to. U usporedbi s glatkim premazom, *Sharklet* AV uzorak koji ima dimenzije manje od zoospora može učinkovito smanjiti gustoću naselja. Petronis i suradnici su također dizajnirali i pripremili silikonske površine s mikrostrukturama i dobro definiranu površinsku kemiju za potrebe protuobraštaja. Površina je dizajnirana na način da se sastoji od niza piramida ili zakovica razmjera u rasponu od 23 do 69 μm visine i periodično od 33 do 97 μm. Otpornost ovih površina protiv obraštanja testirana je školjkama. Rezultati su pokazali da je topografija rebrasta uzorka morskih pasa bila učinkovitija protiv morskog biootpada u odnosu na piramidalnu [25].



Slika 14. Skenirane elektro-mikroskopske slike projektirane topografije na površini PDMS-a: (a) 2 μm rebra duljine 4, 8, 12 i 16 μm kombinirana za stvaranje Sharklet AV; (b) 10 μm jednakostranični trokut u kombinaciji s kružnim stupovima promjera 2 μm; (c) kružni stupovi šesterokutno upakirani u promjera 2μm; (d) greben širok 2 μm odvojen kanalima širine 2 μm [25].

6.4 Smjernice za odabir protuobraštajnog premaza

Izbor vrste protuobraštajnog premaza je dijelom određen intervalima dokiranja, obično od 2,5 do 5 godina, ovisno o pravilima klasifikacijskog društva i aktivnostima plovila. Vrlo je važno da premaz za to vrijeme zadrži učinkovite performanse [9].

Radni vijek samopolirajućeg SPC antivegetativnog premaza najčešće je do 60 mjeseci dok premazi s topivom i netopivom matricom te hibridni SPC/CDP premazi ne traju više od 36 mjeseci. Učinkovita zaštita *foul release* premaza traje do 48 mjeseci gdje površina obraštaja ne bude veća od 20% ukupne površine. Kod premaza tvrde matrice, visoka razina netopive smole čini ih tvrdim i zaustavlja eroziju. Smola sadrži aktivne sastojke, a tvrdoća i trajnost takvih premaza ih čini idealnima za brza motorna plovila, plovila vezana u muljevitom području i regatne jahte. Kod premaza meke matrice, obična smola (gumena smola ili njezini derivati) otpušta aktivne sastojke s vezivom. S obzirom da su topivi u vodi, oni se progresivno otapaju čime se postiže ekonomična zaštita [21; 11].

Na radni vijek premaza također utječe i učinkovitost pripreme površine. Da bi se postiglo optimalno prianjanje i trajnost sustava premaza, potrebna je pažnja za vrijeme gradnje kao i za vrijeme dokiranja kako bi se osiguralo da se sav preostali biofilm, ostaci bioobraštaja ili druga površinska onečišćenja u potpunosti uklone prije nanošenja sustava premaza. Također, treba voditi računa o uvjetima u kojima se aplicira protuobraštajni sustav, te iskustvo i sposobnost radnika [9; 26].

Izbor antivegetativnog sustava premaza temelji se i na operativnom profilu broda. Za brodove male do srednje brzine plovidbe, male aktivnosti i nedovoljno poznatog operativnog profila, preporučaju se samopolirajući premazi velike brzine ispiranja i velike debljine koji su uglavnom skuplji u odnosu na samopolirajuće premaze male brzine ispiranja. S druge strane, brodovi srednje do velike brzine plovidbe i velike aktivnosti mogu efikasno biti zaštićeni samopolirajućim premazima male brzine ispiranja ili *foul release* premazima. Bez obzira na vrijeme u službi, sprječavanje i minimiziranje obraštanja najbolje se postiže primjenom samopolirajućih kopolimernih ili *foul release* sustava. SPC sustavi pogodni su za sve brodove, dok su FR sustavi učinkoviti samo za brodove velike aktivnosti koji plove pri srednjim i velikim brzinama (>10 čv) [26].

U odabiru premaza sudjeluju brodovlasnik i brodogradilište, kao i međunarodne organizacije. Brodovlasnici i brodogradilišta obično imaju dugoročnu suradnju s proizvođačima premaza za brodove, te biraju premaze koji će omogućiti najdužu moguću zaštitu brodske strukture. Tijekom postupka nanošenja premaza, brodogradilište mora zadovoljiti ugovorene uvjete te se postupak nadgleda od strane stručne osobe brodovlasnika i proizvođača premaza.

Za brodovlasnike je vrlo važno da je sustav premaza izdržljiv, jednostavan za održavanje i isplativ. Svi današnji anivegetativni premazi skuplji su od ranije dostupnih TBT-SPC premaza. FR premazi su cijenom po litri tri do četiri puta skuplji od trenutne SPC tehnologije, koja je nadalje skuplja od hibridnih protuobraštajnih sustava i CDP-a. Međutim, cijena premaza samo je jedan od čimbenika koji doprinosi ukupnim troškovima antivegetativne zaštite. Ostali relevantni troškovi uključuju čišćenje trupa, pripremu površine, nanošenje boje i najam suhih dokova. Kada su ti dodatni troškovi uzeti u obzir zajedno s procijenjenim vijekom trajanja premaza, tada je procijenjeni ukupni trošak FR premaza manji od samopolirajućih SPC premaza po kvadratnom metru godišnje, iako je trošak po litri znatno veći. Nadležna tijela, kao što su klasifikacijska društva i državne lučke uprave, vode računa da premaz koji se nanosi na podvodni dio broda nije štetan za morske organizme [27; 28].

7 PREMAZI NA BAZI SILIKONA

Silikonski elastomeri (tzv. silikonski kaučuk) su elastomeri temeljeni na linearnim polimerima velike molekularne težine (uglavnom polidimetilsiloksani), koji se također mogu modificirati kovalentnim uvođenjem funkcionalnih skupina. Dostupni su u obliku tekućine ili paste vulkanizirane na sobnoj temperaturi koja može služiti kao brtvilo, ljepilo i također kao guma ili baza [29].

Silikoni se koriste u mnogim sustavima zaštitnih prevlaka industrijskih površina zbog svojih jedinstvenih fizikalnih i kemijskih svojstava (slika 15). Materijali dobiveni od PDMS-a posjeduju visoko umrežene molekularne lance s poboljšanim mehaničkim svojstvima. Otkriveno je da zaštitni filmovi izrađeni od PDMS-a formiraju vrlo stabilne kemijske veze na površinama i njihova oksidna (-Si – O-) mreža se također može uključiti u aktivne molekule za pojačanje nekih svojstava. Jedna od pogodnosti upotrebe silikona kao bazu za premaze njihov široki spektar u svrhu sinteze materijala [30].



Slika 15. Ruka *dredgera* zaštićena sivim silikonskim antivegetativnim premazom u svrhu lakšeg održavanja

Iako su FR premazi na bazi silikona ekološki prihvatljivi zbog smanjenog otpora broda i kemijske stabilnosti, oni imaju i neke nedostatke. Niska površinska napetost korisna je za performanse, ali slabi čvrstoću prianjanja između premaza i podloge. Potreban je donji sloj za poboljšanje prianjanja, što povećava troškove i vrijeme rada. Osim toga, ovi premazi

uglavnom imaju loša mehanička svojstva i podložni su mehaničkim oštećenjima poput rezanja, kidanja i pucanja, što smanjuje njihov životni vijek. Uostalom, imaju loša svojstva protiv obraštanja u statičkim uvjetima, gdje ne mogu spriječiti obraštaj dijatomeja i bakterija [31]. Također, poteškoće se javljaju i u sprječavanju akumulacije sluzi. Sluz se nakuplja na podvodnom dijelu trupa kao rezultat stvaranja algi, dijatomeja i bakterija, kao i taloga s morskog dna. Određene SPC prevlake mogu smanjiti taloženje sluzi, ali to nije moguće sa FR premazima koji ne koriste biocide za kontrolu obraštanja. Sluz ima vrlo nizak površinski profil i raste unutar viskoznog sloja u blizini trupa i može ostati netaknuta čak i pri brzinama većim od 30 čvorova. Sastavljeni od različitih bioloških komponenti, taložne filmove je teško kvantificirati i stoga se ne mogu lako proučiti [32]. U posljednjih nekoliko godina uloženo je mnogo napora za poboljšanje performansi FR premaza, pa su u tu svrhu napravljene određene modifikacije.

7.1 Istraživanja o modifikacijama premaza na bazi silikona

7.1.1 Poboljšanje mehaničkih svojstava

Mehanička čvrstoća silikonskih premaza može se poboljšati miješajući ih s nano filerima. Pokazalo se da je zatezna čvrstoća i produžetak PDMS prevlaka povećan dodatkom karbonske nano cjevčice (CNT). Napravljeni su trokomponentni kompozitni premazi ugradnjom grafen oksidnih (GO) limova i aluminijskih nano štapova u silikonski elastomer, čime se povećala fleksibilnost i čvrstoća elastomera. Uključili su također i nanosfere od titan oksida (TiO_2) u PDMS matricu čime se povećavala krutost nano kompozita. TiO_2 modificirani silikonski premaz mogao bi umanjiti nakupljanje biofilmova, spriječiti naseljavanje ličinki i eliminirati svijetlom aktivirane makroobraštaje. Općenito, samo organizmi u kontaktu s površinom su podvrgnuti fotokatalitičkom učinku, čime se smanjuje rizik za neciljane organizme. Međutim, TiO_2 treba fotoaktivaciju UV svjetlom, a neaktivan TiO_2 imao bi ograničen učinak na organizme, pa je takav premaz teško koristiti u velikim aplikacijama [31].

7.1.2 Poboljšanje snage adhezije

Uvođenje epoksidne ili urea skupine (derivat ugljične kiseline) u silikon može se poboljšati mehanička čvrstoća i prianjanje na podlogu. Sintetizirani su epoksidno modificirani silikonski premaz sa izocijanat PDMS-om i alifatskim (nearomatski ugljikovodici) epoksidnim smolama te su silikonsko-epoksidne smole učvršćene aminskim učvršćivačem. Vlačna snaga veze

premaza s temeljnim premazom povećana je do 2 MPa, što je dovoljno za zadržavanje cjelovitosti premaza kod otpuštanja organizama hidrodinamičkom smičnom silom. Također ukazuje na poboljšanje u čvrstoći adhezije. Razvijeni su također i umreženi polisiloksan poliuretanske prevlake. Zbog razlike u topljivosti, PDMS segmenti migriraju na površinu i poliuretanske komponente se talože na podsloj tijekom stvaranja filma. Uretanske grupe mogu formirati vodikove veze visoke gustoće sa supstratom, a na preostale izocijanitne skupine mogu reagirati hidroksilne skupine u epoksidnoj smoli tako da je čvrstoća adhezije poboljšana. PDMS-poliuretanski premazi nemaju samo FR svojstva, već i dobru adheziju. Ugradnja skupina uree u silikonski premaz može također poboljšati mehanička svojstva i svojstva prianjanja formiranjem vodikovih veza sa supstratom. Poliureja na bazi PDMS-a s mekim segmentima PDMS-a i tvrdim segmentima 1,6-heksandiamina prevlakama omogućuje čvrstoću prianjanja do 2 MPa, puno veću od komercijalnog PDMS-a (~0,4 MPa). Premaz tako zadrži svoj integritet u ispitivanju kod dinamičkog morskog polja te nakon tri ciklusa površina ostaje neobrasla [31].

7.1.3 Poboljšanje svojstva otpuštanja obraštaja

Da bi se poboljšala otpornost na obraštanje FR premaza na bazi silikona u statičkim uvjetima, uvedeni su amfifili, cviteroni, kvarterne amonijeve soli (QAS). Amfifili na bazi poli(etilen-glikol)-a (PEG) imaju otpornost na adheziju proteina i stanica zbog hidracijskog sloja, pa su napravljeni neki pokušaji njihove upotrebe protiv obraštanja. *International Paint* razvio je FR premaze Intersleek 1100SR 2013. godine koji su pokazali dobro ponašanje protiv školjaka (*B. amfitrit*) i dijatomeja (*N. incerta*). Olsen i sur. [33] pripremili su premaz miješanjem amfifila PDMS-PEG sa PDMS koji je pokazao dobru učinkovitost na dvije različite lokacije na kojima je bio potopljen u morsku vodu. Galli i sur. [34] su sustavno istraživali antivegetativna svojstva PDMS matrica inkorporiranih s amfifilnim polimerima. Dodali su amfifilni blok kopolimer koji se sastoji od PDMS bloka i PEG polistirenskog bloka, modificiranog fluoroalkilom. Premaz je imao hidrofobna i lipofobna svojstva neovisna o sastavu i sadržaju kopolimera zbog kemijske nespojivosti kopolimera i PDMS-a. Biološka ispitivanja pokazala su da modificirani premaz ima višu stopu uklanjanja *Ulva* spore nego konvencionalni PDMS [31].

