

# Ispitivanje kvalitete premaza za automobilsku industriju

---

**Poropat, Anna**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2017**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:300171>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-17**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Anna Poropat

Ispitivanje kvalitete premaza za automobilsku industriju  
ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Dr. sc. Suzana Sopčić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Prof. dr. sc. Juraj Šipušić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Zagreb, 2017.

## SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je ispitati svojstva poliesterskog premaza kao korozijske zaštite za čelične dijelove vozila i strojeva. Također se željelo utvrditi zadovoljava li ispitivana površinska zaštita zahtjeve propisane odgovarajućim normama.

U eksperimentalnom dijelu istražena su svojstva i ponašanje premaza na čeličnim uzorcima slijedećim metodama:

- mjerenjem debljine premaza;
- elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom;
- mjerenjem adhezije premaza metodom zarezivanja mrežice i vlačnom metodom prije i nakon izlaganja slanoj komori

Rezultati su pokazali da je korozijska zaštita izvrsna prije izlaganja slanoj komori, što pokazuju rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije i ispitivanja prionjivosti. Rezultati nakon izlaganja slanoj komori pokazuju da zaštita ne osigurava normiranu izdržljivost u slanoj komori u trajanju 960 sati, odnosno, zaštita se pokazala neprikladnom za tako agresivne uvjete.

**Ključne riječi:** korozija, korozijska zaštita, ugljični čelik, mjerenje debljine premaza, slana komora, mjerenje adhezije i kohezije, elektrokemijska impedancijska spektroskopija

## SUMMARY

The aim of this work was to evaluate properties of the surface corrosion protection for steel parts of vehicles and machines. It was also wanted to determine if the corrosion protection fulfills requirements that are prescribed by standards. In the experimental part, properties and behavior of the coating were investigated by following methods:

- measuring the thickness of the coating
- electrochemical impedance spectroscopy
- measuring the adhesion of the coating using cross-cut and pull-off tests on samples which haven't been in salt chamber and on samples after testing in salt chamber

The results of the samples which have not previously been in salt chamber, electrochemical impedance spectroscopy and measuring the adhesion of the coating, have proven an excellent corrosion protection. On the other hand, the results on samples after 960 hours in salt chamber have shown that corrosion protection does not satisfy the standard requirements. In other words, the corrosion protection of the tested samples isn't appropriate for such aggressive conditions.

**Keywords:** corrosion, corrosion protection, carbon steel, organic coating, corrosion testing, measuring the thickness of the coating, salt chamber, measuring the adhesion, electrochemical impedance spectroscopy

*Laboratorijska ispitivanja obavljena na Zavodu za elektrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, osim mjerenja adhezije i kohezije metodom zarezivanja mrežice („Cross cut“) i vlačnom metodom („Pull off“) koje su izvršene na Katedri za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje.*

# SADRŽAJ

SAŽETAK.....	
SUMMARY .....	
1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. KOROZIJA .....	2
2.1.1. KLASIFIKACIJA KOROZIJE .....	2
2.2. ZAŠTITA OD KOROZIJE PREMAZIMA.....	5
2.2.1. OBRADA POVRŠINE.....	5
2.2.2. ORGANSKE PREVLAKE .....	6
2.3. KOROZIJA I ZAŠTITA U AUTOMOBILSKOJ INDUSTRIJI.....	10
2.3.1. POSTUPCI NANOŠENJA POVRŠINSKE ZAŠTITE U AUTOMOBILSKOJ INDUSTRIJI.....	10
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	14
3.1. KOROZIJSKA ISPITIVANJA.....	14
3.2. ISPITIVANJE FIZIKALNIH SVOJSTAVA PREMAZA .....	15
3.2.1. ODREĐIVANJE DEBLJINE PREMAZA.....	15
3.2.2. MJERENJE PRIONJIVOSTI PREMAZA .....	16
3.2.3. ISPITIVANJE SVOJSTAVA ADHEZIJE PREMAZA .....	17
3.3. ELEKTROKEMIJSKO KOROZIJSKO ISPITIVANJE.....	18
3.3.1. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA.....	19
3.3.2. RANDLESOV EKVIVALENTNI ELEKTRIČNI KRUG .....	20
3.3.3. IMPEDANCIJSKI PRIKAZ .....	21
3.4. UBRZANE METODE .....	24
3.4.1. ISPITIVANJA U SLANOJ KOMORI.....	24
4. REZULTATI.....	26
4.1. MJERENJE DEBLJINE PREMAZA.....	27
4.2. SLANA KOMORA.....	29
4.3. ISPITIVANJE PRIONJIVOSTI.....	31
4.4. ISPITIVANJE SVOJSTAVA ADHEZIJE I KOHEZIJE PREMAZA.....	33
4.5. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA.....	35
5. RASPRAVA.....	39
6. ZAKLJUČAK .....	40
7. POPIS SIMBOLA .....	41
8. LITERATURA.....	42
9. ŽIVOTOPIS .....	43

## 1. UVOD

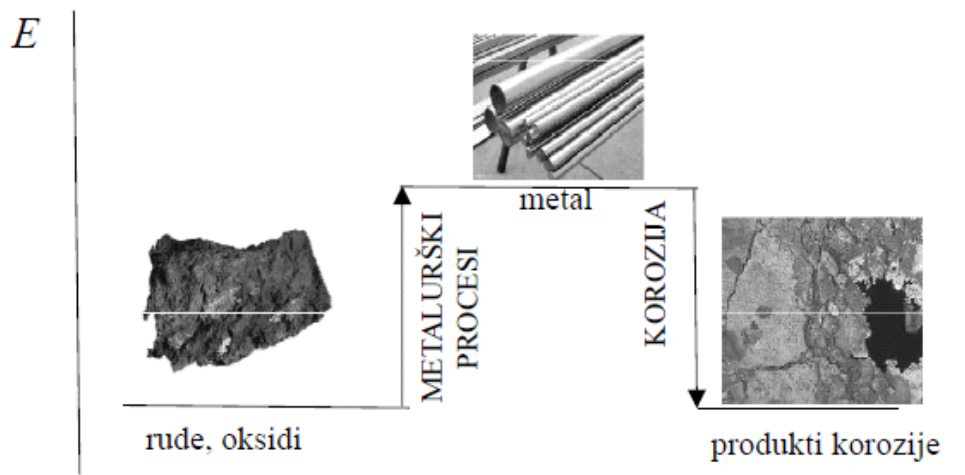
Korozija je nespriječiv, spontani proces nenamjernog razaranja, odnosno, trošenja konstrukcijskog materijala kao posljedica interakcije materijala i okoline. Opća definicija korozije podrazumijeva nenamjerno razaranje raznih vodljivih i nevodljivih konstrukcijskih materijala. Osim kod metala korozija se javlja kod keramike, stakla, polimernih materijala i betona. Zbog svojstva velike električne vodljivosti metala, pojam korozije se najčešće odnosi na koroziju metala zbog različitog mehanizma u odnosu na nevodljive materijale. Očituje se smanjenjem uporabne vrijednosti metala. Njen pokretač je oslobađanje slobodne energije iz metalnog elementarnog stanja više energije čime spontano prelazi u termodinamički stabilnije stanje niže energije u kojem se neprerađeni metal nalazi u prirodi. [1]

Važnost proučavanja korozije i ulaganje u njezino usporavanje ili sprječavanje ključna je u industriji jer posljedice djelovanja korozije smanjuju uporabnu vrijednost konstrukcijskog materijala. Korozija u industrijskom postrojenju uglavnom uzrokuje posredne troškove poput potrebe za zamjenom korodirane opreme, održavanja i provođenja zaštite. Pod neposredne troškove spadaju zastoji u pogonu, gubitak proizvoda, smanjenje efikasnosti, dolazi do onečišćenja proizvoda i okoliša. Pravilnim načinom zaštite može se ostvariti ušteda od 25 do 30 %. [2]

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. KOROZIJA

Korozija je spontan proces oksidacije metala kojim metal nastoji poprimiti termodinamički stabilnije stanje nižeg sadržaja slobodne energije uslijed njegove interakcije s okolišem. Rezultat je propadanje metala. Javlja se pod utjecajem fizikalnih, kemijskih te bioloških agenasa iz okoline. Predstavlja posljedicu niza fizikalno-kemijskih te kemijskih međudjelovanja metalnog materijala i okoline u kojoj se nalazi. Metal korodira jer je njegovo elementarno stanje visokog sadržaja energije u odnosu na stanje u kojem se metal nalazi u prirodi. Taj povišeni sadržaj energije postignut je primjenom pirometalurških procesa prilikom prerade rude u metale. Stabilnija stanja u kojima se metal inače nalazi su rude i korozijski produkti. Korozija je ireverzibilni, egzotermni proces koji se ne može spriječiti nego samo usporiti. [1]



Slika 1.: Prikaz energetske promjene pri dobivanju metala i koroziji metala [3]

#### 2.1.1. KLASIFIKACIJA KOROZIJE

Kao znanstveno područje korozija ima svoje klasifikacije i podjele s obzirom na mehanizam odnosno medij, izgled korozijskog napada i prema korozivnim sredinama.

#### PODJELA KOROZIJE PREMA MEHANIZMU DJELOVANJA

Korozija se prema mehanizmu djelovanja dijeli na kemijsku koroziju i elektrokemijsku koroziju.

**Kemijska korozija** javlja se kao posljedica kemijskih reakcija između metala i okoline. Podliježe zakonitostima kemijske kinetike heterogenih procesa. Radi se o koroziji u neelektrolitima i suhim plinovima. Za primjer možemo uzeti oksidaciju metala kisikom definiranu izrazom:





Dolazi do uspostavljanja ravnotežnog stanja koje se može opisati promjenom standardne Gibbsove energije  $\Delta G$ . Za metale su karakteristične velike negativne vrijednosti promjene slobodne standardne entalpije što je znak nestabilnosti pri standardnim uvjetima. Iznimka je zlato sa pozitivnom vrijednosti te pri takvim uvjetima nije reaktivno sa kisikom. Kao otpori odvijanju kemijske korozije mogu se navesti niska energijska razina reaktanata što dovodi do ovisnosti brzine kemijske korozije o temperaturi uslijed povećanja brzine kretanja molekula plina (kisika) koji udara u stjenke metala te zaštitna svojstva čvrstih korozijskih produkata. Slojevi korozijskih produkata mogu priječiti kontakt reaktanata i tako usporavati brzinu korodiranja. Uvjet za kompaktnost takvog sloja definiran je vrijednostima Pilling-Bedworthovog omjera ( $PB$ ) od 1 do 2,5 kada je volumen produkata korozije jednak ili malo veći od volumena metala koji je korodirao. Kod broja većeg od 2,5 dolazi do visoke tlačne napetosti i odvajanja produkta od metala.

$$PB = \frac{V_{kp}}{V_m} = \frac{M_{kp}\rho_m}{xM_m\rho_{kp}} \quad (2)$$

$PB$  – Pilling-Bedworthov omjer

$V_{kp}$  – molarni volumen korozijskog produkta

$V_m$  – molarni volumen korodiranog metala

$M_{kp}$  – molarna masa korozijskog produkta

$M_m$  – molarna masa metala

$\rho_{kp}$  – gustoća korozijskog produkta

$\rho_m$  – gustoća metala

Na brzinu kemijske korozije utječu:[1]

- svojstva metala
- stanje njegove površine (npr. onečišćenja i hrapavost)
- naprezanja koja ubrzavaju kemijsku koroziju
- svojstva korozivnog okoliša (temperatura, tlak, brzina gibanja)
- korozijski produkti

**Elektrokemijska korozija** je narašireniji oblik koja obuhvaća 95% procesa korozije. To je kemijski redukcijско-oksidacijski proces u sustavu metal/elektrolit. Za ovaj tip korozije

karakteristično je odvijanje reakcije u elektrolitu. Ravnoteža se brzo uspostavlja, a proces je uglavnom reverzibilan. Može se prikazati otapanjem metala u kiselini pomoću dviju parcijalnih reakcija ili bruto formulom koja glasi :



Elektrokemijska korozija se sastoji od dvaju parcijalnih elektrokemijskih procesa; anodni te katodni proces u kiselom (sa i bez kisika) i neutralnom mediju. Kisik je u neutralnom mediju potreban kako bi se proces korozije uopće odvijao dok u kiselom mediju nema preveliki utjecaj. Mehanizam ovakve korozije vodi se prema principu galvanskog članka. Do elektrokemijske korozije će doći ukoliko je ispunjen glavni uvjet da je  $\Delta G < 0$ . Uvjet proizlazi iz izraza za razliku elektrodnih potencijala. Iz tih je vrijednosti moguće predvidjeti vjerojatnost pojave korozije te izračunati raspon pH vrijednosti u kojem se ona javlja. Detaljnije o tome iznio je Marcel Pourbaix dijagramima stanja koji procjenjuju područja korozije, imuniteta te pasivnosti metala. [1]

#### PODJELA KOROZIJE PREMA IZGLEDU KOROZIJSKOG OŠTEĆENJA

Korozija može biti: jednolika, pjegasta, jamasta, točkasta (ili igličasta), interkristalna i transkristalna.