7.1.4 Deformirajući silikonski premazi

Inspirirani biološkim površinama sa sposobnošću samočišćenja deformacijom i gibanjem, Zhao i sur. [35] proizveli su površinu od silikonskog elastomera s deformabilnom topografijom kao odgovor na vanjske podražaje. Vanjsko električno polje može deformirati polimernu površinu čime se biofilmovi (*Cobetia marina*) mogu aktivno i učinkovito odvojiti. Uklanjanje biofilma povećavalo se s površinskom deformacijom. Deformacija polimera također je značajno smanjila smičnu silu potrebnu za odvajanje školjki. Ispitana je i kontrolirana deformacija silikonskih elastomera pneumatskim aktiviranjem kako bi se razumjelo oslobađanje biofilma u laboratorijskim i terenskim ispitivanjima. U oba slučaja kontrolirana deformacija elastomernog supstrata odvojila je formirane biofilme. Zapravo deformacija dovodi do dinamičke površine na kojoj se mikroorganizmine mogu prilijepiti. Tian i sur. [36] napravili su grafensko-silikonski elastomer (GSE), kompozitni materijali s pomičnom strukturom šiljaka po uzoru na površinu mekog korala. Premaz je imao podesivi modul elastičnosti, nisku površinsku napetost i jaku elektronegativnost. Pokazao je dobre anti adhezijske performanse protiv gram – negativne i gram-pozitivne bakterije i u statičkim i u dinamičkim uvjetima. Računalna simulacija dinamike fluida pokazala je da GSE film stvara harmonični deformacijski pokret koji odvodi bakterije s površine. Ipak, njegova dugoročna trajnost i postojanost trebaju se testirati u budućnosti [31].

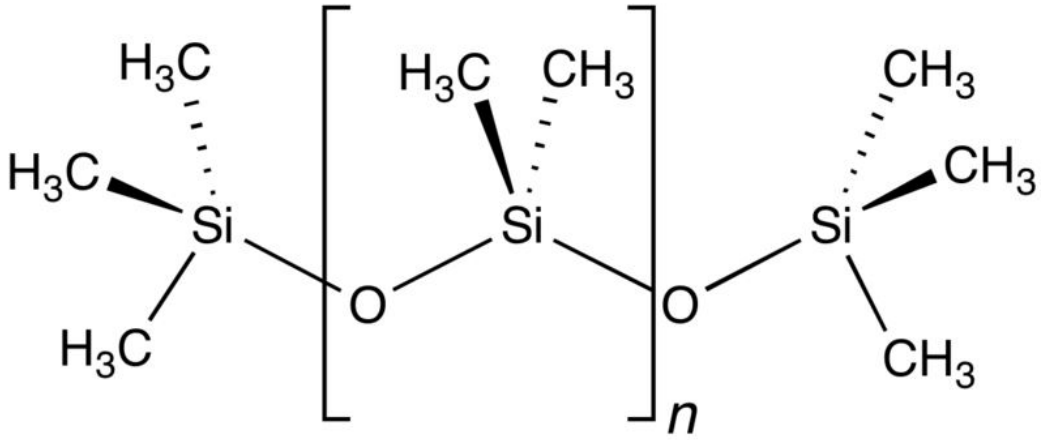
7.1.5 Samoobnovljivi silikonski premazi

Kao i oponašanje prirodnih organizama, posljednjih godina razvijaju se polimeri za premaze koji imaju svojstvo smoobnavljanja. Očekuje se da će samoobnavljanje povećati stabilnost i postojanost u dugotrajnim primjenama morskih protuobraštajnih premaza. Poznato je da su PDMS elastomeri skloni mehaničkim oštećenjima i ne mogu se samostalno popraviti zbog svojih umreženih struktura. Nedavno su Liu i sur. [37] razvili samoobnovljive poliureja premaze temeljene na PDMS-u.

Učinak samoobnavljanja pripisan je vodikovim vezama visoke gustoće u poliureji. Odrezan elastomer mogao se oporaviti za 48 sati na sobnoj temperaturi i u zraku i u morskoj vodi. Učinkovitost samo samoobnavljanja bila je veća od 90%. Uvođenje organskog antifaulansa 4,5-dikloro-2-n-oktil-4-izotiazolin-3-on (DCOIT) može dodatno poboljšati učinkovitost samoobnavljanja. Dosegao je 100% s 10% mase DCOIT. Lanci poliureje postaju fleksibilniji kada se miješaju s DCOIT koji djeluje kao plastifikator, tako da se učinkovitost samoobnavljanja povećava [31].

7.2 Struktura silikonskih premaza

FR premazi su poglavito napravljeni od silikonskih elastomera koji se sastoje od organskih i anorganskih grupa. Temelj čine silikonski i kisikovi atomi gdje je svaki atom silikona povezan za dvije organske grupe, a zadnji atom u lancu za treću grupu koja može biti hidroksilna, amino ili alkilna. U najčešćem silikonskom elastomeru, PDMS, treću grupu čini metil skupina (slika 16).



Slika 16. Kemijska struktura PDMS elastomera

Da bi se osiguralo pravilno formiranje filma, silikonski polimeri moraju biti umreženi. Iz praktičnih razloga, najpoželjnija metoda umrežavanja je sobna temperatura vulkaniziranog tipa koji se može formulirati i primijeniti za premaze na velikim strukturama poput brodova. Silikonska formulacija koja se koristi za morske FR premaze temelji se na dvije dobro poznate reakcije očvršćivanja: reakcija hidrosililacije i reakcija kondenzacije. Reakcija hidrosililacije događa se između dva prethodnika polisiloksanskog tipa: jedan koji sadrži krajnje skupine vinila i ostale noseće hidrosilanske skupine,koji djeluju kao umreživači. Iako vrlo učinkovita, najčešće bezbojna, tekuća i topiva u silikonskom ulju, katalizatori na bazi kositra prijavljeni su kao toksični. Nedavna istraživanja su predložila nove katalizatore bez kositra za umrežene FR silikonske elastomere za primjene u moru, uključujući katalizatore na bazi cinka (npr. cink (2,2,7-trimetil-3,5-oktanedionat)), kao i nemetalne katalizatore [31; 12].

Sustavi stvrdnjavanja kondenzacijom također se često koriste za proizvodnju silikonskih elastomera. Do reakcije kondenzacije dolazi između prethodnika polisiloksanskog tipa koji sadrži silanol krajnje skupine i unakrsnog veznika što rezultira siloksan (Si – O – Si) vezom i oslobađanjem hlapljive odlazeće skupine [12].

Poliureja zasnovana na PDMS-u (koja sadrži –NHC (= O) NH – urea veze) i poliuretanu (koji sadrže –NHC (= O) O – uretanske veze), sintetizirani su kako bi se poboljšala adhezija na supstrat uz pomoć interakcije vezanja vodika polarne uree ili uretanske skupine. U slučaju poliurejskih premaza temeljenih na PDMS, pripravak koji sadrži 41% mase tvrdog segmenta

poliureje rezultirao je većim postotkom uklanjanja dijatomeje *Navicula* od PDM homopolimernog premaza pod pritiskom mlaza vode (≅ 20 kPa). Ovaj premaz bio je hidrofoban, sa statičkim kutom kontakta s vodom od oko 100° koji se smanjio na oko 95° nakon 60 dana uranjanja u umjetnu morsku vodu. Kutovi kontakta s vodom za pomicanje i povlačenje bili su 105°, odnosno 89°. U dizajnu takvih premaza važno je osigurati da površine predstavljaju siloksansku površinu čak i nakon potapanja u vodu, te da polarne skupine uree/uretana koje prelaze na sučelje polimer-voda ne uzrokuju snažne veze sa sekretom kojeg izlučuju morski organizmi [31].

7.3 Hibridni premazi na bazi silikona

Da bi poboljšali prijanjanje i trajnost materijala za premaze na bazi silikona uz zadržavanje inherentnih svojstava FR silikonske komponente, istražuju se rješenja sintetskim putovima uključujući ugradnju nanofilera, modifikaciju silikonske matrice s poliuretanskim, epoksi ili fluoriranim segmentima ili uvođenje antifaulansa.

7.3.1 Fluorirani silikonski premazi

Fluorirani spojevi i polimeri koji sadrže fluorirane dijelove poznati su po svojoj vrlo niskoj površinskoj energiji i hidrofobnosti. Napravljeno je nekoliko pokušaja poboljšavanja FR premaza na bazi silikona ugradnjom fluoriranih skupina u elastomernu silikonsku mrežu. Sintetiziranje epoksidnih oligofluorosiloksana za stvaranje očvrsnutih filmova u komercijalnim FR premazima pokazalo je dobro uklanjanje *Ulva* spore. Također, razvijeni su premazi koji sadrže fluoriranu silikonsku smolu s umreženom nefluoriranom organo polisiloksanskom smolom. Za površinske energije takvih premaza utvrđeno je da su niže od onih čistih silikonskih i da će se smanjivati s povećanjem količine fluora u mreži. Premazi temeljeni na PDMS-u koji sadrže 55% nanofluoroheksila potopljeni u morsku vodu na 15 mjeseci pokazali su manje obraštanje školjkama nego na nefluoriranom PDMS-u. Međutim, razina obraštaja algi bila je veća kod fluorosilikona. Pokazalo se da se svi obraštaji lako uklanjaju s površine vlažnom spužvom, ali vrste koje je obično teže ukloniti su bile školjke. Vrlo malo brioza smjestilo se na fluorosilikon, a školjke koje su se taložile bilo je lakše ukloniti iz fluorosilikona. Kod čistog PDMS-a, neke školjke se "urezuju" u premaz i pričvršćuju se izravno na supstrat. Međutim, to se nije dogodilo s fluorosilikonom [12].

Što se tiče energetske efikasnosti i smanjenja emisije štetnih plinova, u odnosu na obične silikonske premaze ova tehnologija daje 2% veću uštedu, a u odnosu na SPC premaze 6%. Za VLCC brod trenutno zaštićen SPC premazom to bi značilo uštedu od 9.300 tona goriva (2,8 milijuna USD) i smanjenje emisije CO_2 za 12.000 tona u periodu od pet godina [38].

7.3.2 Hidrogel silikoni

Kao što je prethodno opisano, na silikonske FR premaze utječe kolonizacija dijatoma, jer hidrofobne površine pogoduju adheziji takvih organizama. Da bi se riješio taj problem, Hempel je razvio novu generaciju FR premaza kroz pristup „hidrogel silikona". Hidrogeli su umrežene polimerne strukture koje sadrže ili kovalentne veze ili fizičke poprečne veze, asocijacijske veze kao što su vodikove veze ili jake van der Waals – ove sile između lanaca. Ove hidrofilne polimerne mreže su netopljive u vodi, ali mogu biti natečene i apsorbiraju vodu više od 99% svoje originalne težine. Hidrogeli se obično koriste u medicinskim primjenama, jer je poznato da minimiziraju proteinske i bakterijske adhezije. Hidrogeli su prvi puta korišteni tijekom razvoja materijala mekih kontaktnih leća krajem 1950-ih. Danas se hidrogeli koriste u brojnim biomedicinskim primjenama, uključujući oftalmološke uređaje, biosenzore, biomembrane i nosače za isporuku lijekova ili proteina. U novije je vrijeme nekoliko studija istraživalo potencijalnu uporabu hidrogela u svrhu kontrole obraštanja. Testirali su se razni gelovi protiv adhezije morskih bakterija, pronalazeći najbolje rezultate s modificiranim poli(vinil-alkohol) gelom. Pokazalo se da hidrogeli koji sadrže PEG pokazuju obećavajuću otpornost na prljavštinu i FR svojstva protiv različitih organizama morskog obraštanja, kao što su morske bakterije, dijatome, alge i školjke. Hempel je kombinirao hidrogel s prethodnom silikonskom FR tehnologijom putem komercijalne boje HempasilX3. Njihov hidrogel-modificirani FR silikon održava hidrofilniju površinu što usporava taloženje dijatomske sluzi u usporedbi sa silikonskim premazom. Jednom kada dođu u kontakt s vodom, oni postaju hidratizirani i daju određeni hidrofilni karakter inače hidrofobnoj matrici i aditivima. Nadalje, PDMS matrica služi i kao spremnik hidrogela koji regeneriraju površinski sloj ako je on oštećen, na primjer, mehaničkom abrazijom. Učinkovitost hidrogelnih FR premaza testirana je na mekim obraštajnim organizmima (bakterije *C. lytica* i diatom *N. incerta*) i organizmima tvrdog obraštaja (školjka *A. amfitrit*). Štoviše, segregacija hidrogela na površini premaza dovodi do manjeg trenja trupa tijekom dužih vremenskih razdoblja što značajno doprinosi manjoj potrošnji goriva. Zapravo, koeficijenti trenja gelova općenito su mnogo niži od krutih tvari, što je povezano s visokim sadržajem vode u mreži hidrogela [12].

7.3.3 Silikoni s nanofilerima

Prirodna sepiolitna nano vlakna ugrađena u silikonski premaz nazvan Sylgard 184 koji je očvrsnut procesom hidrasilacije poboljšavaju njegova mehanička svojstva bez slabljenja protuobraštajnih i FR svojstava. Otprilike 0,1 do 5 μm u duljini i u promjeru od 5 do 40 nm, ti nanofileri pridonijeli su progresivnom porastu modula elastičnosti premaza s povećanjem opterećenja (od 2,6 MPa za neopterećenu formulaciju do 6 MPa). Poboljšano je otpuštanje *Ulva* spora, ali jačina adhezije larvi *A. amfitrita* bila je veća u odnosu na nepopunjeni PDMS. Za razliku od sepiolita, na modul elastičnosti PDMS-a nije utjecala ugradnja malih količina ugljikovih nanocjevčica (CNT) (do 0,2 % mas.), kao ni na površinska svojstva prije uranjanja u vodu. Utvrđeno je da CNT smanjuje gubitak hidrofobnosti PDMS premaza pri uranjanju u vodu, a dodavanje malih količina CNT-a također poboljšava oslobađanje *Ulva* spora. Nadalje, dodavanje samo 0,05 % mas. CNT-a neispunjenim PDMS-ima može prepoloviti iznos potrebne kritične sile za uklanjanje odraslih školjki *A. amphitrite* [12].

8 EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada provedena su terenska i laboratorijska ispitivanja dvije vrste protuobraštajnih premaza nanesenih na čelične uzorke (pločice), a koji se koriste za zaštitu podvodnog dijela brodskog trupa. Terenskim ispitivanjem su promatrana antivegetativna svojstva premaza, a laboratorijskim ispitivanjima otpornost na koroziju. Pripremljeno je ukupno osam uzoraka debljine 5 mm. Cilj eksperimentalnog rada bio je usporediti dvije tehnologije protuobraštajnih premaza, te prikazati njihova svojstva kao i važnost cijelog sustava zaštite premazima podvodnog dijela trupa broda. Tehnologije protuobraštajnih premaza koje su ispitane su:

- Samopolirajući kopolimeri, SPC
- *Foul release* premaz na bazi silikona.

8.1 Sustavi premaza

Na podlogu koja se štiti najčešće se nanosi sustav premaza. Osim obraštanja, podvodni dio trupa broda potrebno je zaštititi i od korozije koja može nastati npr. u slučaju oštećenja premaza. U tu svrhu se, prije protuobraštajnog premaza, nanose i antikorozivni premazi. Također, da bi se osiguralo što bolje prianjanje i izbjeglo ljuštenje ili odvajanje premaza u sustavu, nanose se i tzv. vezni premazi koji omogućuju dobru međusobnu povezanost. To dakako povećava troškove gradnje i ukupnu masu brodske konstrukcije. Međutim, u izostanku tih komponenti, ugrožena je sigurnost, kako broda, tako i okoline.

8.1.1 Samopolirajući kopolimeri, SPC

U tablici 2 prikazan je sustav premaza za tehnologiju samopolirajućih kopolimera. Sustav se sastoji od tri komponente: antikorozivne, vezivne i protuobraštajne.

Tablica 2. Sustav premaza sa samopolirajućim antivegetativnim slojem

Redni broj premaza	Naziv boje	Tip boje
1. premaz	HEMPADUR QUATTRO XO 17870	Epoksi premaz
2. premaz	HEMPADUR 47182	Epoksi premaz
3. premaz	HEMPEL GLOBIC 6000	Protuobraštajni premaz

8.1.1.1 Opis i svojstva premaza u SPC sustavu

HEMPADUR QUATTRO XO 17870

Dvokomponentni univerzalni temelj na bazi čistog epoksida koji otvrdnjavanjem prerasta u tvrd i izdržljiv premaz otporan na abraziju i morsku vodu. Dostupan je u različitim stupnjevima pigmentacije aluminijem ili vlaknima čime se postiže optimizirana izvedba premaza koji je u stanju udovoljiti čitavom nizu oštrih uvjeta u eksploataciji. Koristi se kao univerzalni sustav premaza na bazi čistog epoksida koji ne zahtijeva nanošenje temelja za eksploataciju kako u atmosferskim uvjetima tako i u vodi, uključujući tankove vodenog balasta koji će biti zaštićeni u skladu sa zahtjevima IMO-PSPC prema IMO Rezoluciji MSC.215(82). Namijenjen je nanošenju tokom cijele godine na temperaturama sve do -10°C te u uvjetima gdje se traži kratak međupremazni interval i brzo rukovanje [39]. U tablici 3 dana su fizikalna svojstva premaza.

Tablica 3. Fizikalna svojstva HEMPADUR QUATTRO XO 17870 premaza

Šifra nijanse/Nijansa	50630/Crvena
Izgled premaza	Polu-mat
Volumni sadržaj suhe tvari, %	80 ± 2
Teoretska izdašnost	6,4 m^2/l – 125 μm
Sadržaj HOS	178 g/l
Potpuno skrućen	5 dana (20 ˚C) 15 dana (5 ˚C)
Gustoća	1,5 kg/l
Plamište	35 ˚C
Omjer miješanja (baza:kontakt)	4:1 volumno
Način nanošenja	Bezračni raspršivač/Kist/Valjak

HEMPADUR 47182

Dvokomponentni antikorozivni epoksi premaz koji otvrdnjava pomoću modificiranog poliamidnog adukta. Za eksploataciju u atmosferskim uvjetima i za stanje uronjenosti koristi se kao vezni premaz između epoksi premaza i premaza koji suše fizikalnim putem. Za eksploataciju u stanju uronjenosti on također može nadomjestiti jedan antikorozivni sloj za podvodni sustav premaza i istovremeno biti vezni premaz za protuobraštajni premaz ili se također može koristiti kao izolacijski premaz za stare protuobraštajne premaze [40]. U tablici 4 dana su fizikalna svojstva premaza.

Tablica 4. Fizikalna svojstva HEMPADUR 47182 premaza

Šifra nijanse/Nijansa	25150/Žućkasto-siva
Izgled premaza	Mat
Volumni sadržaj suhe tvari, %	62 ± 1
Teoretska izdašnost	5 m^2/l – 125 µm
Sadržaj HOS	365 g/l
Potpuno skrućen	7 dana (20 ˚C)
Gustoća	1,4 kg/l
Plamište	28 ˚C
Omjer miješanja (baza:kontakt)	7:1 volumno
Način nanošenja	Bezračni raspršivač/Kist

HEMPEL GLOBIC 6000

SPC protuobraštajni premaz s visokim sadržajem suhe tvari na bazi tehnologije akrilnih nano kapsula. Osigurava nisku stopu trenja i brzu aktivaciju poliranja i optimalnu izvedbu od prvog dana. Patentirana mikrovlakna daju mehaničku snagu protiv pucanja i ljuštenja. Proizvod ne sadrži organokositrene spojeve kao biocide i u skladu je s Međunarodnom konvencijom o nadzoru štetnih sustava protiv obraštanja brodova, usvojenom od strane IMO. Upotrebljava se za novogradnje i u održavanju za podvodni dio trupa i pojas gaza na brodovima za intervale između dokiranja do 60 mjeseci [41]. U tablici 5 dana su fizikalna svojstva premaza.

Tablica 5. Fizikalna svojstva HEMPEL 6000 premaza

Šifra nijanse/Nijansa	51110/Crvena
Izgled premaza	Mat
Volumni sadržaj suhe tvari, %	58 ± 1
Teoretska izdašnost	5,8 m^2/l – 100 µm
Sadržaj HOS	383 g/l
Površinski suh	15 min (20 ˚C)
Potpuno suh	2 h (20 ˚C)
Gustoća	1,8 kg/l
Plamište	27 ˚C
Način nanošenja	Bezračni raspršivač

8.1.2 *Foul release* premaz na bazi silikona

U tablici 6 prikazan je sustav premaza na bazi silikona. Sustav se sastoji od tri komponente gdje su epoksi i protuobraštajni premazi naneseni u dva sloja.

Tablica 6. Sustav premaza sa silikonskim *foul release* slojem

Redni broj premaza	DSF (µm)	Naziv boje	Tip boje
1. premaz	200	BANNOH 5000 AC	Epoksi premaz
2. premaz	175	BANNOH 5000 AC	Epoksi premaz
3. premaz	100	BIOCLEAN SEALER Bi	Modificirani epoksi premaz
4. premaz	125	BIOCLEAN BIO	Silikonski protuobraštajni premaz
5. premaz	75	BIOCLEAN BIO	Silikonski protuobraštajni premaz

8.1.2.1 Opis i svojstva premaza u silikonskom *foul release* sustavu

BANNOH 5000 AC

Višenamjenski epoksid bez otapala koji pruža dobra fizička i antikorozivna svojstva. Za brodove je prilagođen kao univerzalni temeljni premaz za većinu područja. Najčešće se koristi kao antikorozivni premaz za trup broda, izložene palube, nadgradnje, balastne spremnike, čelične konstrukcije i uronjena područja [42]. U tablici 7 dana su fizikalna svojstva premaza.

Tablica 7. Fizikalna svojstva BANNOH 5000 AC premaza

Nijansa	Tamno siva
Volumni sadržaj suhe tvari	100%
Teoretska izdašnost	0,32 m^2/l
Površinski suh	9 h (20 ˚C)
Potpuno suh	16 h (20 ˚C)
Gustoća	1,54 kg/l
Plamište	141 ˚C
Način nanošenja	Bezračni raspršivač/Kist/Valjak
Omjer miješanja (baza:kontakt)	4:1 volumno

BIOCLEAN SEALER Bi

Modificirani poliuretanski premaz koji se koristi u CMP BIOCLEAN sustavu premaza. Najčešće se koristi kao temeljni premaz u *foul release* sustavu za zaštitu podvodnog dijela trupa [43]. U tablici 8 dana su fizikalna svojstva premaza.

Tablica 8. Fizikalna svojstva BIOCLEAN SEALER Bi premaza

Nijansa	Svijetlo siva
Volumni sadržaj suhe tvari	60 ± 2 %
Teoretska izdašnost	0,167 m^2/l
Površinski suh	4 h (20 ˚C)
Potpuno suh	10 h (20 ˚C)
Gustoća	1,31 kg/l
Plamište	25 ˚C
Način nanošenja	Bezračni raspršivač/Kist
Omjer miješanja (baza:kontakt)	77:23 volumno

BIOCLEAN BIO

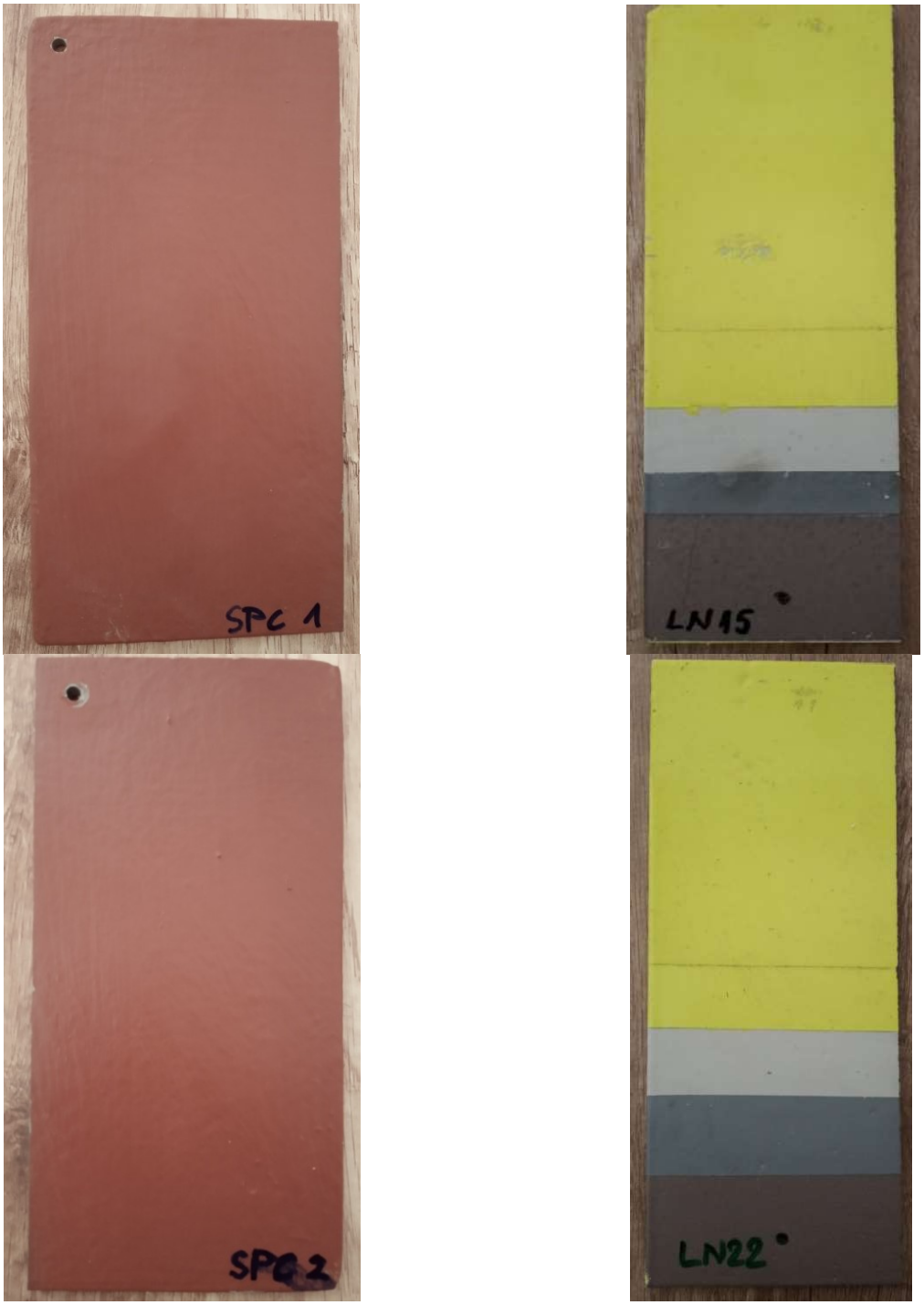
Najčešće se koristi kao završni premaz u *foul release* sustavu i posebno je dizajniran za prekooceanske brodove i brza obalna plovila [44]. U tablici 9 dana su fizikalna svojstva premaza.