#### PODJELA KOROZIJE PREMA KOROZIVNIM SREDINAMA

Prema korozivnoj sredini korozija može biti:

- atmosferska
- u tlu
- u suhim plinovima
- u neelektrolitičkim tekućinama
- u elektrolitima
- posebne vrste korozije: - kontaktna (galvanska i korozija u procjepu)
  - korozija zbog lutajućih struja
  - uz naprezanje
  - biokorozija

Atmosferska je korozija najraširenija od svih navedenih tipova, a na njezinu brzinu utječu sastav metala, legure, temperatura, debljina elektrolita, pasivni filmovi, produkti korozije te sastav i fizikalna svojstva. [1]

## **2.2. ZAŠTITA OD KOROZIJE PREMAZIMA**

Cilj zaštite premazima je odvajanje površine metala od utjecaja agresivne okoline. Jedan od načina zaštite materijala od korozije sastoji se od nanašanja sloja metalnog ili nemetalnog (anorganskog ili organskog) materijala u svrhu stvaranja fizičke granice između metala i njegove okoline. Premazi uz to što štite od korozije, ujedno i poboljšavaju fizikalna, mehanička te estetska svojstva metala što se naposljetku očituje u njegovoj većoj uporabnoj vrijednosti i trajnijoj eksploataciji. [1]

Postupci dobivanja površinskog sloja se mogu klasificirati na: postupke prevlačenja (podrazumijevaju stvaranje površinskog sloja na polaznoj površini) i postupke modificiranja (stvaranje površinskog sloja od polazne površine prema unutrašnjosti metala. [1]

### **2.2.1. OBRADA POVRŠINE**

Obrada površine sa svrhom uklanjanja nečistoća (produkti korozije, okujine, masnoća) neophodna je za postupke prevlačenja i za postupke modificiranja. Postupci pripreme površine su [1]: -mehanički

-kemijski

-elektrokemijski

-odmašćivanje

#### **2.2.1.1. MEHANIČKA OBRADA**

Podrazumijeva pripremu površine za nanašanje zaštite. Može se provesti skidanjem korozijskih produkata brušenjem, poliranjem, obradom u bubnjevima, četkanjem, pjskarenjem, primjenom vodenog mlaza uz prisutstvo pijeska te sačmarenjem. U svim navedenim načinima mehaničke obrade, ali s izuzetkom primjene vode, dolazi do promjene metalne strukture zbog topline oslobođene trenjem. [1]

#### **2.2.1.2. KEMIJSKA OBRADA**

Kemijskom obradom uklanjaju se korozijski produkti i anorganska onečišćenja služeći se kiselinama i lužinama. Postupak se još naziva dekapiranje. Primjenjuju se najčešće otopine  $H_2SO_4$  i  $HCl$  za željezo i čelik i  $HNO_3$  za bakar te otopina  $NaOH$ . [1]

#### **2.2.1.3. ELEKTROKEMIJSKA OBRADA**

Vrši se elektrokemijskim nagrivanjem i poliranjem. [1]

##### **2.2.1.3.1. Elektrokemijsko nagrivanje**

Sastoji se od anodnog i katodnog nagrivanja. Kod anodnog metal je anoda, metal se otapa te se samim time uklanjaju korozijski produkti s površine. Korisno je kod pretežito ravnih površina jer je tada gustoća struje jednoliko raspoređena.

Katodnim nagrivanjem nastaje vodik koji mehanički uklanja produkte korozije, metal je katoda uronjena u otopinu kiseline(npr.  $HCl$ ). Nedostatak ove metode može biti vodikova

krhost. Ne dolazi do otapanja metala stoga je ovo neinvazivan proces, a primjenu nalazi i u arheologiji. [1]

#### 2.2.1.3.2. Elektrokemijsko poliranje

Proces čine dvije faze koje se mogu iščitati iz anodne polarizacijske krivulje; otapanje metala i elektropoliranje. Otapanje se odvija na makroskopski izdignutim dijelovima na površini koji potom nestaju što označava početak faze poliranja. Metal je spojen kao anoda i uronjen je u elektrolit. Katoda je najčešće grafit ili olovo. [1]

#### **2.2.1.4. ODMAŠĆIVANJE**

Odmašćivanje je neophodno kako bi prevlaka dobro prijanjala na metalnu površinu, odnosno, time se odstranjuju biološke i mineralne masne tvari s površine metala. Masne tvari dolaze od prethodno korištenih sredstava za podmazivanje pri mehaničkom oblikovanju obradaka, mogu potjecati od masnih prevlaka za privremenu zaštitu, odnosno za konzerviranje, ili od rukovanja golim rukama. [2]

Osim elektrokemijskog (anodno, katodno ili kombinirano) odmašćivanja i odmašćivanja ultrazvukom, može se odmašćivati pomoću lužnatih otopina i organskih otapala.

Katodnim odmašćivanjem predmeti koje treba odmastiti spojeni su kao katode u kadi s lužnatom otopinom elektrolita. Anode su od čelika ili nikla. Provodi se proces elektrolize te se na katodi izlučuje vodik koji mehanički odvaja masnoću od površine metala. Katodno se kombinira s anodnim odmašćivanjem zbog opasnosti od vodikove krhkosti. Kod anodnog odmašćivanja na anodi se izdvaja kisik koji slabije od vodika izdvaja masnoću sa površine metala.[1]

Odmašćivanje organskim otapalima provodi se fizikalnim otapanjem metala pri čemu hlapiva organska otapala hlape s odmašćenih ploha. Najčešće se koriste alifatski ugljikovodici (benzin, petrolej) i halogenirani alifatski ugljikovodici (trikloretilen, trifluortrikloretilan). Nedostaci alifatskih ugljikovodika su zapaljivost, dok halogenirani alifatski ugljikovodici nisu zapaljivi ali su toksični. Ostali nedostaci su štetna emisija para u okoliš i slabo miješanje s vodom što otežava odmašćivanje masnih mokrih ploha. Lužnate otopine za odmašćivanje pripremaju se iz hidroksida, karbonata, fosfata natrija i kalija, a odmašćivanje se provodi na temperaturi između 50 °C i 100 °C uranjanjem obradaka 3 do 10 minuta ili prskanjem 0,5 do 3 minute.

Kod ultrazvučnog odmašćivanja ultrazvuk proizvode ultrazvučni generatori koji su uronjeni u otopinu. [4]

Učinkovitost odmašćivanja ispituje se vodenim testom gdje se motri dolazi li do pojave suhih mjesta prilikom ispiranja vodom. [5]

#### **2.2.2. ORGANSKE PREVLAKE**

Iako se u svrhu zaštite materijala mogu koristiti metali i nemetali organskog ili anorganskog podrijetla, ovaj će se rad koncentrirati na organske nemetalne prevlake.

Organski premazi čine 75% zaštite metalnih površina. Boje i lakovi su tekuća zaštitna sredstva koja na površini predmeta nakon sušenja stvaraju čvrsti sloj. Prevlake moraju biti nepropusne tvrde, elastične, otporne na kemijske agense, dobro prijanjati za podlogu i moraju biti izolatori električne struje. Osnovne komponente organskog premaza su [1]:

- vezivo
- pigment
- otapalo
- punila
- aditivi

Veziva su tekuće ili praškaste organske tvari koje služe za povezivanje komponenata premaznog sredstva i nakon sušenja stvaraju tvrdi zaštitni sloj. [1]

Pigmenti mogu biti praškaste anorganske tvari koje su netopive u vezivu i koje daju boju premaza, povećavaju mehanička i zaštitna svojstva, termičku i kemijsku postojanost, poboljšavaju refleksiju svjetlosti i time smanjuju zagrijavanje i fotodestrukciju premaza. Zaštitno djelovanje može biti pasivirajuće, inhibitorsko, neutralizirajuće i djelovanje katodnom zaštitom. [1]

Punilima se nazivaju jeftiniji pigmenti koji smanjuju poroznost, poboljšavaju optička i mehanička svojstva poput sjaja, čvrstoće prijanjanja, otpornosti na trošenje. Poznati punila su barit, kreda i silikati. [1]

Otapala ili razrjeđivači, organski su spojevi za otapanje veziva pri čemu ne dolazi do kemijskih promjena, odgovorni su za kvalitetu premaza, reguliraju viskoznost tako da se lako mogu nanijeti na metalne površine. Odabir otapala se temelji na pravilu da se slično otapa sličnim. Najčešća otapala su aromatski i alifatski ugljikovodici poput toluena, ksilena i benzina te jeftini alkoholi. Prilikom nanošenja premaznog sredstva na podlogu dolazi do isparavanja otapala dok se nanese sloj skrućuje i stvara čvrstu prevlaku. [1]

Aditivi mogu biti tvari koje se dodaju premazima povećavaju stabilnost, usporavaju starenje i ubrzavaju sušenje. [1] To su na primjer svjetlosni stabilizatori, sikativi (ubrzavaju sušenje premaza), sredstva za sprečavanje taloženja, sredstva za kvašenje, inhibitori korozije. [3]

#### **2.2.2.1. NANOŠENJE PREMAZA**

Boje se koriste za temeljne i pokrivne premaze. Temeljni premaz dolazi direktno na podlogu, površinu metala i treba osigurati dobru prionjivost i zaštitu od korozije, stoga se kao specijalni dodaci dodaju pigmenti kao cink u prahu i olovni minij. Pokrivni premaz dolazi preko osnovnog premaza, štiti osnovni premaz od agresivnog djelovanja okoline.

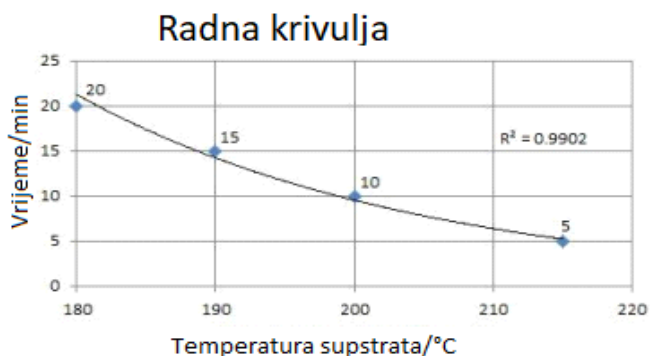
Premazi se mogu nanijeti premazivanjem, prskanjem, uranjanjem ili prelijevanjem te elektroforezom. Premazivanje obično uključuje bojenje četkama i valjcima. Takav način zahtijeva puno truda i vremena. Prskanje može biti zračno, bezračno i elektrostatičko.

Zračno se najčešće koristi u automobilskoj industriji, te daje ravnomjernu debljinu prevlake i doprinosi estetskom izgledu. Radi se s niskim tlakovima, a boja se prilikom nanašanja miješa sa zrakom. Moguće je da dođe do gubitka boje u okolinu.

Kod bezračnog prskanja iz pištolja pneumatski se ili hidraulički ispušta mlaz premaznog sredstva pod tlakom od 1 do 30 MPa. Ova je tehnika učinkovitija od zračnog prskanja, ali ima manji doprinos estetskom izgledu jer je teško postići potpuno glatke prevlake.

Elektrostatičkim prskanjem se kapljice boje prenose na uzorak pomoću Coulombove privlačne sile izazvano negativnim nabojem ušća pištolja i pozitivno nabijenim transporterom s proizvodima. Boja se nanaša uslijed stvaranja električnog polja te ionizacije zraka između pištolja i predmeta te gomilanja iona oko kapljica boje. Gubitak boje je minimalan ovim načinom prskanja i dobiveni su slojevi obično debljine 0,05-1,5 mm. Elektrostatičko prskanje se primjenjuje samo za zaštitu vodljivih površina.

Postoje praktično utvrđeni režimi kojima se nanaša boja. Uvjeti u procesu nanošenja određeni su svojstvima praška (slika 2.)



Slika 2.: Režimi za nanašanje boje određeni su karakteristikama praška [6]

Ukoliko brzina transportera, odnosno brzina prolaska predmeta koji se zaštićuje kroz peć iznosi 5 minuta, temperatura u peći mora biti 215 °C. Fizikalnim su svojstvima određeni i uvjeti skladištenja temperature ispod 27 °C, relativne vlažnosti 50 %. [6]

Uranjanje je korisno samo kod predmeta jednostavnih oblika. Boja se razrjeđuje, a višak cijedi. Gubitak boje je minimalan.

Preljevanje je pogodno za rešetkaste i rebraste predmete.

Nanošenje boje elektroforezom podrazumijeva bojanje metala u vodenim disperzijama ili otopinama boja i lakova u kojima postoje pozitivno ili negativno nabijene čestice polimernog veziva s pigmentima. Postupak vremenski vrlo kratko traje, od 1 do 5 minuta, koristi se u automobilskoj industriji za zaštitu karoserije za nanašanje temeljnog premaza. Debljina dobivenog premaza kreće se od 20 do 35 µm. Moguće je dobiti prevlake prilično jednolike

debljine. Koriste se gotovo sva veziva, a obično su to akrilati, poliesteri, epoksidi, aminoplasti i fenoplasti. Uređaj zahtijeva napon od 50 do 300 V i gustoću struje od 0,1 do 1 A/dm<sup>2</sup>.

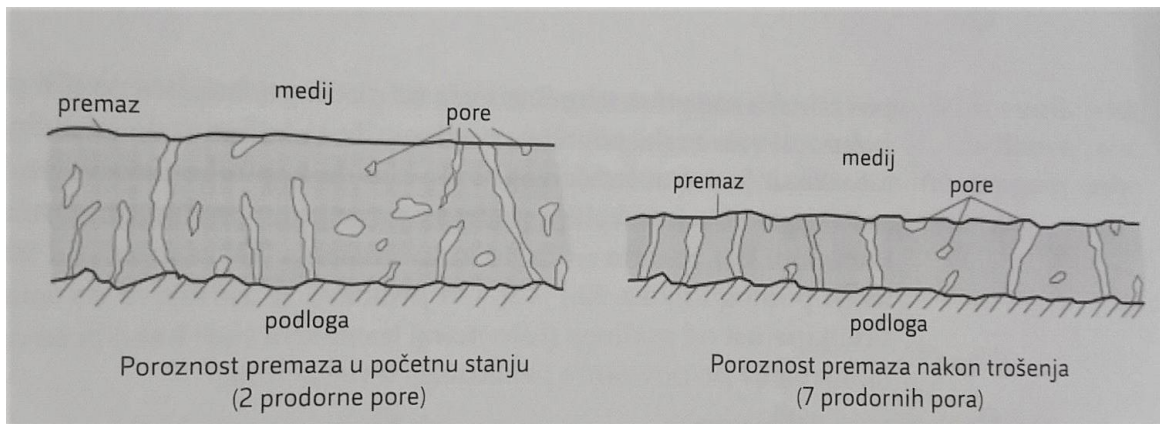
Zaštitni premazi moraju ispuniti zaštitnu i dekorativnu ulogu. Štite podlogu od korozije odnosno kemijskog razaranja i oštećenja nastalih djelovanjem medija. Specijalni premazi mogu imati posebnu namjenu, poput antivegetativnih ili antipožarnih.[2]

### FAKTORI KOJI UTJEČU NA UČINKOVITOST I TRAJNOST ZAŠTITE

Čimbenici kvalitete zaštitnog djelovanja premaza su:

- potrebna debljina
- neporoznost te
- čvrstoća prijanjanja na podlogu

Poroznost i debljina obrnuto su proporcionalna svojstva. Praktično je jednoličnu debljinu sloja po cijeloj površini podloge gotovo nemoguće postići. Poroznost je negativno svojstvo materijala uzrokovano prisutnošću prodornih pora u sloju. Prodorne pore su pore koje se protežu kroz cijeli sloj premaza, od površine do metalne podloge. One najviše smanjuju zaštitno djelovanje. Ostali tipovi pora su površinske te unutarnje pore. S povećanjem debljine smanjuje se prodorna poroznost. Slika 3. prikazuje kako se smanjenjem debljine premaza povećava prisutnost prodornih pora. Prisutstvo prodornih pora smanjuje se višeslojnim premazima. [2]