Tablica 9. Fizikalna svojstva BIOCLEAN BIO premaza

Nijansa	Žuta
Volumni sadržaj suhe tvari	71 ± 2 %
Teoretska izdašnost	0,282 m^2/l
Površinski suh	2 h (20 ˚C)
Potpuno suh	4 h (20 ˚C)
Gustoća	1,03 kg/l
Plamište	34,5 ˚C
Način nanošenja	Bezračni raspršivač/Kist
Omjer miješanja (baza:kontakt:akcelerator)	75:19:6 volumno

8.2 Uzorci

Uzorci korišteni u eksperimentalnom dijelu rada su čelične pločice debljine 5 mm dimenzija 100x250 mm (FR) i 100x200 mm (SPC) (slika 17 i 18). Na FR uzorcima je vidljiv cijeli sustav zaštitnih premaza gdje je žuti silikonski protuobraštajni premaz završno nanesen samo na dio ispitne površine dimenzija 100x160 mm, dok je kod SPC uzoraka sustav premaza sa crvenim samopolirajućim antivegetativnim slojem nanesen na cijelu površinu ispitne pločice.



Slika 17. Uzorci čeličnih pločica zaštićeni samopolirajućim (lijevo) i silikonskim FR premazom za terensko ispitivanje (desno)



Slika 18. Uzorci namijenjeni laboratorijskom ispitivanju: slana komora (lijevo) i katodno odvajanje (desno)

Pomoću uređaja Elcometer 456 (slika 19) izmjerene su debljine premaza prema normi HRN EN ISO 2808. Izvršeno je deset mjerenja za svaki uzorak, a rezultati su prikazani u tablici 10. SPC sustav premaza je duplo manje debljine u odnosu na FR sustav premaza iz razloga što se FR sustav premaza sastoji od pet slojeva, a SPC sustav od tri sloja.



Slika 19. Mjerni set s uređajem Elcometer 456 za ispitivanje debljine prevlake

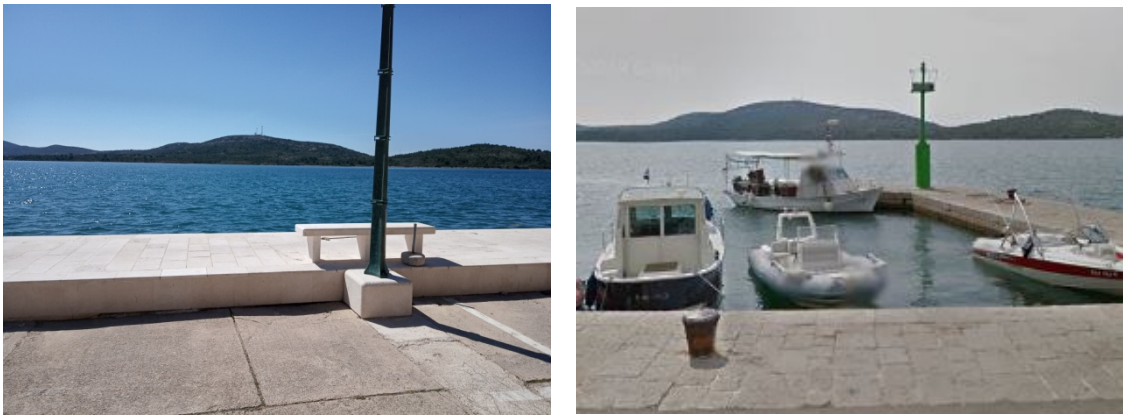
Tablica 10. Izmjerene debljine premaza na pojedinim uzorcima

Uzorak	Minimalna vrijednost (µm)	Maksimalna vrijednost (µm)	Prosječna debljina (µm)
SPC1	252	365	316
SPC2	261	366	305
SPC3	186	331	246
SPC4	223	336	281
LN07	509	638	589
LN08	601	707	654
LN15	729	845	788
LN22	541	774	647

8.3 Terensko ispitivanje

Terensko ispitivanje provedeno je u Pirovačkom zaljevu, koji je smješten između obale i otoka Murtera i sastojalo se od uranjanja četiri uzorka u more na duži vremenski period s povremenom provjerom stanja. Cilj ispitivanja je bio ispitati protuobraštajni učinak dvije različite tehnologije premaza koji se koriste za zaštitu podvodnog dijela brodskog trupa. Uzorci su prvu polovicu vremena proveli na lokaciji 1, izloženiji suncu i to u ljetnom razdoblju dok su se drugu, zimsku, polovicu vremena nalazili na lokaciji 2, zaklonjeniji od sunca i svijetlosti (slika 20). Uzorci su vađeni iz mora u određenim periodima te su vizualno praćene promjene u periodu od 40 tjedana.

Salinitet mora u zaljevu kreće se od 33,3 do 37,9, a pH vrijednost od 7,83 do 8,02. Najniže su temperature u siječnju (8,65 °C), a najviše u srpnju (26,15 °C). Klimu ovog područja karakteriziraju sušna ljeta i izraziti maksimum oborina zimi. Godišnja količina oborina je 800 – 900 mm. Bura je u zaljevu umjerena, a južni i sjeverozapadni vjetar razvijaju jake valove [45].



Slika 20. Lokacije smještaja uzoraka za terensko ispitivanje u Pirovačkom zaljevu: lokacija 1 (lijevo) i lokacija 2 (desno)

8.3.1 Rezultati terenskog ispitivanja

U tablici 11 prikazani su rezultati terenskog ispitivanja po izvršenim kontrolama stanja.

Prva kontrola napravljena je dva tjedna nakon uranjanja uzoraka u more. Na uzorcima se ne vide veće naznake obraštanja osim sluzi koja se može osjetiti jedino dodirom. Rubno su prisutne određene nečistoće poput hrđe uzrokovane blizinom konstrukcije na kojoj su uzorci zavezani.

Druga kontrola učinjena je pet tjedana nakon uranjanja uzoraka u more. U ovom trenutku moguće je vidjeti veću prisutnost sluzi osobito na SPC premazima koja se vizualno očituje kao reflektirajući film. Osim toga, i dalje se ne mogu vidjeti veći znakovi obraštanja kod obje vrste premaza. Uzorci se još uvijek nalaze na lokaciji 1.

Treća kontrola napravljena je 15 tjedana nakon uranjanja uzoraka u more. Sada se mogu vidjeti prvi ozbiljniji znakovi obraštanja na uzorcima. Dok je kod SPC premaza i dalje prisutna sluz, ali ovaj put u većoj i vidljivijoj mjeri, kod silikonskih premaza vidimo početnu akumulaciju većih životinjskih vrsta. Na oba FR uzorka dolazi do vidljivog nastanjivanja cjevastih crva, školjki, dijatomeja i smeđih algi. Međutim, one su većim dijelom prisutne na donjim dijelovima sustava premaza, izvan silikonskog (žutog) dijela uzorka. Na silikonskom dijelu i dalje prevladava sluz uz određene nečistoće s tim da se mjestimično može uočiti poneki crv ili alga. Uzorci su sad premješteni na lokaciju 2.

Četvrta kontrola napravljena je 30 tjedana nakon uranjanja uzoraka u more. U ovom trenutku se vidi slučaj teškog obraštanja na svim uzorcima. Najveće obraštanje prisutno je na FR uzorcima na kojima vidimo velik broj različitih morskih vrsta. Kod SPC premaza također vidimo teško obraštanje, međutim ono je u određenoj mjeri lakše ukloniti u odnosu na FR uzorke. Od obraštaja, na silikonskim uzorcima se mogu uočiti sluz, smeđe alge, cjevasti crvi, plaštenjaci i brioze dok je na SPC premazima prisutna sluz, cjevasti crvi i morska trava. U tablici 11 prikazana je druga (nezaštićena) strana SPC1 premaza na kojoj se može vidjeti intenzivniji obraštaj s još većom količinom sluzi i cjevastih crva.

Peta i zadnja kontrola napravljena je na kraju ispitivanja, 40 tjedana od prvog uranjanja uzoraka u more. U tablici 11 može se vidjeti intenzivno obraštanje na svim uzorcima osim SPC1 na kojem nema znakova akumulacije većih i težih životinjskih vrsta. S druge strane, na silikonskom premazu kao i na SPC2 uzorku, dobro su vidljivi počeci veće kolonizacije raznih životinjskih vrsta. Na LN15 uzorku se može uočiti velika akumulacija plaštenjaka koja se međutim većim dijelom nalazi izvan silikonskog (žutog) dijela uzorka. Može se zaključiti da bi obraštaj u izostanku silikonskog protuobraštajnog premaza bio znatno veći i intenzivniji što se može vidjeti i na LN22 uzorku gdje se izvan silikonskog dijela može uočiti nastanjivanje većih beskičmenjaka poput tunikata.

Detaljan prikaz obraštaja na uzorcima dan je na slikama od 21 do 24. Na SPC2 uzorku se može vidjeti velika akumulacija algi i travnatih organizama poput hidroida što čini znatno veći obraštaj u odnosu na SPC1 uzorak. Razlog tome može biti taj što se SPC2 uzorak nalazio bliže obali na kojoj raste velik broj morskih trava i algi čime je uzorak izloženiji i podložniji većem obraštanju.

Tablica 11. Izgled uzoraka po tjednima terenskog ispitivanja

	Uzorci			
	SPC1	SPC2	LN15	LN22
Prva kontrola (2. tjedan)				
Druga kontrola (5. tjedan)				
Treća kontrola (15. tjedan)				
Četvrta kontrola (30. tjedan)	 (druga strana)			
Peta kontrola (40. tjedan)				

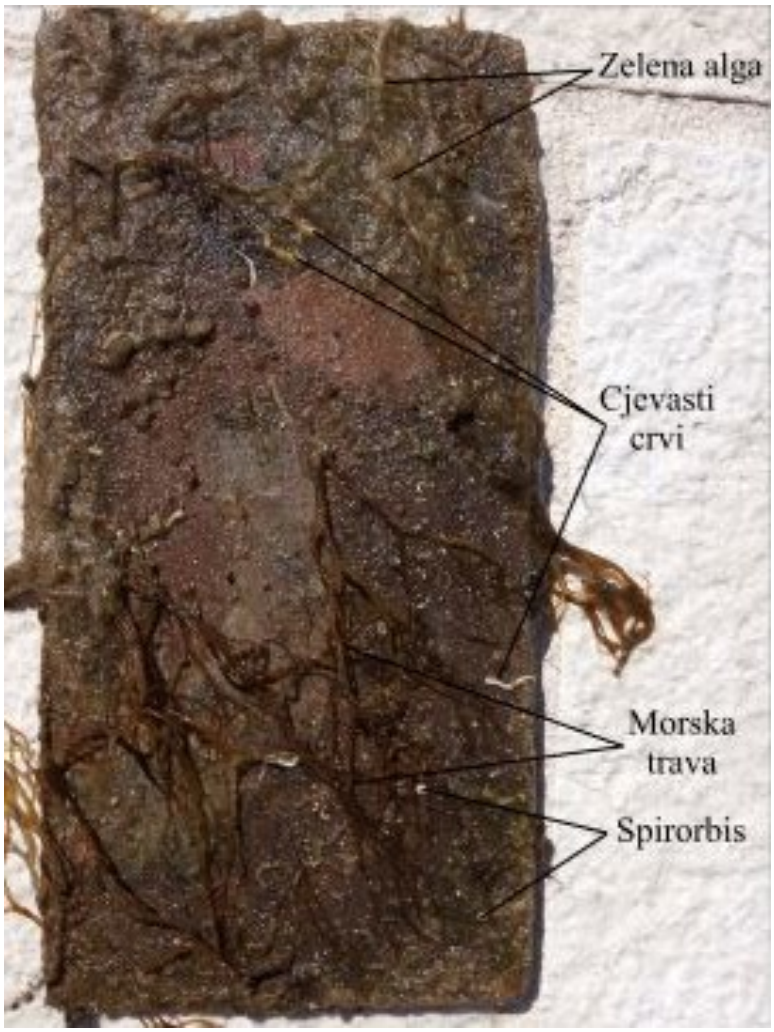
8.3.2 Detaljan prikaz obraštaja na premazima

Kao što je prikazano na slici 21, antivegetativni premaz na SPC1 uzorku je u vrlo dobrom stanju na kraju 40 tjedana terenskog ispitivanja u moru. Nema znakova intenzivnog obraštanja, već je na površini vidljiva samo sluz koja se vrlo lako može skinuti.