Slika 3.: Porožnost premaza [2]

Prionjivost se definira kao svojstvo nekog premaza ili prevlake da se priljepi na premaz ispod njega ili na metalnu podlogu. Ključna je međupovršinska interakcija između organskog premaza i metalne podloge, a može se poboljšati pomoću adhezijskih promotora. Sastavni dijelovi premaza sa promotorima prionjivosti su molekule s kratkim organskim lancima koji čine most između premaza i podloge. Naime, jedan je kraj lanca organska funkcijska skupina dok je drugi anorganski, odnosno kompatibilan sa podlogom. [2]

## **2.3. KOROZIJA I ZAŠTITA U AUTOMOBILSKOJ INDUSTRIJI**

Površinska zaštita u automobilske industriji je na vrlo visokoj razini obzirom na kvalitetu, trajnost i izgled. Ima višestruku ulogu, funkcionalnu i estetsku u eksterijeru i interijeru automobila. Kod dijelova koji su zaklonjeni od pogleda zanemaruje se izgled ali se pažnja posvećuje pouzdanosti, trajnosti i kvaliteti performansi. Mnoge tvrtke razvijaju vlastite tehnologije obrada površina i zaštite u svojim laboratorijima. Dijelovi koji zahtijevaju zaštitu od korozije su najčešće kočione obloge za disk, legirani naplatci, karoserija, kontrolna ploča, dijelovi kotača, mehanizam prozora i drugo. [7]

Osnovnu zaštitu čini premaz boje na fosfatiranu podlogu što daje vozilu zadovoljavajući estetski izgled. Često je pojačava plastičnim ili bituminoznim donjim premazom što se iskustveno pokazalo korisnim. Tijek i nastajanje korozije svojstveno je svakom modelu karoserije posebno zbog različitog dizajna. Prednji i bočni dijelovi karoserije najizloženiji su ogrebotinama nastalih od sitnog pijeska i oštećenjima nastalih špricanjem. Ti su dijelovi karoserije u praksi načinjeni od čelika ili pocinčanog čelika koji je bolja podloga za fosfatiranje. Ponekad proizvođači cijelu karoseriju oblažu cinčanom zaštitom unatoč višoj cijeni. Blatobrani su u velikoj mjeri izloženi ogrebotinama od kamenja i pijeska. Oštećenja nisu znatna ukoliko su blatobrani zaobljeni i blagih kontura te prekriveni zaštitnim slojem. Nepravilne konture omogućavaju nakupljanje vode i tekućina tvoreći vlažne blatne nakupine. Takva mjesta ostaju vlažna stimulirajući koroziju dugo vrijeme nakon kiše. Stanje je pogoršano zimi zbog prisutnosti natrijevog klorida kojim se posipaju ceste, čime se stvara agresivni okoliš za premaze i materijal. Takve zaostale vlažne nakupine soli puno više pogoduju koroziji kada je automobil smješten u grijanoj garaži nego na otvorenom. Kao rješenje postavljaju se plastični blatobrani glatke površine i blagih kontura iznad kotača. Spojevi su nezgodni jer ujedno što omogućavaju skupljanje vode, također mogu odvoditi kapljevину do nekog drugog dijela koje može postati žarište korozije. To mogu biti preklonni spojevi osovine kotača i nosača prednjeg dijela automobila. [8]

### **2.3.1. POSTUPCI NANOŠENJA POVRŠINSKE ZAŠTITE U AUTOMOBILSKOJ INDUSTRIJI**

Neizostavni koraci su čišćenje i fosfatiranje. Nekvalitetno ili nepotpuno obavljanje ovih postupaka neće se toliko očitovati u završnom izgledu koliko u ubrzanom nastanku korozije i oštećenja premaza i materijala. Čišćenje, fosfatiranje, nanašanje boje, nanašanje dodatne zaštite i na kraju boravak u peći koraci su koji se izvode na jednoj spojenoj proizvodnoj liniji ograđenoj tunelima radi sprječavanja prskanja kemikalija u okolni prostor. Cijelu karoseriju nosač, koji se zakači odozgo, nosi kroz proces. Proces je najčešće automatiziran i kontrolira se putem računala. [8]

#### **2.3.1.1. Čišćenje karoserije**

Karoserija se ručno prebriše sa propisanim organskim otapalom kako bi se odstranile masnoće i ostale kontaminacije poput prašine nastale tijekom sastavljanja dijelova. Slijedi čišćenje u alkalnoj otopini 0,2 do 0,4 M natrijevog ili kalijevog hidroksida koja sadrži sufraktant, odnosno tvar koja smanjuje površinsku napetost. Potrebno je dosegnuti do svih dijelova stoga se upotrebljava snažan mlaz na sobnoj temperaturi, sprej pod jakim pritiskom od 100 kN sa



strateški raspoređenim mlaznicama i potpuno potapanje u otopinu pri 50°C. Zatim se dvaput ispiru vodom kako bi se spriječilo prenašanje alkalne otopine u sljedeći kiseli korak fosfatiranja. [8]

### **2.3.1.2. Fosfatiranje**

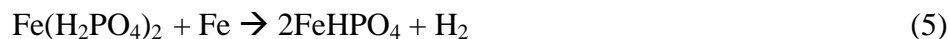
Fosfatiranje je jedan od postupaka kojim se povećava otpornost metala (čelika, cinka, aluminijska) na atmosfersku koroziju koji se također koristi kao postupak predobrade za bojenje i lakiranje. Provodi se u otopinama fosfata i fosforne kiseline. [1] Fosfatiranjem se kemijskom reakcijom stvara konverzijski sloj sitnih fosfatnih kristala koji se čvrsto drže na podlozi sa ciljem povećanja otpornosti na koroziju i povećanje adhezije krajnjeg premaza. Fosfatni sloj na podlozi svojim mikroporoznim odnosno mikrokapilarnim svojstvima omogućuje također čvrsto usidrenje premaza i otežava stvaranje daljnje korozije ispod premaza u slučaju oštećenja površine. [9]

### **Stupnjevi fosfatiranja**

Fosfatiranje se odvija u više stupnjeva. Sve otopine za fosfatiranje primarno uzrokuju otapanje metala u fosfornoj kiselini te nastaju topljivi primarni fosfat i vodik kako prikazuje kemijska reakcija:



Budući da fosfatna kiselina djeluje korozivno ne stvara se odmah fosfatni sloj. Reakcijom nastalog  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  sa željezom nastaje sekundarni fosfat:



Sekundarni fosfat dalje opet reakcijom sa željezom daje tercijarni fosfat:



Prevlaku koja dobro prijanja uz podlogu stvaraju samo sekundarni i tercijarni fosfati. Moguće je otopini za fosfatiranje dodavati oksidanse (nirati, klorati) te primarni željezo(II) ili cinkov fosfat kako bi se ubrzao sam proces i smanjilo otapanje metala. [1]

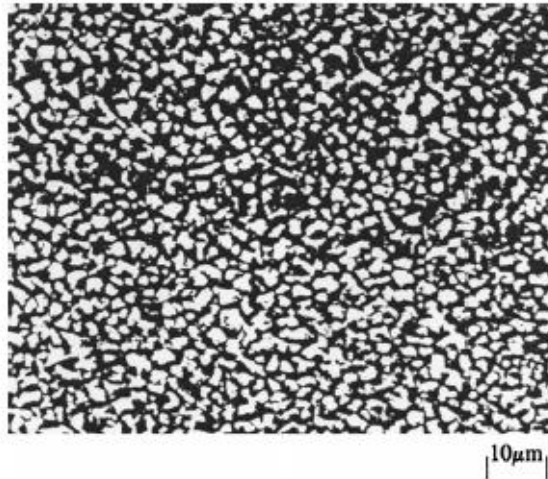
Karoserija se u potpunosti uroni u otopinu za fosfatiranje na tri do pet minuta. Na kraju površina je glatke sive mat boje. Zatim se uranja u vodu kako bi se ispirale tvari koje bi eventualno mogle uzrokovati ljuštenje boje, pa u 0,005 M kromnu kiselinu za pasiviranje metala radi ispunjavanja mikroskopskih pukotina i bolje impregnacije inhibitora korozije, kroma (III). Slijedi sušenje fosfatirane površine u peći kako zaostala voda ne bi započela koroziju. Otopine sadrže tercijarne fosfate dok su kationi (cinkovi, manganovi, niklovi i željezni) birani s obzirom na to kakva kemijska i fizička svojstva podloge odgovaraju sljedećem nanosu boje. [8]

### **Karakteristike sloja**

Fizičke karakteristike kvalitetnog sloja fosfata su[8]:

- potpuna prekrivenost tankim slojem cijele površine metala. Ukoliko je sloj predebeo sloj boje neće biti zadovoljavajuće gladak. Debljina prevlake za goli čelik kreće se od 2,2 do 3,0 g m<sup>-2</sup> ili od 2,5 do 3,5 g m<sup>-2</sup> na pocinčanom čeliku.

- da su kristali su jednakog i pravilnog oblika i veličine (slika 4.). Veličina kristala kreće se od 2 do 8 μm na golom čeliku ili od 4 do 10 μm na pocinčanom. Veće dimenzije na pocinčanom čeliku dopuštaju igličastu strukturu. Ukoliko su kristali veći dolazi do ljuštenja boje zbog smanjene adhezije, odnosno prljanjanja. Time podloga nije dobra baza za sloj boje.



Slika 4 .: Pravilna kristalna struktura fosfatnog sloja [8]

Potrebne su stroge i česte kontrole kako bi se osigurao dobar i konzistentan sloj. Ispituju se masa prevlake i veličina kristala. Tekućina koja se upotrebljava za fosfatiranje kontinuirano ide kroz izmjenjivače topline zbog regulacije temperature i odstranjivanja taloga i mulja. Povećana koncentracija iona u vodi za ispiranje može smanjiti otpornost prema koroziji. Tvrdća vode očituje se koncentracijom HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> iona većom od 4•10<sup>-3</sup> M ili ako su koncentracije sulfata ili klorida veće od uobičajenih. Kao rješenje našlo se deioniziranje vode. [8]

### **2.3.1.3. Nanošenje boje**

Iako fosfatni sloj fiksira boju za podlogu i sprečava koroziju ispod premaza, boja je ta koja štiti od vanjskih utjecaja. Boja se redom nanosi u nekoliko koraka. Najprije se elektrostatski nanosi primarni sloj boje kojim se ispunjavaju pukotine. Potom se nanosi osnovni sloj koji daje boju i sjaj premazu. [8]

### ***Nanošenje temeljnog premaza boje elektrodepozicijom***

Svaka karoserija na nosaču ima električni kontakt. Karoserija se u potpunosti uranja u spremnik s bojom te se upotrijebi negativni potencijal istosmjerne struje od 200 V uslijed čega nastaje sloj boje debljine 25 do 35 μm nakon nekoliko minuta. Odstranjuju se kapljice, karoserija se prenosi u peć na stvrdnjavanje i sušenje. Sloj nanesen elektrodepozicijom ne može prekriti pukotine više od 0,4 mm dubine. [8]

### ***Elektrostatsko nanošenje boje***

Međupremaz kao i premazi za boju i sjaj nanašaju se sekvencijski elektrostatskim putem. Boja izlazi iz rotirajućeg pištolja. Potencijal istosmjerne struje nabija čestice praškaste boje tako da se stvara privlačna sila između boje i uzemljene karoserije. Nakon što je temeljni premaz nanesen uvodi se na sušenje u peć te se nakon toga nanosi sjajni sloj također elektrostatski. Na kraju sve ponovo ide u peć na sušenje i stvrdnjavanje. [8]

#### ***2.3.1.4. Dodatna zaštita***

Kao dodatna zaštita stavlja se sloj na bazi PVC-a na sloj boje iznad kotača ispod blatobrana kao zaštita od abrazivnog prskanja vode pod kotačima. Rezultat je deo zaštitni sloj protiv akumuliranja vode sa ceste. Na kraju se kontrolira površina pod jakim svjetlom i popravljaju se manji nedostaci. [8]

#### ***2.3.1.5. Završno testiranje***

Bez obzira na kvalitetu dizajna nakon sastavljanja svih dijelova karoserije tek dolaze na vidjelo područja visokog rizika od korozije. Simuliraju se ekstremni uvjeti poput soli, visoke vlažnosti i izloženosti UV zrakama. Najprije se izvodi ciklus prskanja cijelog automobila 5 %-tnom otopinom natrijevog klorida i uzastopnog sušenja. Može se automobil kontinuirano izlagati relativnoj vlažnosti zraka od 100 % na temperaturi od 30 °C te izlagati umjetnom UV zračenju propisanog intenziteta. Očekuje se izdržljivost u vremenu od 960 sati uz određen stupanj degradacije. [8]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. KOROZIJSKA ISPITIVANJA

Kako bi se osigurala kvalitetna i dugotrajna površinska zaštita potrebno je provoditi ispitivanja kvalitete dobivene zaštite. Ispitivanja mogu s obzirom na mjesto izvođenja i vrijeme trajanja biti laboratorijska koja se provode na uzorku ubrzanim metodama, terenska i eksploatacijska koja se provode na realnom konstrukcijskom materijalu od uporabne vrijednosti te ova testiranja traju duže od laboratorijskih (slika 5.). U laboratorijskim se testiranjima simuliraju uvjeti koji pogoduju koroziji. Ispitivanja je korisno provesti jer daju uvid u korozijsko ponašanje nekog materijala, pokazuju područje izdržljivosti materijala pri određenim uvjetima, omogućavaju izbor optimalne zaštite od korozije i štetnih utjecaja okoline te kvalitetnu dijagnostiku oštećenja. [1]



Slika 5.: Podjela korozijskih ispitivanja

U ovom radu ispituju se testni uzorci s obzirom na utjecaj primijenjene tehnologije u proizvodnji proizvoda te izdržljivosti proizvoda namijenjenih građevinskim strojevima u primjeni u pogledu korozijske zaštite. Testni uzorci u potpunosti su izrađeni u tvornici koja proizvodi dijelove građevinskih strojeva, a izrađeni su po uputama naručiteljske tvrtke. Osnovni materijal testnih uzoraka je niskouglični čelik (lim i matica s navojem). Podloga uzorka ima odgovarajuće otvore, a na istu metalnu podlogu elektro-lučnim postupkom je zavarena druga (manja) metalna pločica, dok je matica pričvršćena na podlogu elektrotopnim zavarivanjem.

Postupak površinske zaštite obavio se u odgovarajućem postrojenju tunelskog tipa u nekoliko slijednih faza (proizvod se vješa na lanac brzinom od 1,8 m/min):

- 1.) odmašćivanje uz istovremeno nanošenje željeznog fosfata (proizvod se prska tekućinom pripremljene kupke zagrijane na 50 °C)
- 2.) ispiranje (proizvod se prska čistom sirovom vodom uz vrijeme ispiranja od 20 do 40 sekundi)
- 3.) sušenje proizvoda (tunelska peć na 90 °C)
- 4.) nanošenje poliestera u prahu elektrostatskim putem (automatizirani postupak), preporučena debljina nanosa je od 70 µm do 150 µm
- 5.) polimerizacija („pečenje“ proizvoda na temperaturi od 160 °C u vremenu od 20 minuta)
- 6.) hlađenje proizvoda na otvorenom prostoru

Režimi rada na postrojenju za površinsku zaštitu su sukladni preporukama proizvođača materijala za površinsku zaštitu. Svi materijali koji se koriste u proizvodnji proizvoda su od odobrenih (verificiranih) proizvođača.

Sredstvo koja se koristilo pri odmašćivanju i fosfatiranju je na bazi kiseline koja služi za odmašćivanje i fosfatiranje željeza, čelika, galvaniziranog čelika i aluminija u uređaju za prskanje. Istovremeno čisti i stvara na površini željeza i čelika amorfnu željezo-fosfatnu sloj, koji je izvrsna podloga za naknadni organski premaz i bolju zaštitu od korozije. Sastojci korištenog sredstva za istovremeno odmašćivanje i fosfatiranje su kiseli fosfati, fosforna kiselina, soli organskih kiselina i tenzidi. pH vrijednost je  $5,5 \pm 0,3$  (1% otopina). Vrijeme obrade traje od 1,5 do 3 minute uz pritisak prskanja od 1 do 2 bara.

Postupak se provodi pri 40 °C uz korištenje cirkulacijske pumpe. pH vrijednost pripremljene otopine nakon dodatka proizvoda ovisi o tvrdoći vode, no njena vrijednost ne smije biti niža od 4,8.

## **3.2. ISPITIVANJE FIZIKALNIH SVOJSTAVA PREMAZA**

### **3.2.1. ODREĐIVANJE DEBLJINE PREMAZA**

Otpornost prema koroziji, nepropusnost, postojanost i kvaliteta proporcionalni su debljini premaza, no to povećanje debljine sloja znači veće troškove materijala te je zato potrebna kontrola debljine premaza. S druge strane predebeo premaz može dovesti do pucanja i nastanka defekata, a i vrijeme sušenja puno je duže. Faktori o kojima ovisi debljina premaza su tehnika nanošenja (kist, valjak, zračno ili bezračno prskanje), vrsta premaza, uvjeti pri nanošenju poput atmosferskih utjecaja, vjetera te pristupačnosti površini, vještina ličioaca odnosno ljudski faktor te kvaliteta pripremljene površine na koju se premaz nanaša.[10] Mjerenje debljine premaza spada u nerazorne metode. Mjerenje debljine mokrog premaza provodi se neposredno nakon nanašanja. Ovakva je kontrola koristan podatak samom proizvođaču kojom može poboljšati tehniku nanašanja. Drugim riječima, ako se ispitivanjem utvrdi da je nanoseno previše mokroga filma boje pristupa se promjeni tehnike tako da se smanji broj prolaza prskanjem. Za mjerenje debljine suhog sloja premaza koriste se uređaji koji rade po principu vrtložnih struja ili na principu magnetizma (slika 6.). Mjerenje metodom vrtložnih struja podatak o debljini daje na temelju razlike u električnoj vodljivosti premaza i podloge te se ta metoda primjenjuje kod nemagnetičnih metalnih podloga. Mjerenje na principu magnetizma izvodi se uređajem koji sadrži permanentni magnet. Stvaraju se privlačne sile između permanentnog magneta i magnetične metalne podloge. Privlačne su sile obrnuto razmjerne s udaljenošću između njih. Kontrola debljine sloja prevlake izvodi se u skladu sa normom HRN EN ISO 2808:2008. [2]

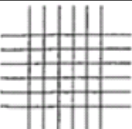
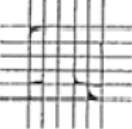
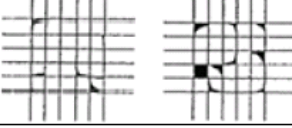
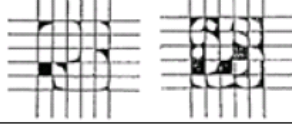
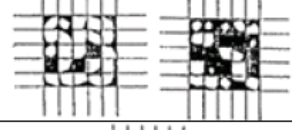
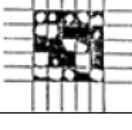


Slika 6.: Uređaj za mjerenje debljine premaza

### 3.2.2. MJERENJE PRIONJIVOSTI PREMAZA

Prionjivost ili adhezija bitno je svojstvo kod premaza koje utječe na njegovu postojanost i trajnost. Može se odnositi na prionjivost premaza na prethodni sloj u sustavu ili na podlogu. Mjerenje se izvodi pomoću posebnog rezača kojim se urezuje mrežica te se promatraju oštećenja, urez mora doći do podloge ali ne smije ju duboko zarezati. Slijedi lijepljenje lijepljivom tragom i naglo odljepljivanje. Vizualno se odredi stupanj oštećenja i uspoređi sa skalom određenom normom (tablica 1.). Drugi naziv ovog mjerenja je "Cross-cut" test. Adhezijski test, odnosno ocjenjivanje prionjivosti provodi se u skladu sa normom HRN EN ISO 2409:2013.[2] Unakrsnim prosijecanjem tvori se rešetka od 6 paralelnih proreza na razmaku: 1 mm za prevlake debele do 60  $\mu\text{m}$ , 2 mm za prevlake debele od 60  $\mu\text{m}$  do 120  $\mu\text{m}$ , 3 mm za deblje prevlake. Stupnjevi kvalitete određuju se prema oštećenosti premaza od 0 (nema odvajanja nijednog kvadrata rešetke od površine metala) do 5 odvojena površina prevlake unutar rešetke je veća od 65 %. [11]

Tablica 1.: Ocjenjivanje prionjivosti premaza koje propisuje norma HRN EN ISO 2409

IZGLED POVRŠINE	ISO 2409	OPIS
	0	- bez ikakvog oštećenja - glatki tragovi rezanje
	1	- mali dio premaza je oljušten - < 5% površine je oštećeno
	2	- 5 do 15% mrežice je oštećeno - dio premaza je oljušten na sjecištima i rubovima mrežice
	3	- 15 do 35% mrežice je oštećeno - premaz oljušten duž rubova i unutar mrežice
	4	- 35 do 65% površine je oštećeno - premaz oljušten duž rubova cijelog reza, neki kvadratići su potpuno ljušteni
	5	- > 65% površine je oštećeno

### 3.2.3. ISPITIVANJE SVOJSTAVA ADHEZIJE PREMAZA

Ispitivanje adhezije otkidanjem („*Pull-off test*“) zasniva se na mjerenju sile pri kojoj dolazi do otkidanja prevlake od podloge. Prilikom kidanja djeluje se silom istezanja u smjeru okomitom na površinu uzorka. Bilježi se primijenjena sila u trenutku otkidanja, a površina odvajanja se vizualno promatra. Što je potrebna veća sila za odvajanje prevlake od podloge, to su kohezija i adhezija veće. [11]

Svojstvo adhezije premaza ispitano je „*Pull-off*“ metodom prema normi HRN EN ISO 4624:2016.

Prema normi HRN EN ISO 4624:2016 (Boje i lakovi - Ispitivanje prionjivosti vlačnom metodom) minimalna zahtjevana adhezija premaznih sustava iznosi 5 Mpa.

Rezultati ispitivanja vlačnom metodom prema normi se označavaju:

A – kohezija podloge

A/B – adhezija između podloge i temeljnog sloja

B – kohezija temeljnog sloja

B/C – adhezija između prvog i drugog premaza

n – kohezija n-tog premaza

n/m – adhezija između n i m sloja premaza




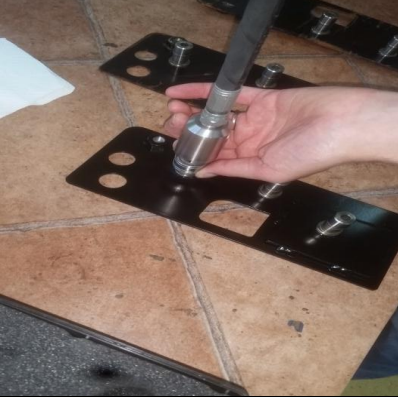
-/Y – adhezija između završnog sloja i ljepila

Y – kohezija u ljepilu

Y/Z – adhezija između ljepila i kontrolnog žiga.

Ispitivanje se provelo pomoću „ELCOMETER 108“, hidrauličkog uređaja. Uređaj služi za testiranje prijanjanja između sloja premaza i podloge. Prvi je korak bio ravnomjerno nanašanje tankog sloja kontaktnog ljepila na kontrolni žig. Nakon stvrdnjavanja kontaktnog ljepila tijekom 15 minuta trebalo je pomoću odgovarajućeg alata odstraniti višak ljepila koji je ostao u provrtu žiga. Zatim se okretanjem ručice povećava pritisak zatika. Ručica se okreće tako da povećanje pritiska nije veće od 1 MPa/s. Nakon ispitivanja se pomoću vrućih kliješta i skalpela skidao premaz za kontrolnog žiga. Navedeni postupak prikazan je u tablici 2.

Tablica 2.: Postupak ispitivanja svojstava premaza

	
1) nanašanje ljepila na kontrolni žig	2.) ljepljenje kontrolnog žiga na premaz
	
3.) uklanjanje viška ljepila	4) ispitivanje

### 3.3. ELEKTROKEMIJSKO KOROZIJSKO ISPITIVANJE

Elektrokemijskim korozivnim ispitivanjima određuje se brzina elektrokemijske korozije. Elektrokemijski se procesi mogu proučavati pomoću metoda temeljenih na istosmjernoj (DC-tehnike) ili izmjeničnoj struji (AC-tehnike). DC-tehnike su destruktivne što znači da dolazi do narušavanja sustava, odnosno površine elektrode i njezine okoline. AC-tehnika predstavlja pogodniji način proučavanja elektrokemijskog procesa. Teorija istosmjernih struja definirana je Ohmovim zakonom, odnosno jednačbom  $E = I * R$ , gdje je potencijal, struja i otpor. Kod izmjeničnih struja vrijedi jednačba  $E = I * Z$ , gdje je  $Z$  Faradayska impedancija ili



kompleksni otpor koji se sastoji od realne i imaginarne komponente. Istosmjerna se struja smatra posebnim slučajem izmjenične kada je frekvencija jednaka nuli, odnosno vrijednost potencijala je stalna. [1]

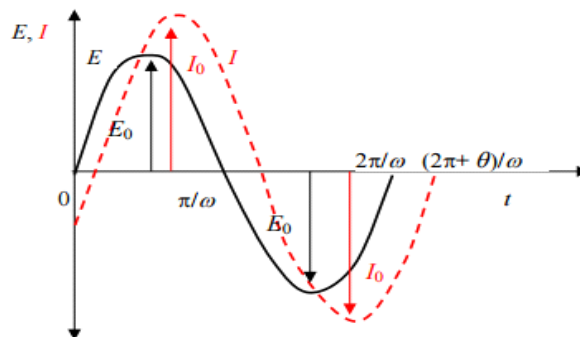
Elektrokemijska se ispitivanja provode u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od radne, referentne elektrode i protuelektrode. Radna elektroda predstavlja ispitni uzorak, najčešće oblika valjka ili ploče, dok je elektrolitu izložena površina od 1 cm<sup>2</sup>. Referentna elektroda je elektroda kojoj je poznat potencijal te ona ne sudjeluje u strujnom krugu nego se njome mjeri potencijal radne elektrode. To može biti zasićena kalomel elektroda. Protuelektroda predstavlja vodič koji zatvara strujni krug. Izrađena je od korozijski postojanog materijala dobre vodljivosti (grafitna ili od platine). [2]

### 3.3.1. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA

EIS je nerazorna metoda kojom se na elektrodu dovodi izmjenično promjenjiv potencijal male amplitude i širokog opsega frekvencija (1 mHz do 1 MHz). Promatra se odziv strujnoga kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije, odnosno amplituda i fazni pomak. [2]

Od sedamdesetih godina 20. stoljeća, zahvaljujući I. Epelboinu počelo je istraživanje polarizacijskog otpora elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. U slučaju izmjenične struje potencijal je sinusno promjenjiv, što znači da se strujni sinusoidalni val može opisati izrazom (slika 7.):

$$I(t) = A \sin(\omega t + \phi) \quad (7)$$

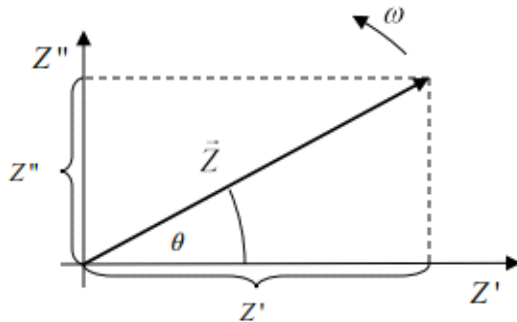


Slika 7.: Narinuti potencijal i odziv struje u ovisnosti o vremenu kod izmjenične struje [12]

AC krivulja se karakterizira vektorskom analizom. AC krivulja opisuje val pomoću njegove amplitude i faznih karakteristika. Strujni se vektor grafički je definiran faznim kutom i veličinom struje te imaginarnom (I') i realnom osi (I''). AC strujni vektor čini zbroj realne i imaginarne komponente:

$$I_{uk} = I' + I''j \quad (8)$$

gdje je  $j = \sqrt{-1}$



Slika 8.: Vektor  $Z$  opisan realnom i imaginarnom komponentom [12]

$$Z_{uk} = \frac{E_{uk}}{I_{uk}} = \frac{E' + E''j}{I' + I''j} = Z' + Z''j \quad (9)$$

Prema slici 8. slijedi da je apsolutna vrijednost impedancije:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (10)$$

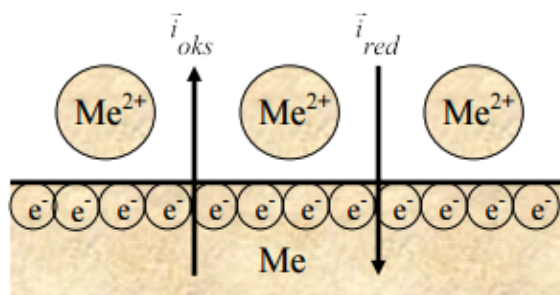
Fazni kut je [1]:

$$\operatorname{tg}\phi = \frac{Z''}{Z'} \quad (11)$$

Prednost ove metode je mogućnost korištenja električnog modela za objašnjavanje elektrokemijskog sustava, odnosno, teorija AC-kruga pogodna je za predočavanje elektrokemijskog sustava jer je međufazna granica elektroda/elektrolit analogna električnom krugu koji se sastoji od kombinacije otpornika i kondenzatora. [2]

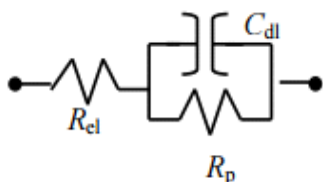
### 3.3.2. RANDESIOV EKVIVALENTNI ELEKTRIČNI KRUG

Za opisivanje jednostavne elektrokemijske ćelije najjednostavnije je primijeniti Randlesov ekvivalentni električni krug prikazan na slikama 9. i 10.