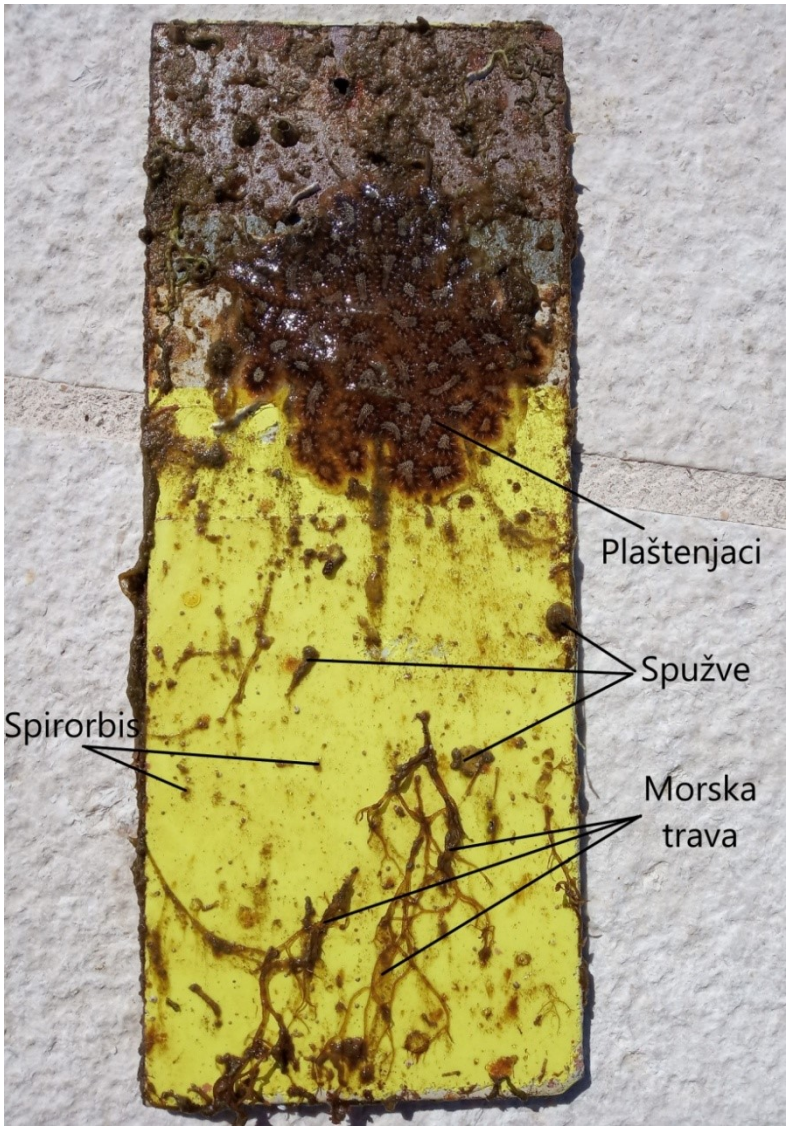
Slika 21. Detaljan prikaz obraštaja na SPC1 uzorku

Slika 22 prikazuje puno izraženije obraštanje na uzorku SPC2 koji je zaštićen samopolirajućim antivegetativnim premazom, gdje su zelene alge i morska trava najraširenije te zauzimaju više od 50% površine uzorka. Uz njih su od makroobraštaja prisutni još i cjevasti crvi kojih kvantitativno ima oko deset te organizmi tvrde ljuske (spirorbis). Uzrok većeg obraštanja SPC2 uzorka u odnosu na SPC1 bi bila veća blizina obali na kojoj raste velik broj morskih trava i algi čime je uzorak izloženiji i podložniji većem obraštanju.



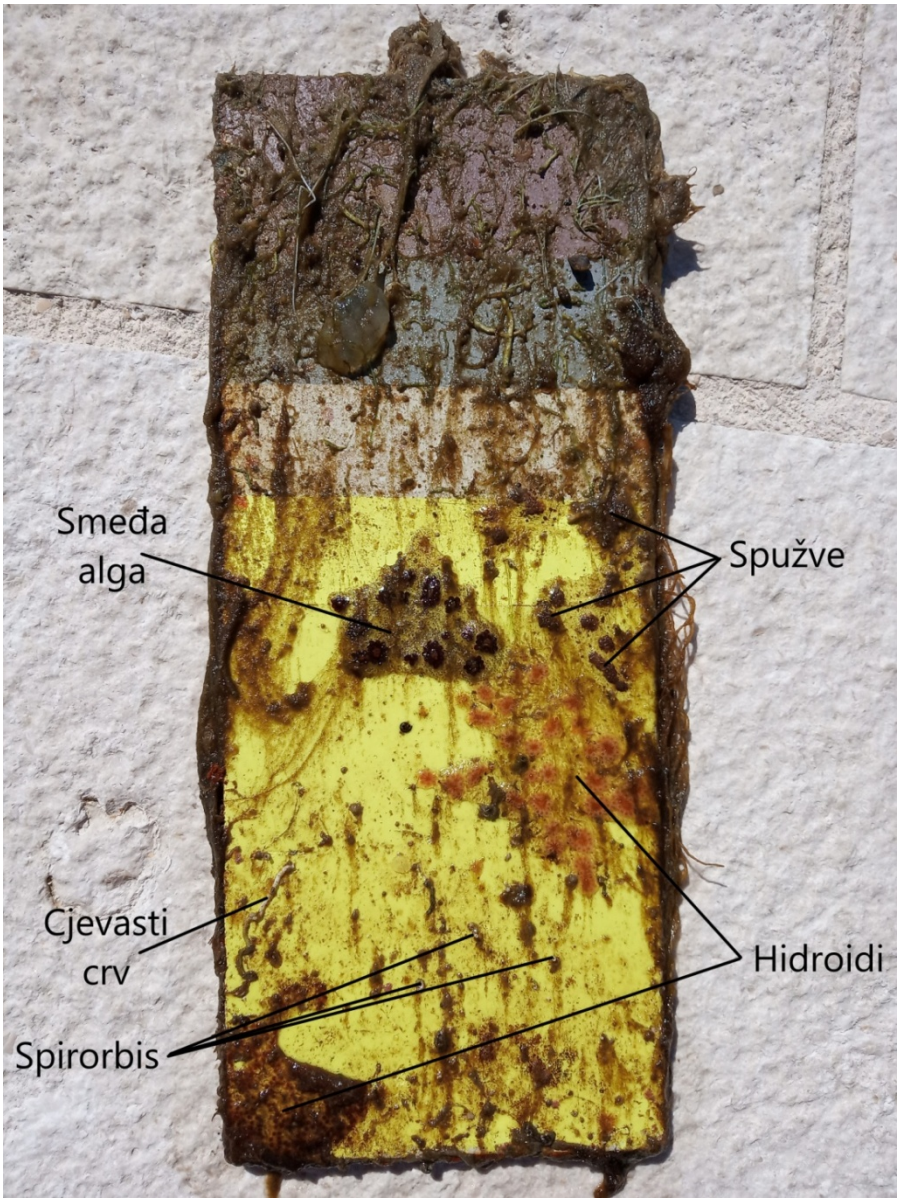
Slika 22. Detaljan prikaz obraštaja na SPC2 uzorku

Na slici 23 prikazan je obraštaj na LN15 uzorku, koji je zaštićen silikonskim protuobraštajnim premazom. Plaštenjaci zauzimaju površinu od oko 10 cm^2 što je oko 7% površine silikonskog dijela uzorka dok je morska trava prisutna samo u primjesama kao i spužve i spirorbis organizmi. Izvan silikonskog dijela uzorka (epoksi premazi), vidljiva je veća akumulacija raznovrsnog obraštaja. Osim plaštenjaka koji zauzimaju najveći dio površine epoksi premaza (oko 40%), može se uočiti i velik broj cjevastih crva, školjki, spužvi, te razvijanje zelene alge. To dovodi do zaključka da glatkoća silikona igra veliku ulogu u antivegetativnoj zaštiti u statičkim uvjetima. Također, postavlja se pitanje dali bi uopće došlo do akumulacije plaštenjaka da je cijela površina uzorka bila zaštićena silikonom. U usporedbi sa 30. tjednom terenskog ispitivanja u moru (tablica 11), vidljivo je da je na epoksi dijelu uzorka započela akumulacija plaštenjaka što ide u prilog tvrdnji da bi obraštaj bio manji da je cijeli uzorak zaštićen silikonom.



Slika 23. Detaljan prikaz obraštaja na LN15 uzorku

Na slici 24 prikazan je obraštaj na LN22 uzorku. Vidljiva je velika zastupljenost hidroida i smeđih algi na silikonskom dijelu uzorka. Hidroidi zauzimaju površinu od oko 20 cm^2, a smeđa alga oko 8 cm^2 što je ukupno oko 20% površine silikonskog dijela uzorka. Prisutnost spužvi je također nezanemariva te ih kvantitativno ima preko 20. S druge strane, cjevasti crvi, kao česti organizmi makroobraštaja nisu gotovo uopće prisutni. Na uzorku je vidljiv jedan crv cjevaš. Kao i kod LN15 uzorka, izvan protuobraštajnog silikonskog dijela LN22 uzorka je također došlo do veće akumulacije raznovrsnog obraštaja, pa je tako uz cjevaste crve, spužve, zelene alge i morsku travu prisutan i jedan tunikat, koji spada u skupinu beskičmenjaka kod makro – obraštaja. Za razliku od LN15 uzorka, obraštaj na epoksi premazima LN22 uzorka se nije „proširio“ na silikon već su oba dijela uzorka obrasla otprilike istim organizmima samo drugačijim intenzitetom.



Slika 24. Detaljan prikaz obraštaja na LN22 uzorku

8.3.3 Skidanje obraštaja s uzoraka i određivanje protuobraštajnog učinka

Na kraju terenskog ispitivanja u moru, s uzoraka je skinut obraštaj (slika 25) te je mjerenjem mase obraštaja određen protuobraštajni učinak pojedinog antivegetativnog premaza. Skidanje obraštaja sa silikonskog premaza išlo je puno lakše u odnosu na SPC premaz što je i očekivano budući da je glavna osobina *foul release* tehnologije glatkoća površine. Skidanje obraštaja sa SPC2 uzorka rezultiralo je ljuštenjem samog premaza i općenito je određeni obraštaj bilo teško sastrugati, ponegdje i nemoguće, dok je kod silikona obraštaj uz malo primjenu sile takoreći skliznuo s površine. Također, vizualnim pregledom se može utvrditi da je stanje silikonskog premaza nakon struganja obraštaja bolje od SPC premaza kod kojeg su već vidljivi znakovi trošenja premaza (slika 26). Izmjerene su mase obraštaja i sa nezaštićene strane uzoraka čime se dobio uvid u povećanje mase u slučaju da uzorci nisu zaštićeni protuobraštajnim premazima.



Slika 25. Skidanje obraštaja s uzoraka za terensko ispitivanje

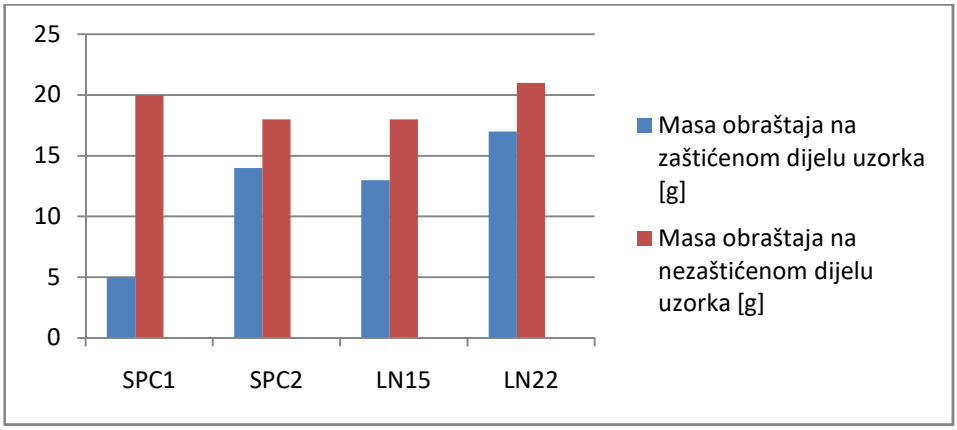


Slika 26. Stanje uzoraka nakon skidanja obraštaja

U tablici 12 i na slici 27 dan je prikaz rezultata izmjere mase obraštaja na ispitnim uzorcima nakon 40 tjedana u moru.