Slika 9.: Shematski prikaz procesa na granici faza metal-elektrolit [12]

Jednostavna elektrokemijska ćelija nastaje kada je elektroda uronjena u otopinu elektrolita, a na elektrodi se stvara elektrokemijski dvosloj te se njegov kapacitet označava kao kapacitet dvosloja  $C_{dl}$  [12]

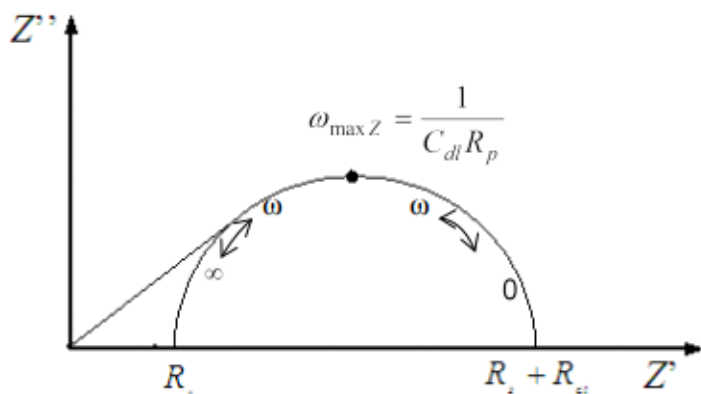


Slika 10.: Prikaz Randlesovog ekvivalentnog električnog kruga [12]

Elementi ekvivalentnog kruga su: polarizacijski otpor  $R_p$  ili otpor prijenosu naboja  $R_{ct}$  kapacitet dvosloja  $C_{dl}$  i otpor elektrolita  $R_{el}$ . [2]

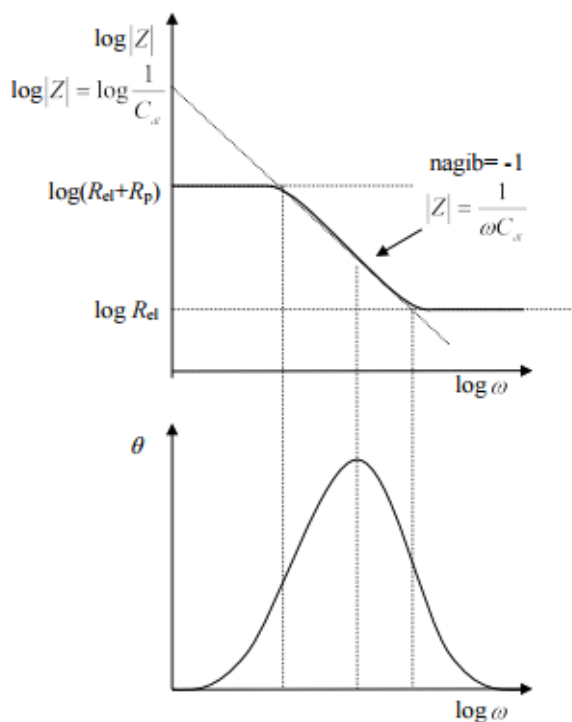
### 3.3.3. IMPEDANCIJSKI PRIKAZ

Dobiveni se podaci prikazuju grafički Nyquistovim i Bodeovim dijagramom. Nyquistov dijagram daje ovisnost imaginarne komponente impedancije  $Z''$  o realnoj komponenti  $Z'$  za svaku pobudnu frekvenciju. Prikazani Nyquistov dijagram (slika 11.) sastoji se od jedne kapacitivne petlje u obliku polukruga. Na najvišim frekvencijama, kapacitivna petlja siječe realnu os  $Z'$ , impedancija je uvjetovana omskim otporom, odnosno otporom elektrolita,  $R_{el}$ , a kod najnižih (gdje desna strana polukruga siječe os  $x$ ) nalazi se polarizacijski otpor  $R_p$ , odnosno zbroj otpora elektrolita i otpora prijenosu naboja ( $R_{el} + R_{ct}$ ). [12]



Slika 11.: Nyquistov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav [12]

Bodeov dijagram prikazuje impedancijski spektar koji daje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije  $|Z|$  i faznog kuta o logaritmu frekvencije  $f$  (slika 12.).



Slika 12.: Prikaz Bodeovog dijagrama za jednostavni elektrokemijski sustav [12]

Pri najvišim frekvencijama omski otpor, odnosno otpor elektrolita je dominantna sastavnica impedancije i  $\log R_{el}$  može se očitati iz visokoga frekvencijskoga platoa kao  $(R_{el} + R_{ct})$ , dok pri srednjim frekvencijama krivulja bi trebala imati oblik pravca nagiba -1. Ekstrapolacijom pravca  $\log |Z|$  pri  $\omega=1 \rightarrow (\log \omega=0)$  dobiva se vrijednost kapaciteta dvosloja  $C_{dl}$  jer u sjecištu vrijedi [2]:

$$|Z| = \frac{1}{C_{dl} \omega} \quad (12)$$

Fazni kut teži k nuli pri najvišim i najnižim frekvencijama, gdje je ponašanje Randlesove ćelije slično otporniku. Kod srednjih se frekvencija povećavaju fazni kut i imaginarna komponenta impedancije. Jednadžba (9) omogućava izračunavanje brzine korozije. [1]

$$j_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (13)$$

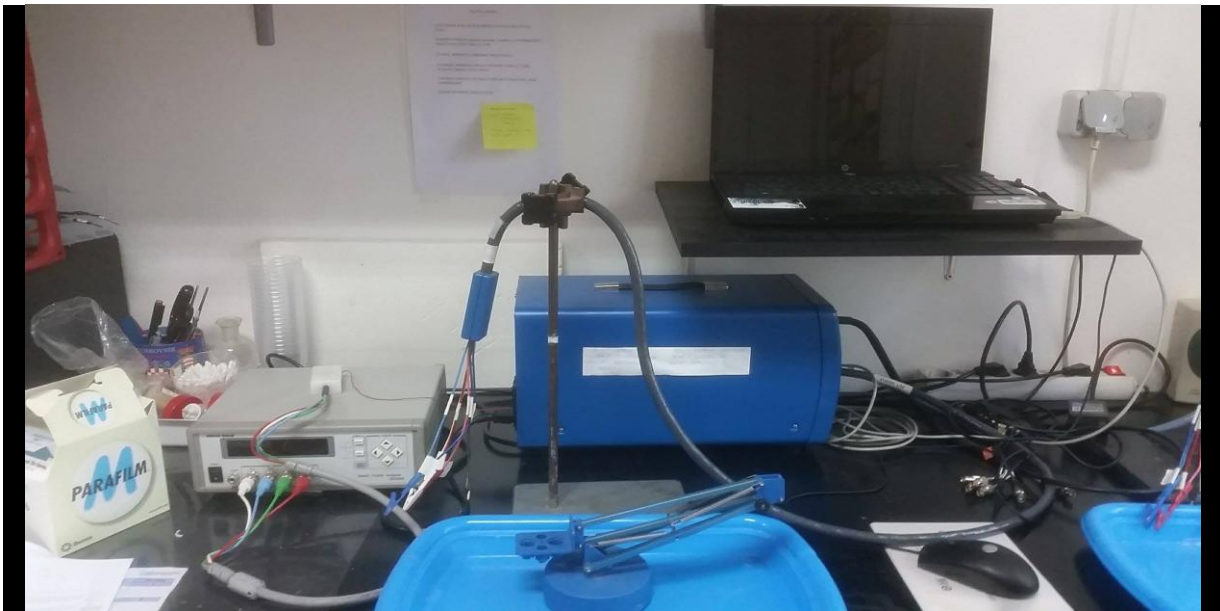
gdje je

$$B = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a + b_k)} \quad (14)$$

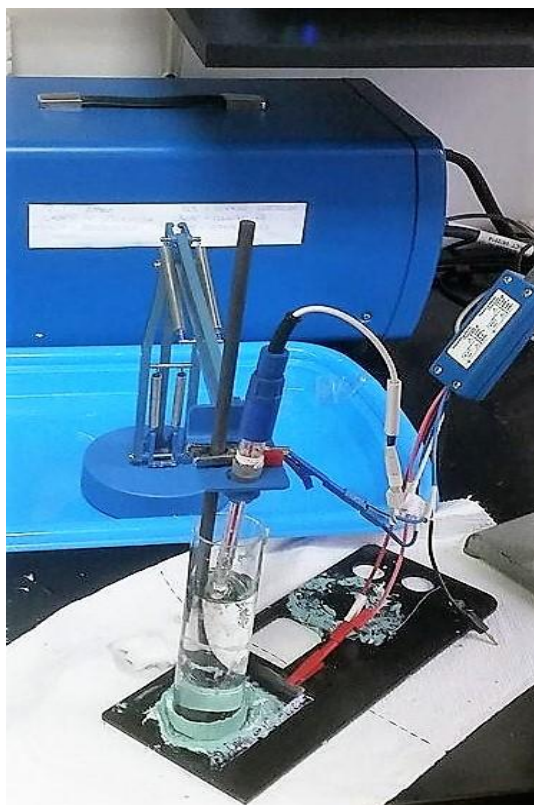
$b_a$  i  $b_k$  su nagibi anodnog i katodnog Tafelovog pravca.

Ispitivanje elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom provodilo se u 3,5 %-tnoj otopini NaCl prvi, osmi i petnaesti dan na uređaju „BioLogic SP-300“. Amplituda pobude iznosila je 50 mV, a mjerenja su provedena na korozijskom potencijalu. Površina na kojoj se vršilo ispitivanje iznosila je 8,55 cm<sup>2</sup>.

Dijelovi aparature (slika 13.) na kojoj se izvodilo ispitivanje su: računalo sa software-om za ispitivanja, potenciostat/galvanostat, analizator frekvencije, elektrokemijska ćelija, grafitna elektroda kao protuelektroda, zasićena kalomel kao referentna elektroda i radna elektroda (ispitivani metal), (slika 14.).



Slika 13.: Aparatura za provođenje korozijskog ispitivanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom



Slika 14.: Ispitivanje elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (crvena – radna elektroda, plava – protuelektroda, bijela – referentna elektroda)

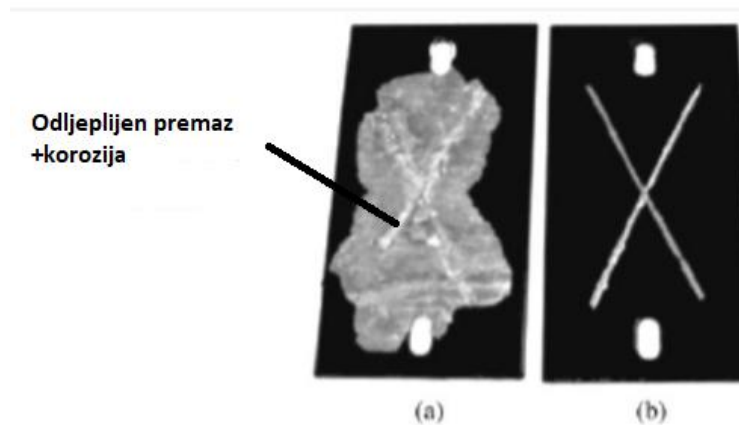
### 3.4. UBRZANE METODE

Ubrzana korozivna ispitivanja provode se u komorama koje mogu simulirati uvjete atmosferske korozije. Komora je termostatsko-higrostatski uređaj koji omogućuje programiranje promjene vlage i temperature u ciklusima koji pogoduju nastanku i napredovanju korozije. Odabire se mikroklima raspona temperatura od  $-50$  do  $+80^{\circ}\text{C}$  te relativne vlažnosti od 10 do 100% što znači da se mogu simulirati uvjeti pustinjske, tropske ili polarne klime. Industrijskom komorom mogu se simulirati uvjeti industrijske atmosfere što podrazumijeva prisutstvo i kontakt sa agresivnim plinovima poput  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ . Slanom komorom simuliraju se atmosferski uvjeti uz more. [1]

#### 3.4.1. ISPITIVANJA U SLANOJ KOMORI

Slana komora simulira izlaganje materijala morskoj atmosferi raspršujući 5% otopinu NaCl u obliku magle. Ispitivanja u slanoj komori provodi se sukladno normi HRN EN ISO 9227:2012 uz određene parametre ispitivanja i dogovoreno vrijeme trajanja. [2]

Otpornost na koroziju ne zavisi samo o kvaliteti prevlake, nego i u velikoj mjeri od obrade površine prije nanošenja boje. Na slici 15. prikazan je primjer iz literature gdje se vidi različito ponašanje poliesterske prevlake na čeliku, u ovisnosti od obrade površine. Na uzorcima su skalpelom prije stavljanja u komoru zarezani prorezi. [11]



Slika 15. Izgled poliesterske prevlake na čeliku nakon izlaganja slanoj atmosferi. Različito stanje metalne podloge prije nanošenja prevlake: a) podloga bez odgovarajućeg obrade površine, b) obrađena metalna površina [11]

Ispitivanje je provedeno u skladu s normom HRN ISO 9227 i odvijalo se u slanoj komori „CW Specialist Equipment model SF-100“ (slika 16.), s time da je svaki uzorak s jedne strane zarezan skalpelom. Budući da je unutrašnjost matice s navojem na testnom uzorku bez premaza bilo je potrebno taj prostor na uzorku ispuniti (zaštiti) epoksidnom smolom.



Slika 16.: Slana komora

Tablica 3. prikazuje parametre ispitivanja koje omogućava komora.

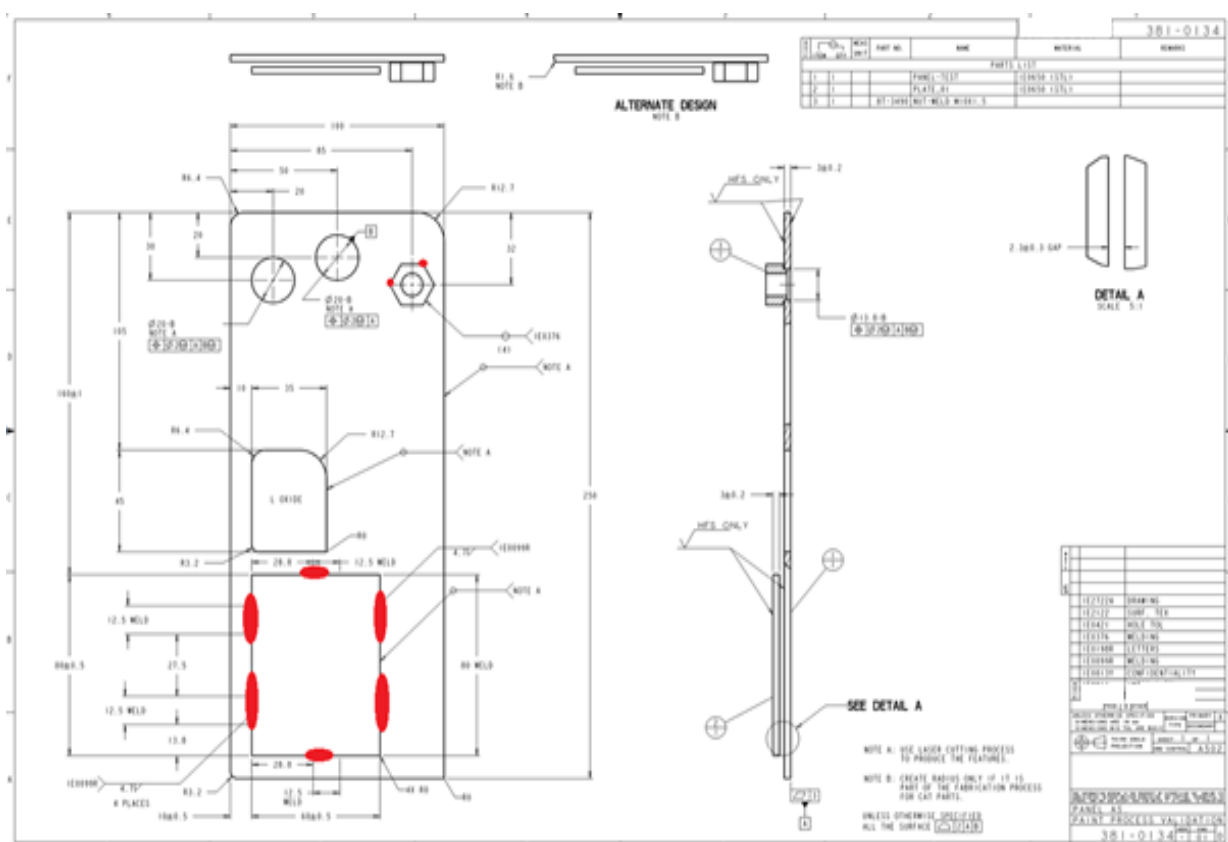
Tablica 3.: Tablica režima rada slane komore

Prskanje slanom otopinom	
Temperatura ispitnog prostora	35 °C ± 2 °C
Koncentracija korištene otopine NaCl	50 g/l ± 5 g/l
Količina sakupljenog kondenzata, ml/80cm <sup>2</sup> /h	1,5 ml/h ± 0,5 ml/h
pH vrijednost kondenzata	6,5 – 7,2

## 4. REZULTATI

Eksperimentalni dio sastojao se od: ispitivanja u slanoj komori, ispitivanja debljine premaza, ispitivanja prionjivosti premaza zarezivanjem i vlačnom metodom i ispitivanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS).

Cilj ispitivanja bio je odrediti korozivsku zaštitu koju pruža premaz na bazi poliestera dobiven elektrostatskim nanošenjem boje u prahu direktno na podlogu nelegiranog niskougljičnog čelika. Priprema podloge ispitivanih uzoraka sastojala se od čišćenja/odmašćivanja i fosfatiranja. Na slici 17. prikazan je nacrt uzoraka (crveno su označena mjesta na kojima se nalaze varovi), a u tablici 4. dan je plan ispitivanja uzoraka.



Slika 17.: Nacrt uzoraka na kojima su se izvodila ispitivanja (crveno označena mjesta varova)

Tablica 4.: Plan ispitivanja

Ispitivanje	Uzorci
Mjerenje debljine premaza	Svi uzorci
Prianjanje	Uzorak 2, uzorak 3, uzorak 4
Svojstvo adhezije zaštitnih premaza	Uzorak 2, uzorak 3, uzorak 4
Slana komora	Uzorak 3, uzorak 4
Elektrokemijsko ispitivanje	Uzorak 1



#### 4.1. MJERENJE DEBLJINE PREMAZA

Mjerenje je provedeno u skladu s normom HRN EN ISO 2808:2008 magnetskim uređajem „PosiTector 200“. Ispitivana su sva četiri uzorka. Provedeno je 13 mjerenja debljine premaza za svaki uzorak na različitim mjestima na uzorku: uz rub, u sredini i u blizini vara. Tablica 5. prikazuje debljine premaza s obzirom na poziciju mjerenja na uzorku.

Tablica 5.: Debljine premaza uz rubove, u sredini i u blizini vara

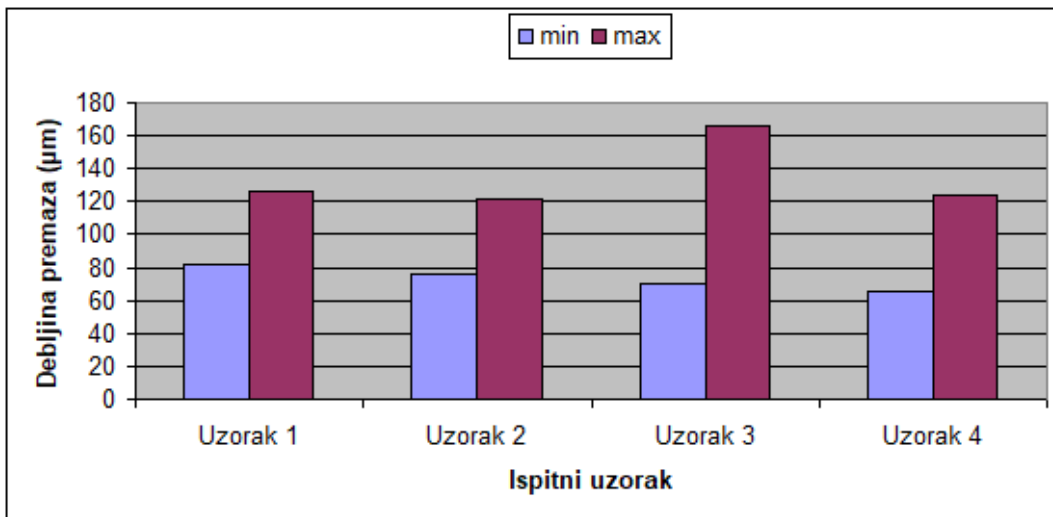
Debljine premaza uz rubove ( $\mu\text{m}$ )			
Uzorak 1	Uzorak 2	Uzorak 3	Uzorak 4
116	98	98	114
122	110	114	114
118	120	106	116
126	118	114	108
standardna devijacija: 7,8			
prosječna uz rubove: 113,3			
Debljine premaza u sredini ( $\mu\text{m}$ )			
94	104	86	72
100	92	120	76
112	102	126	112
82	76	76	66
86	88	70	86
standardna devijacija: 17,2			
prosječna u sredini: 91,3			
Debljine premaza u blizini zavara			
96	96	118	124
104	102	122	84
108	122	166	114
120	114	138	94
standardna devijacija: 19,6			
prosječna u blizini zavara: 113,9			

Eksperimentalni podaci ukazuju na to da postoji razlika u debljini premaza na različitim mjestima na uzorku. Debljina premaza je najmanja u središnjem dijelu, dok je kod rubova i varova veća.

Tablica 6.: Debljine premaza

Debljine premaza ( $\mu\text{m}$ )				
Uzorak	Minimum	maksimum	prosječna	st. devijacija ( $\sigma$ )
1	82	126	106,5	14,1
2	76	122	103,2	13,5
3	70	166	111,8	25,8
4	66	124	98,5	19,6

Prosječne vrijednosti debljine premaza svih uzoraka ulaze u preporučeni raspon od 70  $\mu\text{m}$  do 150  $\mu\text{m}$  (tablica 6.). Na slici 18. prikazan je grafički prikaz podataka u tablici 6..



Slika 18.: Grafički prikaz najmanje i najveće debljine premaza na bazi poliestera na niskolegiranim čeličnim uzorcima

## 4.2. SLANA KOMORA

Ispitivanjem u slanoj komori simulirana je morska atmosfera i tako potaknuta korozija. Ispitivanja su provedena na uzorcima 3 i 4 u trajanju od 960 sati. Tablice 7. i 8. prikazuju uzorke nakon izlaganja slanoj komori.

Tablica 7.: Uzorak 3 nakon ispitivanja u slanoj komori



Tablica 9.: Uzorak 4 nakon ispitivanja u slanoj komori



Kod ispitivanja u slanoj komori korozija je vidljivo prisutna kod oba uzorka. Prisutni su produkti korozije su na rubovima, uz varove i na mjestu zarezivanja premaza. Došlo je do bubrenja premaza, što je znak loše prionjivosti. Na rubovima prisutno je odvajanje premaza kao i na mjestima gdje je došlo do bubrenja.

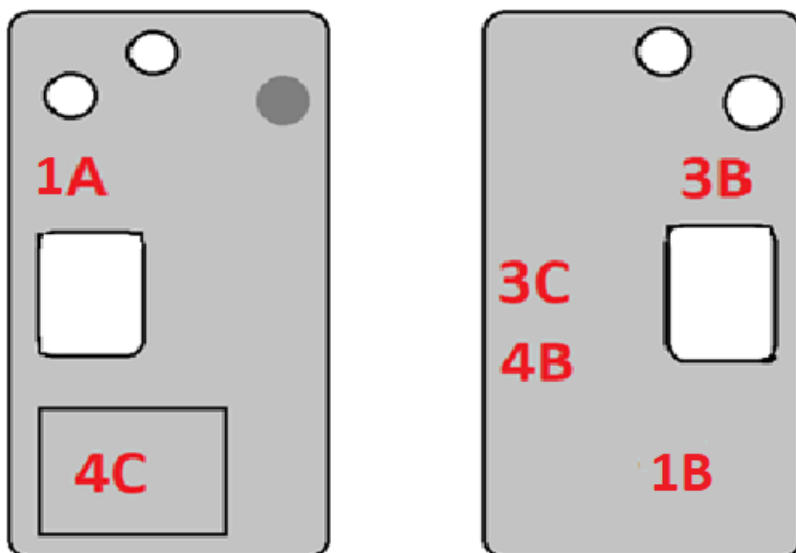
### 4.3. ISPITIVANJE PRIONJIVOSTI

Određivanje prionjivosti premaza provedeno je metodom zarezivanja mrežice („cross-cut“ test) prema standardu HRN EN ISO 2409. Sukladno zahtjevu norme prosječnoj debljini premaza unutar raspona 60 do 120  $\mu\text{m}$  odgovara razmak između ureza 2 mm.

Pomoću skalpela i mrežice urezalo se 25 kvadratića. Nakon urezivanja, pomoću četke se uklanjaju odvojeni dijelovi premaza. Potom se nanijela ljepljiva traka koja se naglo povuče te se tada određuje postotak slobodne površine. Ispitivanje je napravljeno na uzorcima koji nisu boravili u slanoj komori i uzorcima koji su prethodno 960 sati bili u slanoj komori.

Kod mjerenja nakon ispitivanja u slanoj komori izvodila su se po dva mjerenja po uzorku iz razloga što se stanje premaza razlikovalo duž uzoraka.




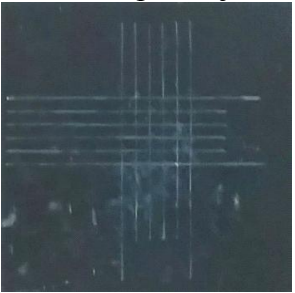

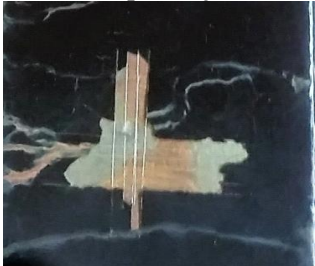
Na slici 19. prikazani su položaji na uzorku na kojima se izvodilo zarezivanje mrežice



Slika 19.: Položaji na uzorcima na kojima se ispitivala prionjivost premaza

U tablici 10. prikazano je ispitivanje prionjivosti uzoraka prije i nakon boravka u slanoj komori

Tablica 10.: Ispitivanje prionjivosti uzoraka prije i nakon slane komore

Uzorak bez izlaganja slanoj komori	Uzorak nakon boravka u slanoj komori	Ocjena prionjivosti bez izlaganja slanoj komori i nakon slane komore prema ISO 2409
<p>Uzorak 1: položaj 1A</p> 	<p>Uzorak 3: položaj 3B</p> 	<p>-bez slane komore: 0 (zadovoljavajuće) -nakon slane komore: 4 (nezadovoljavajuće)</p>
	<p>Uzorak 3: položaj 3C</p> 	<p>-nakon slane komore: 5 (nezadovoljavajuće)</p>
<p>Uzorak 1: položaj 1B</p> 	<p>Uzorak 4: položaj 4B</p> 	<p>-bez slane komore: 1 (nezadovoljavajuće) -nakon slane komore: 5 (nezadovoljavajuće)</p>
	<p>Uzorak 4: položaj 4C</p> 	<p>-nakon slane komore: 5 (nezadovoljavajuće)</p>

Ispitivanje pokazuje da je premaz na uzorcima koji nisu boravili u slanoj komori znatno bolje prionjivosti, dok su premazi na uzorcima nakon boravka u slanoj komori pokazali jako loša svojstva prionjivosti.

Mjerenje također ukazuje na različita svojstva prionjivosti s obzirom na mjesto na uzorku, odnosno, prvo je mjerenje na uzorku 3 provedeno na mjestu na uzorku koje je bilo u nešto boljem stanju (ima ocjenu 4), dok je na mjestima gdje se pojavilo bubrenje prionjivost bila gotovo nikakva te su se mjerenja na tim položajima ocijenila sa 5.