Tablica 12. Masa obraštaja na uzorcima nakon 40 tjedana u moru

Uzorak	Masa obraštaja na zaštićenom dijelu uzorka [g]	Masa obraštaja na nezaštićenom dijelu uzorka [g]	Masa obraštaja svedena na površinu zaštićenog dijela uzorka [g/m^2]
SPC1	5	20	250
SPC2	14	18	700
LN15	13	18	800
LN22	17	21	1062,5



Slika 27. Prikaz razlike u masi obraštaja zaštićenog i nezaštićenog dijela uzorka nakon 40 tjedana u moru

Na temelju rezultata terenskog ispitivanja u moru može se zaključiti da nijedan od ispitanih premaza nije otporan na obraštanje u statičkim uvjetima. To je dokaz da je u izostanku aktivnosti broda, podvodni dio trupa u znatnoj mjeri ugrožen. Međutim, kao što je vidljivo u tablici 12 i na slici 27, u izostanku antivegetativnog premaza masa konstrukcije može značajno porasti, što je slučaj kod SPC1 uzorka.

Kod svih uzoraka je masa obraštaja na nezaštićenoj strani pločice veća u odnosu na zaštićenu stranu, što znači da ispitane protuobraštajne tehnologije pružaju određenu zaštitu.

Iz tablice 12 i prikazanih obraštaja na uzorcima (slika 21-24), može se zaključiti da je po pitanju intenziteta obraštanja SPC premaz dao bolje rezultate u odnosu na silikonski *foul release* premaz. S druge strane, snaga adhezije obraštaja na silikonski premaz je bila manja u odnosu na SPC, a stanje premaza nakon 40 tjedana ispitivanja bolje, što ukazuje na duži radni vijek.

8.4 Laboratorijsko ispitivanje

U Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje provedeno je ispitivanje u slanoj komori i ispitivanje katodnog odvajanja, te je ispitana prionjivost premaza. U slanoj komori se simuliraju uvjeti morske sredine, te se ispituje postojanost zaštitnih premaza. Katodnim odvajanjem se simulira rad katodne zaštite u kombinaciji sa zaštitnim premazima

8.4.1 Ispitivanje u slanoj komori

Ispitivanje u slanoj komori provedeno je u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu u komori Ascott (model S450) (slika 28) u skladu s normom HRN EN ISO 9227. Ispitivanje je trajalo 30 dana te je izvršena kontrola stanja 14 dana od početka te na kraju eksperimenta. Stanje uzoraka nakon ispitivanja je također ocjenjeno normom ISO 4628 te je provedeno ispitivanje prionjivosti prema normi ISO 4624.

U tablici 13 prikazani su uvjeti u slanoj komori.

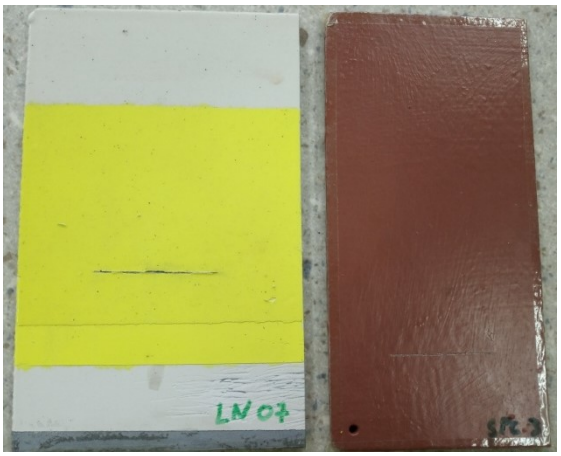


Slika 28. Komora Ascott S450 (lijevo); smještaj uzoraka u komoru (desno), Laboratorij za zaštitu materijala, FSB

Tablica 13. Uvjeti ispitivanja u slanoj komori

Parametri ispitivanja	Uvjeti ispitivanja
Trajanje ispitivanja [dani]	30
Temperatura u komori [˚C]	35
Volumen komore [l]	450
Temperatura ovlaživača komprimiranog zraka [˚C]	47
Tlak komprimiranog zraka [bar]	1,6
Korištena otopina	NaCl
Koncentracija otopine [%]	5

Prije postavljanja u slanu komoru, na uzorcima je skalpelom napravljen urez od 5 cm (slika 29) čime se simulira ponašanje oštećenog premaza u agresivnom okružju i prati eventualno širenje korozije ispod premaza.



Slika 29. Uzorci pripremljeni za ispitivanje u slanoj komori: uzorak sa silikonskim premazom (lijevo), uzorak sa samopolirajućim antivegetativnim premazom (desno)

8.4.1.1 Stanje uzoraka nakon 14 dana ispitivanja u slanoj komori

Nakon 14 dana ispitivanja na uzorcima se može uočiti korozija koja se širi 5 do 40 mm od ureza (slika 30). U odnosu na silikonski premaz, na SPC premazu je korozija po urezu intenzivnija. Također na površini SPC3 uzorka koji je zaštićen završno samopolirajućim premazom, vidljiva je veća nagriženost solju i veća zastupljenost hrđe po rubovima uzorka dok se na površini LN07 uzorka sa silikonskim premazom nalaze samo kapljice vlage iz komore.



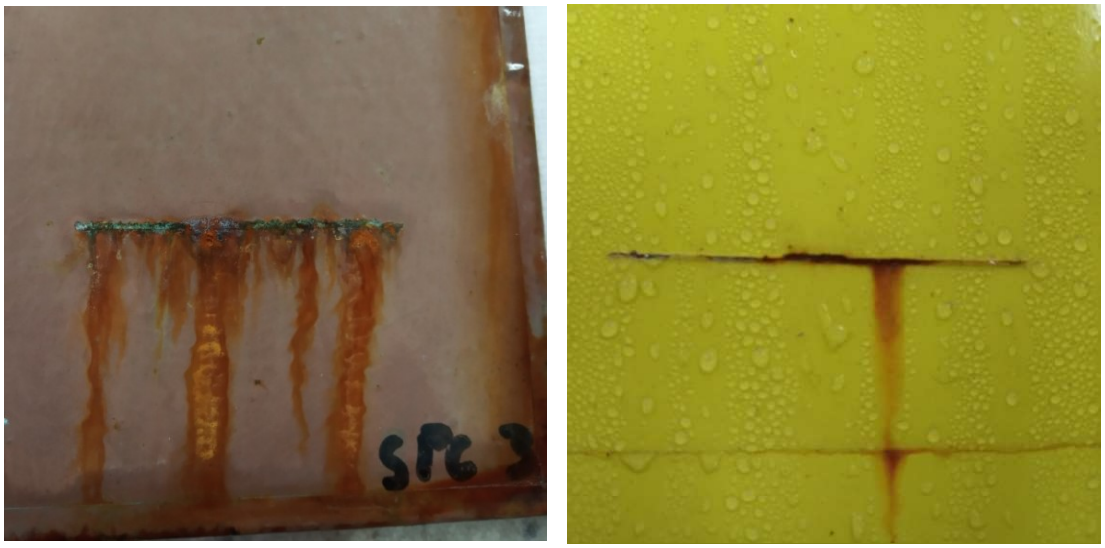
Slika 30. Izgled uzoraka nakon 14 dana ispitivanja u slanoj komori

8.4.1.2 Stanje uzoraka nakon 30 dana ispitivanja u slanoj komori

Nakon 30 dana ispitivanja izgled uzoraka je očekivano pogoršan u odnosu na 16 dana prije (slika 31). Međutim, na silikonskom uzorku LN07 razlika je jedva primjetna dok se na SPC3 uzorku korozija u urezu uvelike proširila te se intenzivirala nagriženost površine solju. Također, u samom urezu uzorka SPC3 moguće je uočiti pojavu zelenkaste korozije bakra koji u samopolirajućem premazu ima ulogu biocida (slika 32).



Slika 31. Izgled uzoraka na kraju ispitivanja u slanoj komori



Slika 32. Detaljniji prikaz stanja uzoraka u blizini ureza: samopolirajući premaz (lijevo), silikonski protuobraštajni premaz (desno)

8.4.1.3 Vizualna ocjena premaza prema normi ISO 4628 i ispitivanje prionjivosti

Norma ISO 4628 opisuje metodu ocjene degradacije premaza te određuje količinu i veličinu oštećenja i intenziteta ujednačenih promjena izgleda. Norma je podijeljena u nekoliko poglavlja, a u ovom radu korištena su:

- ISO 4628 – 2: procjena stupnja mjehuranja premaza
- ISO 4628 – 3: procjena stupnja hrđanja premaza
- ISO 4628 – 4: procjena stupnja pucanja premaza
- ISO 4628 – 8: procjena stupnja korozije u blizini ureza

Uzorci su na kraju ispitivanja u slanoj komori ispitani testom vlačne čvrstoće premaza Pull – off metodom po normi ISO 4624. Na SPC3 uzorku prionjivost je rađena direktno na premazu, a kod LN07 uzorka samo na epoksi premazu jer se na silikon ništa ne lijepi te je mekan i oštećuje se već kod ručne manipulacije. Zahtjev za zadovoljenje Pull – off ispitivanja je prionjivost od 5 MPa ako dolazi do odvajanja od površine, prema normi ISO 12944-6.
Tablica 14 prikazuje ocjene prema normi ISO 4628 i rezultate prionjivosti.

Tablica 14. Ocjena premaza na kraju ispitivanja u slanoj komori prema normi ISO 4628

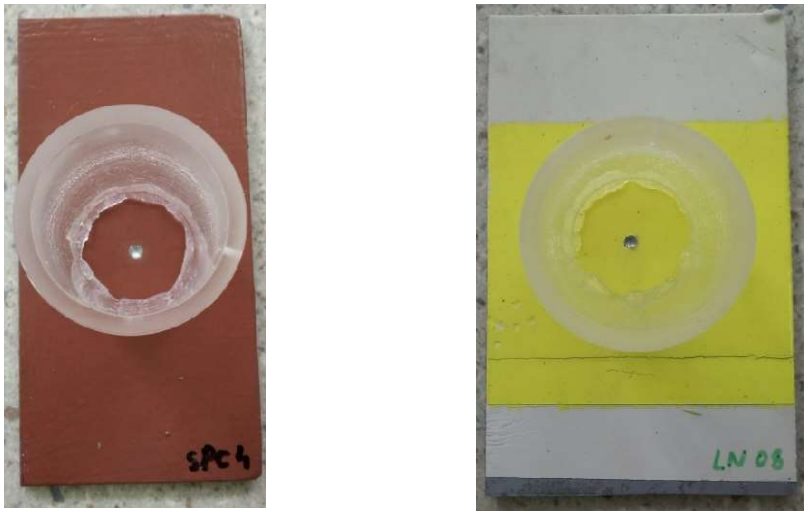
	Uzorci	
	SPC 3	LN 07
ISO 4628-2 (Mjehuranje)	D0S0 (nema mjehura)	D0S0 (nema mjehura)
ISO 4628-3 (Hrđanje)	Ri 3 (korozijski produkti uzrokovani korozijom u urezu, na ostatku površine nema korozije)	Ri 2 (korozijski produkti uzrokovani korozijom u urezu, na ostatku površine nema korozije)
ISO 4628-4 (Pucanje)	Nema pukotina	Nema pukotina
ISO 4628-8 (Korozija po urezu)	Ocjena 4 (značajna korozija)	Ocjena 2 (blaga korozija)
ISO 4624 (Prionjivost)	1,59 MPa (pucanje u antivegetativnom premazu)	12,29 MPa (provedeno na epoksi premazu)

8.4.2 Katodno odvajanje

Ispitivanje katodnog odvajanja provedeno je u skladu s normom ASTM G8 u trajanju od 30 dana. Po završetku eksperimenta, premazi su se lagano skalpelom podizali od podloge na mjestu oštećenja kako bi se utvrdilo dolazi li do gubitka adhezije ili pucanja premaza u sloju.

8.4.2.1 Priprema uzoraka i opis postupka

Prije provođenja ispitivanja katodnog odvajanja, uzorke je potrebno pripremiti. Na uzorku se prema normi napravi oštećenje promjera 6 mm i dubine 0,5 mm. Potom se na tom mjestu zalijepi ćelija (kemijski inertnim ljepilom poput silikona) tako da oštećenje bude u sredini (slika 33) te se u ćeliju ulije elektrolit (3%-tna otopina NaCl) u visini od 75 ± 5 mm. Na rubovima uzorka je potrebno sastrugati premaz zbog spajanja na izvor struje (slika 34) odnosno kako bi uzorak mogao postati radna elektroda (katoda).