#### 4.4. ISPITIVANJE SVOJSTAVA ADHEZIJE I KOHEZIJE PREMAZA

Ispitivanje se provelo *Pull-off* testom prema normi HRN EN ISO 4624:2016 pomoću hidrauličkog uređaja *Elcometer 108*.




Pull off testom ispitivan je jedan uzorak koji nije boravio u slanoj komori, te dva nakon ispitivanja u slanoj komori. Na svakom uzorku provela su se po tri ispitivanja vlačnom metodom. Na slici 20. prikazani su uzorci ispitivani vlačnom metodom.



Slika 20.: Uzorak koji nije boravio u slanoj komori (lijevo), uzorci nakon ispitivanja u slanoj komori (u sredini i desno)

U tablici 11. su prikazani rezultati testa na uzorku koji nije ispitivan u slanoj komori:

Tablica 11.: Ispitivanje prionjivosti uzorka vlačnom metodom (*Pull off test*)

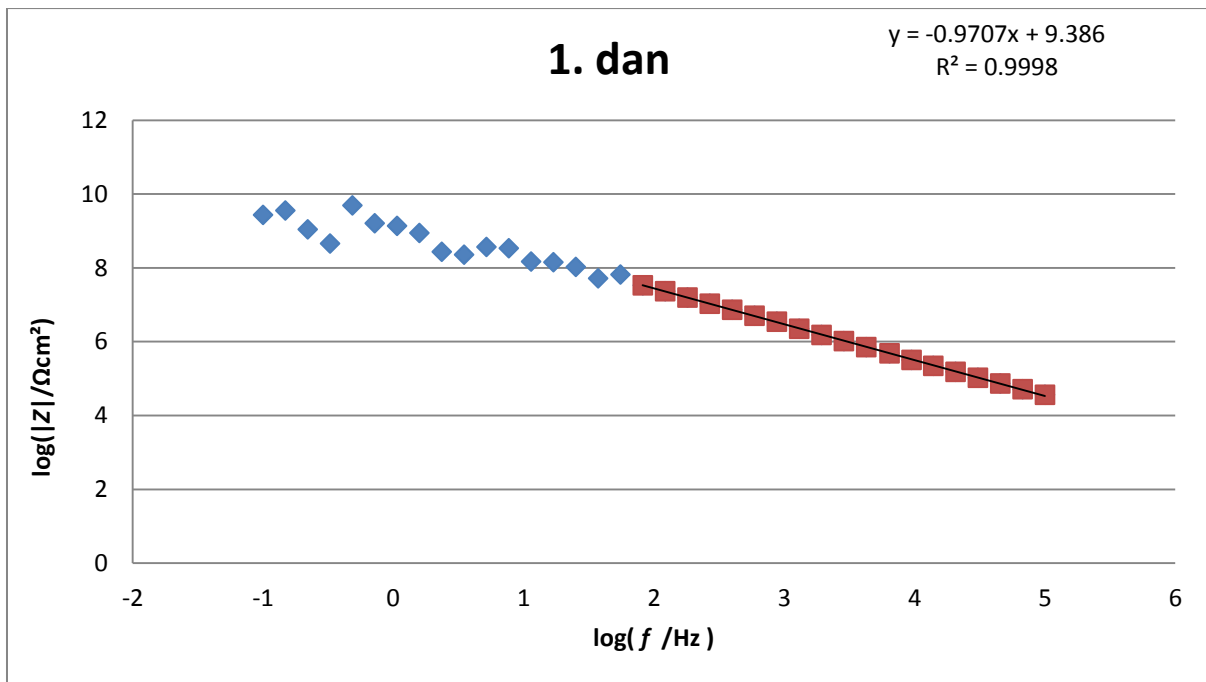
Slika uzorka	Rezultati ispitivanja
	<p>Uzorak 2</p> <p>1. mjerenje: 5,75 MPa 2. mjerenje: 6,25 Mpa 3. mjerenje: 7,97 Mpa</p> <p>- nije došlo do odvajanja premaza ni kod jednog mjerenja (zadovoljavajuće)</p>
	<p>Uzorak 3</p> <p>1. mjerenje: 1,16 MPa - nije došlo do odvajanja premaza 2. mjerenje: 1,04 MPa - 80 % A/B 3. mjerenje: 0,69 MPa - 70 % A/B (nezadovoljavajuće)</p>
	<p>Uzorak 4</p> <p>1. mjerenje: 5,69 MPa - nije došlo do odvajanja premaza 2. mjerenje: 3,10 MPa - 100% A/B 3. mjerenje: 5,80 Mpa - nije došlo do odvajanja premaza (nezadovoljavajuće)</p>

Najbolja svojstva adhezije i kohezije zaštitnih premaza pokazao je uzorak 2 koji nije prethodno bio ispitivan u slanoj komori, to je ujedno jedini uzorak kod kojeg se premaz nije odvojio do podloge niskougličnog čelika ni u jednoj točki. Uzorci 3 i 4 nisu zadovoljili uvjet od normom HRN EN ISO 4624:2016 očekivane minimalne zahtijevane adhezije koja iznosi najmanje 5 MPa. Najlošija svojstva pokazao je uzorak 3. Ispitivanja na uzorku 3 napravljena su s one strane uzorka gdje je prije izlaganja slanoj komori napravljeno oštećenje skalpelom u obliku zareza dok su ispitivanja na uzorku 4 napravljena s druge strane gdje nisu bili prisutni zavari kao ni namjerno napravljena oštećenja zbog čega su bolji rezultati dobiveni na uzorku 4.

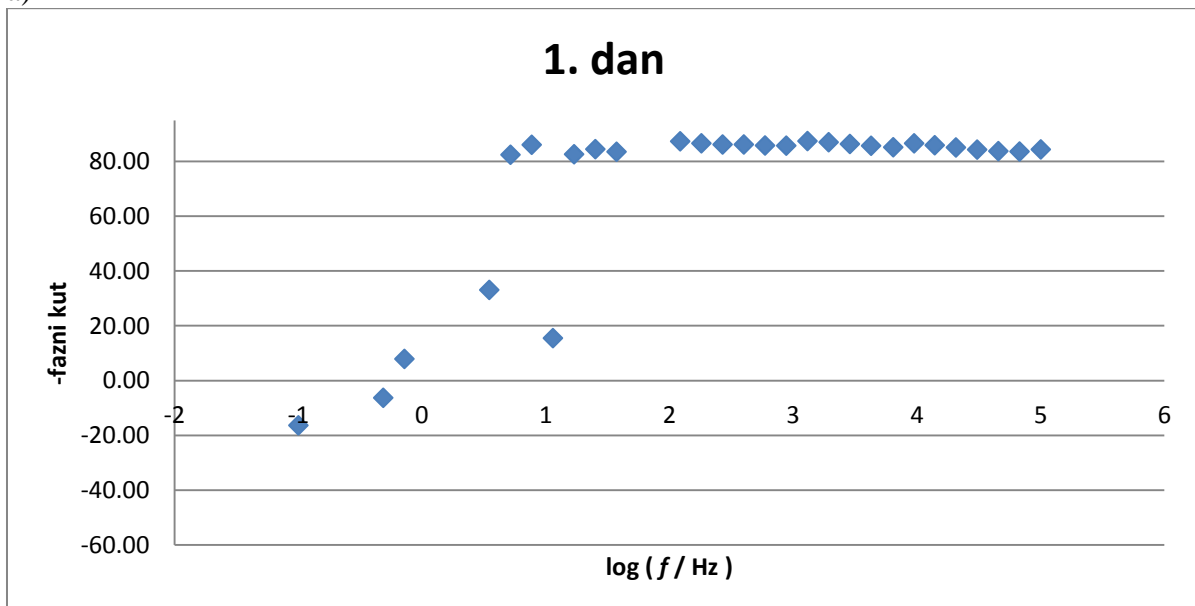


## 4.5. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA

Rezultati EIS ispitivanja na neoštećenom uzorku prikazani su na slici 21, 22 i 23. U dijelu spektra snimljenom pri nižim frekvencijama uočava se rasipanje podataka zbog visokog otpora premaza. Iz dobivenih impedancijskih spektara određen je otpor prevlake ekstrapolacijom linearnog dijela krivulje  $\log(|Z|)$ - $\log f$  na frekvenciju 0,1 Hz.

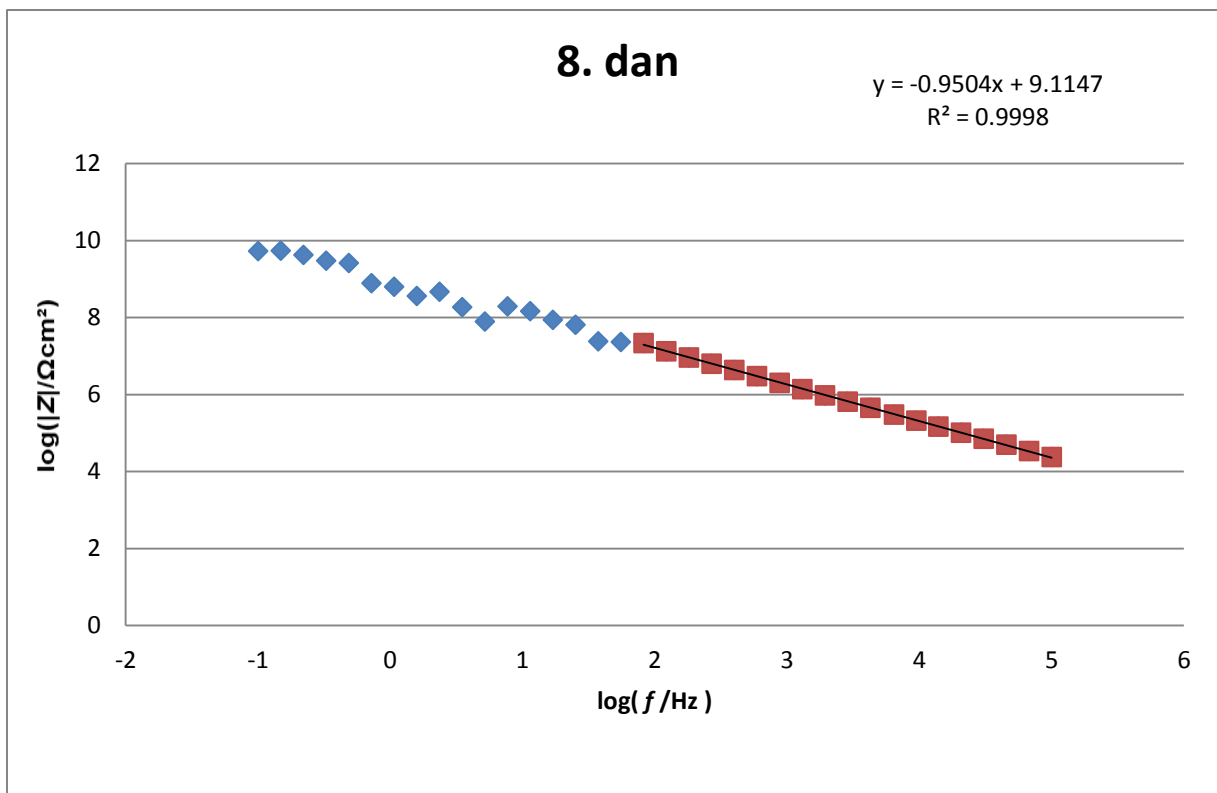


a)

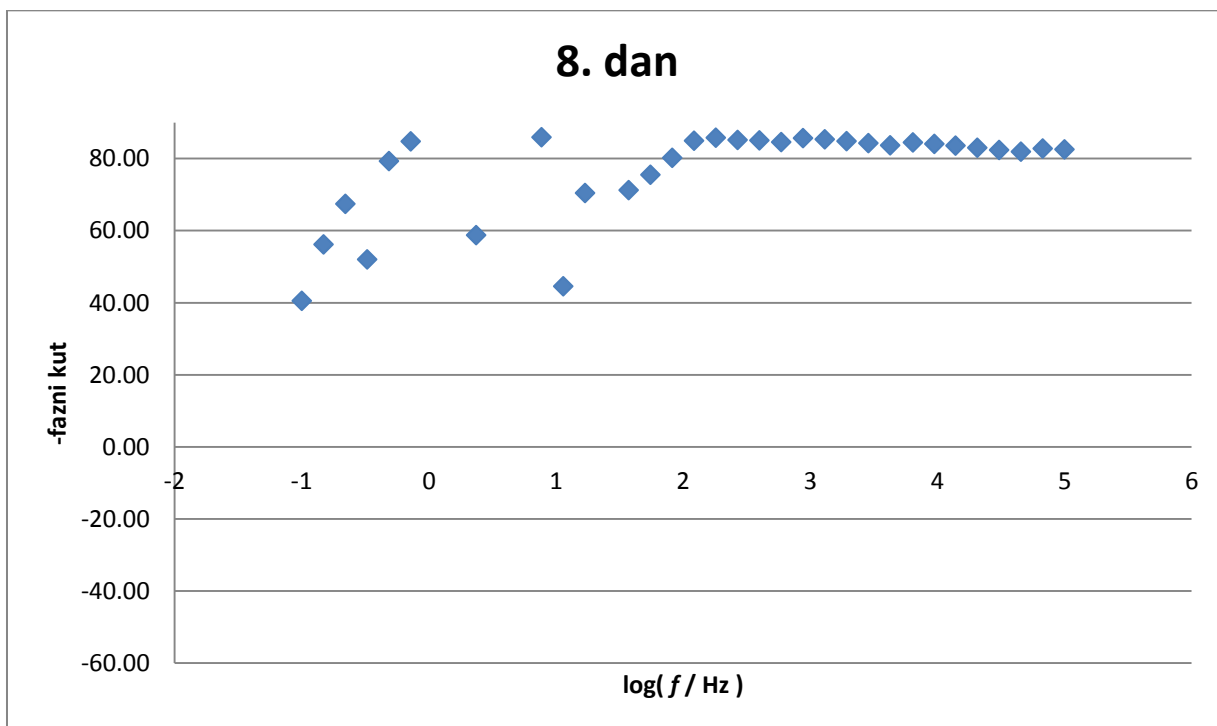


b)

Slika 21.: Eksperimentalni podaci za EIS za 1. dan: a) ovisnost logaritma apsolutne impedancije o logaritmu frekvencije, b) ovisnost faznog kuta o logaritmu frekvencije