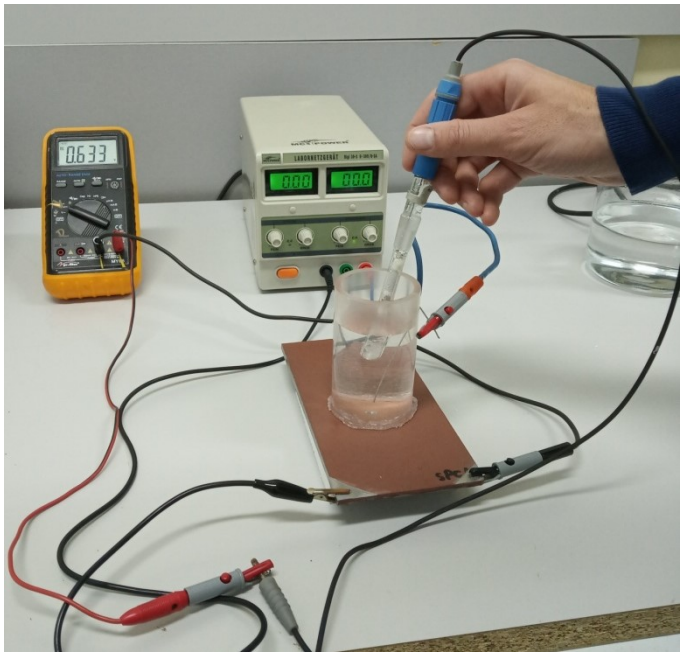


Slika 33. Prikaz oštećenja na uzorcima i zalijepljenih ćelija



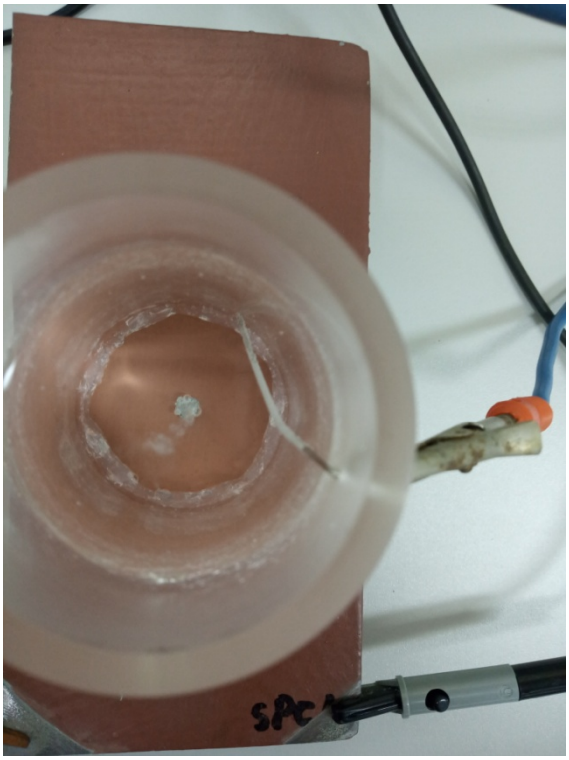
Slika 34. Izbrušeni rubovi uzorka

U elektrolit se stavi pomoćna elektroda (žica od platine promjera 1 mm) koja ima ulogu anode u ispitivanju. Pomoću referentne elektrode i voltmetra, na pojačalu se namješta veličina struje i napona kako bi na radnoj elektrodi dobili polarizaciju od -1500 mV (slika 35).

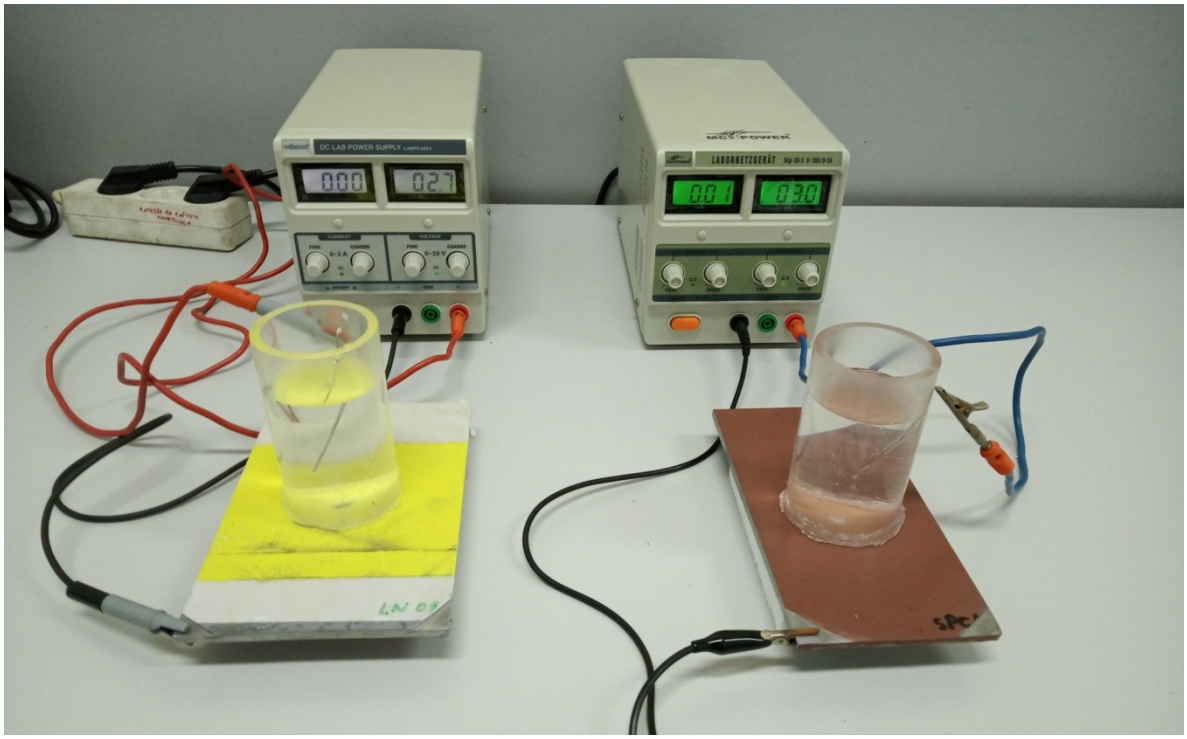


Slika 35. Podešavanje normirane polarizacije na radnoj elektrodi pomoću referentne elektrode

Jednom kad je definirana polarizacija postignuta,na uzorcima se iz oštećenja zbog katodne reakcije počne otpuštati vodik (slika 36) i u tom trenutku počinje ispitivanje katodnog odvajanja (slika 37).

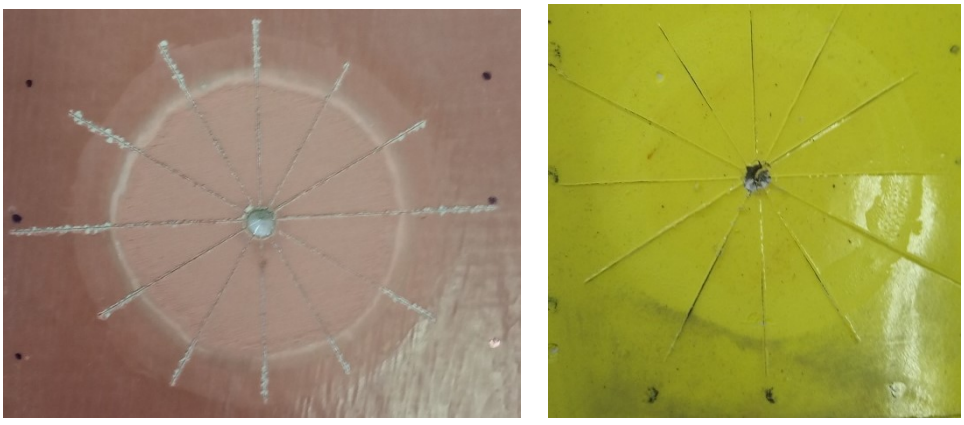


Slika 36. Razvijanje vodika na mjestu oštećenja premaza

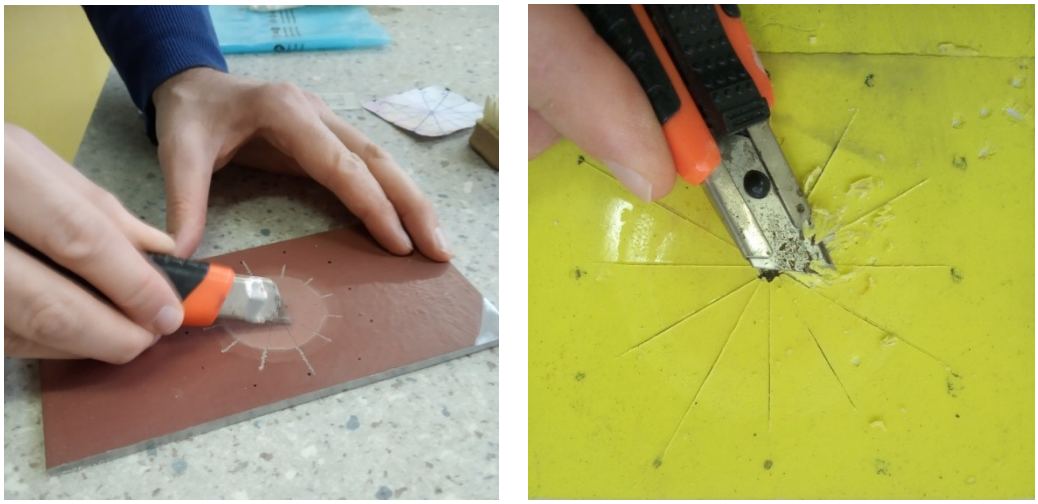


Slika 37. Ispitivanje katodnog odvajanja

Nakon 30 dana ispitivanja, s uzoraka se skidaju ćelije i odstrani ljepilo, te se pobriše dio premaza koji je bio u elektrolitu. Kad se premaz potpuno osuši, napravi se test prionjivosti premaza. Na premazu se skalpelom napravi 12 ureza koji prolaze kroz oštećenje međusobno rotirani za 30 ° (slika 38). Potom se skalpelom premaz podiže od središta i vizualno se prati dolazi li do odvajanja premaza od podloge (gubitak adhezije) ili pucanja premaza (gubitak kohezije) (slika 39).



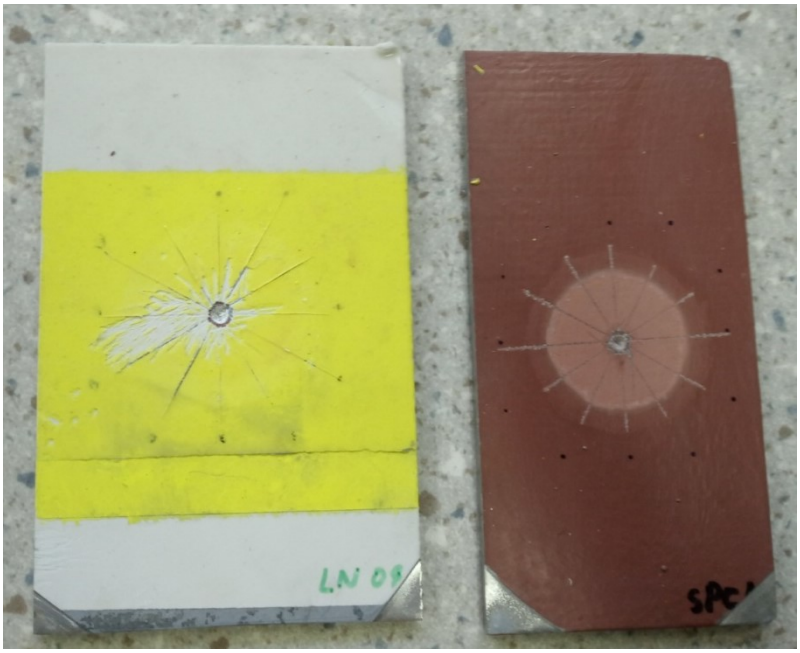
Slika 38. Zarezi na uzorcima u svrhu testa prionjivosti nakon ispitivanja katodnog odvajanja



Slika 39. Ispitivanje prionjivosti premaza

8.4.2.2 Rezultati ispitivanja katodnog odvajanja

Oba uzorka su zadovoljila test katodnog odvajanja jer kod oba premaza nije došlo do odvajanja od podloge (gubitka adhezije), već do pucanja premaza u sloju (gubitka kohezije). Pucanje premaza je izraženije kod silikonskog premaza u odnosu na SPC (slika 40). Takav rezultat je i očekivan budući da su silikonski premazi vrlo mekani i podložni pucanju.



Slika 40. Uzorci nakon ispitivanja otpornosti na katodno odvajanje i testa prionjivosti

Na temelju rezultata može se zaključiti da su ispitani SPC i FR sustavi premaza kompatibilni s radom katodne zaštite, koja se uz premaze primjenjuje kao sekundarni sustav zaštite od korozije na podvodnom dijelu trupa broda u morskoj vodi.

9 ZAKLJUČAK

U današnje vrijeme klimatskih promjena više je nego potrebno razvijati nove tehnologije u svim područjima industrije kako bi se smanjio štetan utjecaj na prirodu. U brodogradnji se tako sve intenzivnije istražuju novi oblici antivegetativne zaštite koji bi u budućnosti bili efikasni, a da pritom nisu toksični i ne narušavaju ravnotežu ekosustava.

U radu su prikazane posljedice koje korozija i obraštanje morskim organizmima mogu izazvati u eksploataciji broda. Predstavljene su uobičajene tehnologije zaštite protiv obraštanja, ali i one koje u zadnje vrijeme uzimaju veći zamah po pitanju istraživanja i upotrebe. U eksperimentalom dijelu rada, terenskim i laboratorijskim ispitivanjem su uspoređene dvije tehnologije antivegetativne zaštite, samopolirajući kopolimeri (SPC) i *foul release* (FR) premazi, naneseni na uzorke (čelične pločice). Ispitana su antivegetativna svojstva i otpornost na koroziju.

Terensko ispitivanje u moru provedeno je na četiri uzorka u periodu od 40 tjedana, a cilj ispitivanja je bio usporediti učinkovitost antivegetativne zaštite samopolirajućih SPC premaza i silikonskih FR premaza u statičkim uvjetima. Rezultati ispitivanja temeljeni su na mjerenju mase obraštaja zaštićene i nezaštićene strane uzorka. Iz dobivenih rezultata je zaključeno da je najbolju zaštitu pružio SPC1 premaz kojemu je masa obraštaja na antivegetativno zaštićenoj strani uzorka bila uvjerljivo manja u odnosu na ostala tri uzorka, dok je najveća masa obraštaja bila na FR silikonskom LN22 uzorku. SPC2 uzorak, koji je bio u neposrednoj blizini obale na kojoj raste velik broj morskih trava, algi i ostalih morskih organizama, obrastao je puno intenzivnije u odnosu na SPC1 iz čega bi se moglo zaključiti da lokacija ima veliku ulogu u intenzitetu obraštanja. Vrlo slične rezultate su dali SPC2 i LN15 uzorci koji su imali gotovo iste mase obraštaja s obje strane uzoraka. Međutim, za LN15 uzorak se pretpostavlja da bi intenzitet obraštanja bio uvelike manji da je uzorak po cijeloj površini bio zaštićen silikonskim protuobraštajnim premazom čime bi se spriječilo širenje kolonije plaštenjaka s epoksi dijela na silikonski dio uzorka.

Skidanje obraštaja s uzoraka dalo je uvid u stanje premaza na kraju terenskog ispitivanja od 40 tjedana u moru. Vizualnim pregledom je utvrđeno da je stanje silikonskih premaza znatno bolje u usporedbi sa samopolirajućim SPC antivegetativnim premazima na kojima su vidljivi tragovi trošenja. Nadalje, kod SPC2 uzorka je došlo do ljuštenja premaza prilikom skidanja obraštaja što je znak da intenzivnije obraštanje može dovesti slabljenja adhezije u sustavu premaza. Također, obraštaj se sa LN15 i LN22 uzoraka skidao puno lakše nego kod SPC2 uzorka. Budući da je na SPC1 uzorku bila prisutna uglavnom sluz, ni na tom uzorku nije bilo većih poteškoća u skidanju obraštaja.

Laboratorijskim ispitivanjima u trajanju od 30 dana je ispitana kvaliteta premaza izlaganjem u slanoj komori koja simulira agresivne uvjete u morskoj sredini, zatim otpornost na katodno odvajanje kojime se utvrđuje kompatibilnost premaza s radom katodne zaštite u morskoj vodi, te je na uzorcima izloženim u slanoj komori proveden Pull – off test prionjivosti.
Kod ispitivanja u slanoj komori, silikonski FR premaz dao je bolje rezultate. Urez na SPC3 uzorku rezultirao je intenzivnijom hrđom koja se do kraja ispitivanja proširila ispod premaza, što se može dovesti u korelaciju s debljinom sustava premaza koja je manja u odnosu na uzorke sa silikonskim završnim premazom. Također, kod samopolirajućeg SPC premaza izmjerena je prionjivost ispod normirane vrijednosti od 5 MPa, ali do odvajanja je došlo u antivegetativnom sloju. Kod oba ispitana sustava premaza nije došlo do odvajanja premaza od podloge. Ispitivanje na katodno odvajanje su zadovoljila oba ispitana uzorka.

Na temelju provedenih ispitivanja u ovom radu može se zaključiti da silikonski *foul release* protuobraštajni premazi imaju dobru perspektivu za kvalitetnu, učinkovitu i ekološku zaštitu podvodnog dijela trupa broda. U eksperimentalnom istraživanju je pokazano da, u određenim aspektima zaštite, silikonski premazi mogu pružiti jednako dobru ili bolju zaštitu od trenutnih komercijalnih samopolirajućih premaza. Međutim, kao što je u radu navedeno, aktivnost i brzina broda još uvijek su glavni parametri za odabir ove vrste premaza. Za širu upotrebu protuobraštajnih premaza na bazi silikona potrebna su još značajnija poboljšanja antivegetativnih svojstava premaza, koja će dovesti do njihove bolje učinkovitosti, ali i do smanjenja cijene. U tom slučaju bi se postiglo manje zagađenje oceana i atmosfere, te veća produktivnost i radni vijek broda.

10 Literatura

1. **T. Munk, D. Kane, D. M. Yebra.** The effects of corrosion and fouling on the performance of ocean-going vessels: a naval architectural perspective. [aut. knjige] Diego Yebra Claire Hellio. *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies.* Great Abington : Woodhead Publishing, 2009.

2. **Vesna Alar, Vinko Šimunović, Ivan Juraga.** *Teorijske Osnove Korozijskih Procesa i Metode Zaštite.* Zagreb : Fakultet strojastva i brodogradnje, katedra za zaštitu materijala, 2011.

3. **Roberge, Pierre R.** *Handbook of Corrosion Engineering.* New York : McGraw-Hill, 1999. ISBN 0-07-076516-2.

4. **G.Schmitt, M. Schutze, G.F. Hays, W. Burns, En-Hou Han, A. Pourbaix, G. Jacobson.** *Global Needs for Knowledge Dissemination, Research, and Development in Materials Deterioration and Corrosion Control.* s.l. : The World Corrosion Organization, 2009.

5. **Stephen D. Cramer, Bernard S. Covino, Jr.** *ASM Handbook Volume 13 A, Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection.* s.l. : ASM International, 2003. ISBN: 978-0-87170-705-5.

6. **Bishop, Glen.** Corrosionpedia. *How to Stop a Ship's Marine Corrosion in 3 Steps.* [Mrežno] 14.. listopad 2019. https://www.corrosionpedia.com/2/5388/corrosion/corrosive-process/how-to-stop-a-ships-marine-corrosion-in-3-steps.

7. **M. V. Biezma, J. R. San Cristobal.** Methodology to study cost of corrosion. *Corrosion Engineering, Science and Technology.* 2005., Svez. 4, 40.

8. **Ž. Knifić, R. Ivče, P. Komadina.** *Značenje uporabe zaštitnih premaza u održavanju trupa broda.* Rijeka : Pomorski fakultet sveučilišta u Rijeci, 2014.

9. **N. Hoque Samrat, P. Jackson.** Marine Paints. s.l. : Elsevier Inc., 2017.

10. **Juraga I., Alar V., Stojanović I.** *Korozija i zaštita premazima.* Zagreb : Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2014.

11. **Diego Meseguer Yebra, Søren Kiil, Kim Dam-Johansen.** Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Progress in Organic Coating.* 2003., 50.

12. **Marlène Lejars, André Margaillan, Christine Bressy.** *Fouling Release Coatings: A Nontoxic Alternative to Biocidal Antifouling Coatings.* Toulon : ACS Publications, 2011.

13. **Clare, A.S. i Aldred, N.** Surface colonisation by marine organisms and its impact on antifouling research. [aut. knjige] Claire Hellio Diego Yebra. *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies.* Great Abington : Woodhead Publishing, 2009.

14. **Woods Hole Oceanographic Institution.** *Marine fouling and its prevention;.* Annapolis : George Banta Publishing Co., 1952.

15. **Southward, A.J.** *Barnacle biology.* Rotterdam : AA Balkema, 1987. Svez. 2. ISBN 90-6191-628-3.

16. **Callow, J. A. i Callow, M. E.** The Ulva Spore Adhesive System. [aut. knjige] James A. Callow Andrew M. Smith. *Biological adhesives.* s.l. : Springer, 2006.

17. *Impact of Fouling on Vessel's Energy Efficiency.* **Yann Giorgiutti, Flavia Rezende,Sergio Van, Claudio Monteiro, Gustavo Preterote.** Rio de Janeiro : 25º Congresso Nacional de Transporte Aquaviário, Construção Naval e Offshore, 2014.

18. **Smith, T. W. P., i dr.** *Third IMO GHG Study.* London, UK : International Maritime Organization (IMO), 2015.

19. **Kiil, S., i dr.** Marine Biofouling Protection: Design of Controlled Release Antifouling Paints. [aut. knjige] Ka M. Ng, R. Gani i K. Dam-Johansen. *Chemical Product Design: Toward a Perspective through Case Studies.* s.l. : Elsevier Science, 2006.

20. **Claire Hellio, Diego Yebra.** *Advances in marine antifouling coatings and technologies.* Cambridge : Woodhead Publishing Limited, 2009.

21. **Ivan Juraga, Ivan Stojanović, Tihana Noršić.** Zaštita brodskoga trupa od korozije i obraštanja. *Brodogradnja.* 2007., 58.

22. **Laure Gevaux, Marlène Lejars, André Margaillan, Jean-François Briand, Robert Bunet, Christine Bressy.** Hydrolyzable Additive-Based Silicone Elastomers:A New Approach for Antifouling Coatings. *Polymers.* 2019., 11.

23. **Krishnan, S.** Environmentally Benign Marine Antifouling Coatings. [aut. knjige] R. Sekar and V. Thiyagarajan P. S. Murthy. *Biofilm Control in Biomedical and Industrial Environments.* New York : an., 2019.

24. **Chelsea M. Magin, Scott P. Cooper, Anthony B. Brennan.** Non-toxic antifouling strategies. *Materials Today.* 2010., 13.

25. **Fei Wan, Qian Ye, Feng Zhou.** Antifouling of Micro-/Nanostructural Surfaces. [aut. knjige] F. Zhou. *Antifouling Surfaces and Materials.* Berlin, Heidelberg : Springer, 2015.

26. **Eugene Georgiades, Abraham Growcott, Daniel Kluza.** *Technical Guidance on Biofouling Managment for Vessels Arriving to New Zealand.* Wellington : Ministry for Primary Industries, New Zealand Government, 2018.

27. **Renato Ivče, Matej Grubiša, Darijo Mišković.** Protection Coatings for the Underwater Part of Ship's Hull. *Pomorski Zbornik.* 2018., 55.

28. **Finnie, Alistair A. i Williams, David N.** Paint and Coatings Technology for the Control of Marine Fouling. [aut. knjige] Simone Durr i Jeremy C. Thomason. *Biofouling.* Chichester : Blackwell Publishing Ltd, 2009.

29. **Lorenz, Gunter i Kandelbaue, Andreas.** Silicones. [aut. knjige] Hanna Dodiuk i Sidney H. Goodman. *Handbook of Thermoset Plastics.* s.l. : Elsevier Inc., 2014.

30. **Ubong Eduok, Omar Faye, Jerzy Szpunar.** Recent developments and applications of protective silicone coatings: A review of PDMS functional materials. *Progress in Organic Coatings.* 2017., Volume 111.

31. **Peng Hu, Qingyi Xie, Chunfeng Ma, Guangzhao Zhang.** Silicone-Based Fouling-Release Coatings for Marine Antifouling. *Langmuir.* 2020., 36.

32. *Foul Release systems and drag.* **M. Candries, C. D. Anderson, M. Atlar.** Antwerp : Proceedings of the PCE 2001 Conference, pp. 273-286., 2001.

33. **Camós Noguer, A., i dr.** Study of the Long-Term Release of Block Copolymers from Fouling-Release Coatings. *Progress in organic coatings.* 2017., Volume 112.

34. **Martinelli, E., i dr.** Amphiphilic Block Copolymer/Poly(dimethylsiloxane) (PDMS) Blends and Nanocomposites for Improved Fouling-Release. *Biofouling.* 2011., 27.

35. **Shivapooja, P., i dr.** Bioinspired Surfaces with Dynamic Topography for Active Control of Biofouling. *Advanced Materials.* 2013., 25.

36. **Bing, W., i dr.** Bio-Inspired Non-Bactericidal Coating Used for Antibiofouling. *Advanced Materials Technologies.* 2019., 4.

37. **Liu, C., i dr.** Self-Repairing Silicone Coatings for Marine Anti-Biofouling. *Journal of Materials Chemistry.* 2017., 30.

38. *The Benefits of Foul Release Coatings.* **Walker, Iain.** Osaka : The Japan Society of Naval Architects and Ocean Engineers (JASNAOE) and The Royal Institution of Naval Architects (RINA), 2007.

39. **Hempel.** *HEMPADUR QUATTRO XO 17870, Podaci o proizvodu.*

40. —. *HEMPADUR 47182, Podaci o proizvodu.*

41. —. *Globic 6000, Podaci o proizvodu.*

42. **Chugoku Marine Paints, Ltd.** *Bannoh 5000, Technical data sheet.* Chugoku : CMP, 2017.

43. —. *Bioclean sealer, Technical data sheet.* Chugoku : CMP, 2017.

44. —. *Bioclean Bio, Technical data sheet.* Chugoku : CMP, 2017.

45. *Određivanje voda namijenjenih za uzgoj školjkaša u skladu sa Direktivom 2006/113/EC.* s.l. : Hrvatske Vode, 2006.