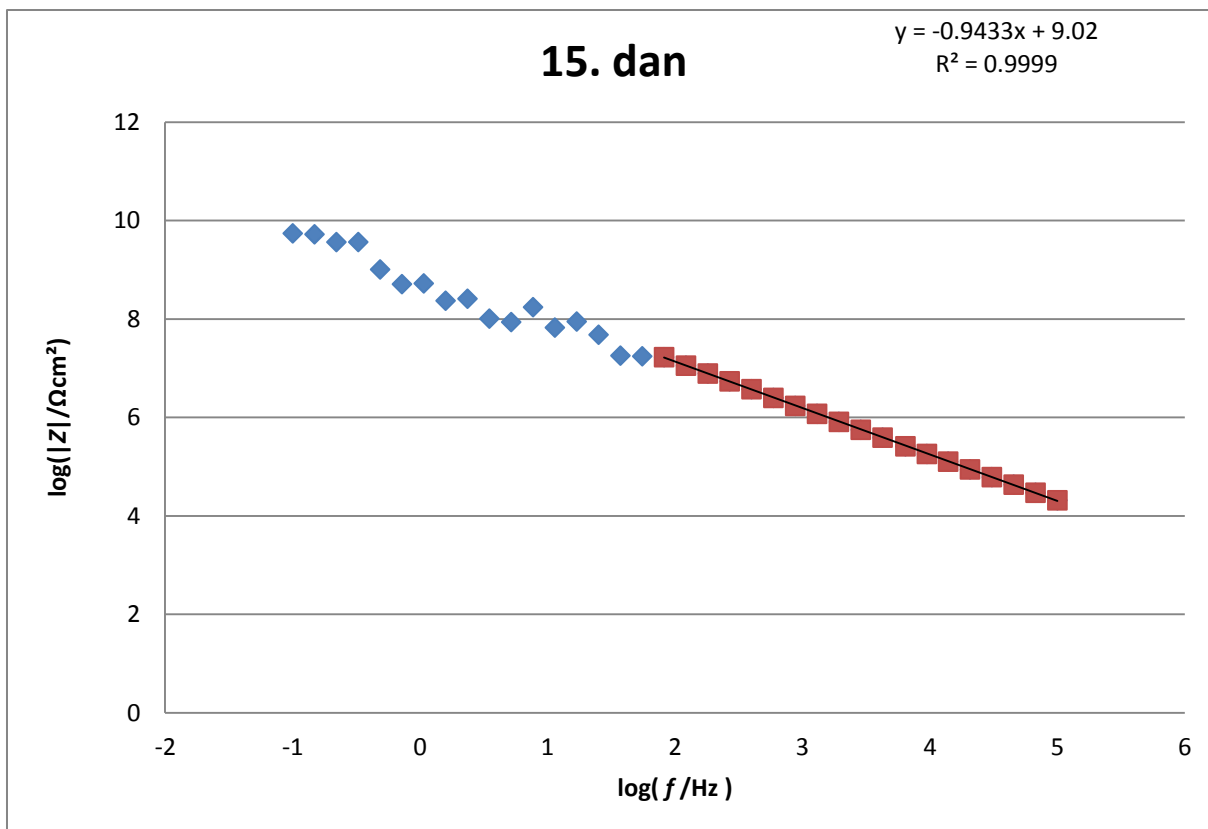


a)

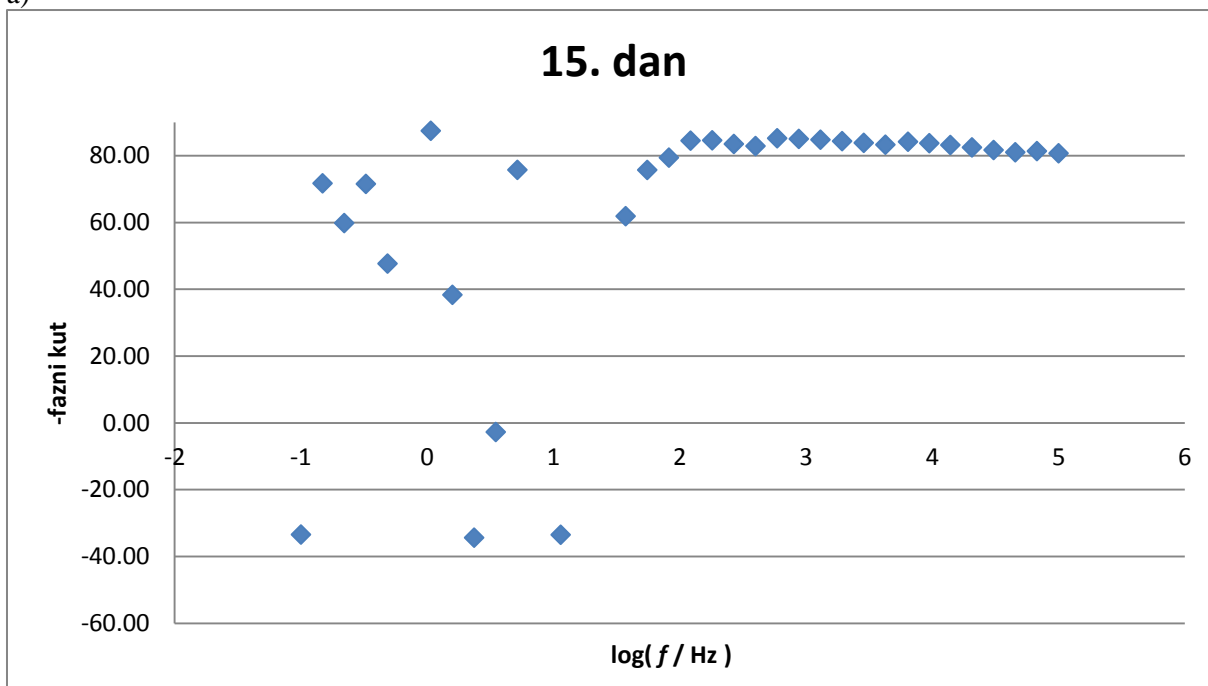


b)

Slika 22.: Eksperimentalni podaci za EIS za 8. dan: a) ovisnost logaritma apsolutne impedancije o logaritmu frekvencije, b) ovisnost faznog kuta o logaritmu frekvencije



a)



b)

Slika 23.: Eksperimentalni podaci za EIS za 15. dan: a) ovisnost logaritma apsolutne impedancije o logaritmu frekvencije, b) ovisnost faznog kuta o logaritmu frekvencije

Tablica 12.: Grafički očitane i izračunate vrijednosti otpora premaza

	1. dan	8. dan	15. dan
$f/\text{Hz}$	0,1	0,1	0,1
$\log(R_p/\Omega\cdot\text{cm}^2)$	10,36	10,07	9,96
$R_p/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$2,27\cdot 10^{10}$	$1,16\cdot 10^{10}$	$9,20\cdot 10^9$
$j_{kor}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$1,15\cdot 10^{-9}$	$2,25\cdot 10^{-9}$	$2,83\cdot 10^{-9}$

Otpor elektrolita relativno je mala vrijednost (reda veličine  $20 \Omega$ ) i ona ovisi o samom elektrolitu, odnosno na ukupnu vrijednost impedancije utjecaj otpora elektrolita je neznatan. Regresijski pravac dobiven je iz točaka linearnog dijela grafičkog prikaza logaritma impedancije u ovisnosti o logaritmu frekvencije.

Regresijski pravac za mjerenje provedeno 1. dan:

$$y = -0,9707\cdot x + 9,386 \quad (15)$$

Regresijski pravac za mjerenje provedeno 8. dan:

$$y = -0,9504\cdot x + 9,1147 \quad (16)$$

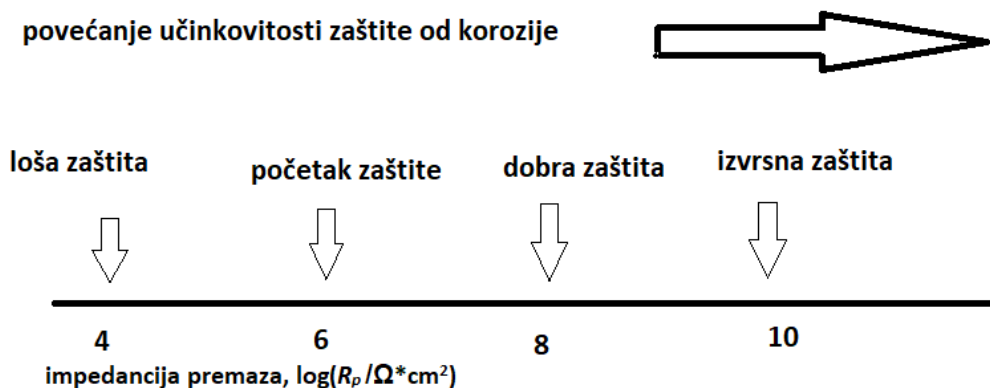
Regresijski pravac za mjerenje provedeno 15. dan:

$$y = -0,9433\cdot x + 9,02 \quad (17)$$

Gdje je  $x$  vrijednost logaritma frekvencije, a  $y$  vrijednost logaritma apsolutne impedancije. Vrijednost polarizacijskog otpora dobivena je uvrštavanjem vrijednosti frekvencije 0,1 Hz. U tablici 10. su prikazane vrijednosti polarizacijskog otpora izračunatog iz regresijskih pravaca.

Brzina korozije,  $j_{kor}$ , izračunata je iz izraza (9) iz podataka u tablici 12.. Pri izračunu koristile su se vrijednosti  $b_a=94$  mV i  $b_k=166$  mV te se dobila vrijednost  $B=26,06$  mV koja vrijedi za niskouglični čelik u morskoj vodi.[13]

Polarizacijski otpor,  $R_p$ , veći od  $10^8 \Omega\text{cm}^2$  ukazuje otpor kvalitetnog premaza, dok vrijednost veća od  $10^{10} \Omega\text{cm}^2$  ukazuje otpor izvrsnog premaza (slika 24.).[14]



Slika 24.: Učinkovitost zaštite od korozije s obzirom na otpor premaza [14]

## 5. RASPRAVA

U radu s provedena ispitivanja svojstava površinske zaštite prevlake na bazi poliestera na uzorcima od nelegiranog niskougljičnog čelika.

Rezultati ispitivanja debljine premaza ukazuju na to da prosječne vrijednosti debljine premaza svih uzoraka ulaze u preporučeni raspon od 70  $\mu\text{m}$  do 150  $\mu\text{m}$ . Izmjerene vrijednosti pokazuju da debljina premaza nije ista duž uzorka, odnosno debljina premaza je najmanja u središnjem dijelu, dok je kod rubova i varova nešto veća što se očituje iz prosječnih vrijednosti za pojedino područje na uzorku.

Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom dobivene su vrijednosti gustoće korozijske struje koje se povećavaju u vremenu ukazujući time na sve veću brzinu odvijanja procesa korozije. Vrijednosti za  $R_p$  mijenjaju se od  $2,27 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$  za 1. dan,  $1,16 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$  za 8. dan i konačno  $9,20 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$  za 15. dan što prema klasifikaciji na slici 24. zaštita podloge prelazi sa izvrsne na dobru.

Izlaganje uzoraka slanoj komori trajalo je 960 sati. Nakon slane komore stanje duž uzoraka nije identično, uz rubove došlo je do odljepljivanja cijelog premaza od metalne podloge dok je uz varove i na sredini uzoraka došlo do mjehurenja premaza. Na dijelovima uzorka koji su udaljeni od rubova, zavara i mjesta zareza nije došlo do bubrenja niti odvajanja premaza od podloge.

Ispitivanje prionjivosti metodom zarezivanja mrežice provedeno je na uzorku koji nije prethodno izlagan slanoj komori, te na uzorcima koji su kroz 960 sati izlagani slanoj komori. U skladu s odgovarajućom normom (HRN EN ISO 2409:2013), premaz na uzorku 1 pokazao je zadovoljavajuću prionjivost te je ocijenjen ocjenom 0 (položaj 1A), a drugi je položaj ocijenom 1 (položaj 1B). Rezultati uzoraka 3 i 4 nakon slane komore ukazuju izrazito lošu adheziju premaza. Prvo mjerenje na uzorku 3 ocijenjeno je sa 4 (položaj 3B), a drugo sa 5 (položaj 3C), dok su na uzorku 4 mjerenja na oba položaja (položaj 4B i 4C) ocijenjena sa 5. Na uzorcima nakon izlaganja atmosferi slane komore dvaput se zarezivalo mrežicu na dva različita mjesta na uzorku zbog različitih svojstva premaza duž uzorka.

Ispitivanje svojstava kohezije i adhezije provedeno je vlačnom metodom na uzorku 2 koji nije bio u slanoj komori te na uzorcima 3 i 4 nakon izlaganja slanoj komori. Provedena su 3 mjerenja po svakom uzorku. Jedino uzorak 2 zadovoljava kriterije norme sa vrijednostima manjima od 5 MPa.

## 6. ZAKLJUČAK

Ispitivanje korozijske otpornosti niskougljičnog čelika zaštićenog premazom na bazi poliestera pokazalo je da ispitivani uzorci ne zadovoljavaju zahtjeve standarda jer nakon propisanog vremena izlaganja slanoj komori dolazi do gubitka adhezije između premaza i podloge na pojedinim dijelovima uzorka .

Da bi se zadovoljilo zahtjeve standarda potrebno je razmotriti i prilagoditi više faktora koji mogu utjecati na kvalitetu površinske zaštite:

- tehnologiju u proizvodnji proizvoda (rezanje i varenje)
- tehnologiju površinske zaštite (predobrada površine, debljine nanosa i drugi režimi rada u procesu površinske zaštite)
- drugi materijali za površinsku zaštitu.

## 7. POPIS SIMBOLA

$A$  – maksimalna amplituda

$b_a$  i  $b_k$  – nagibi anodnog i katodnog Tafelovog pravca

$f$  – frekvencija u Hz

$I(t)$  - trenutačna struja

$j_{kor}$  – gustoća korozivne struje

$M_{kp}$  – molarna masa korozivnog produkta

$M_m$  – molarna masa korodiranog metala

$PB$  – Pilling-Bedworthov omjer

$R_{el}$  – otpor elektrolita

$R_p$  – polarizacijski otpor

$t$  - vrijeme

$V_{kp}$  – molarni volumen korozivnog produkta

$V_m$  – molarni volumen korodiranog metala

$\rho_{kp}$  – gustoća korozivnog produkta

$\rho_m$  – gustoća korodiranog metala

$\omega$  – frekvencija u  $rad\ s^{-1}$  ( $\omega=2\pi f$ )

$\phi$  – fazni kut

## 8. LITERATURA

1. Stupnišek – Lisac E., Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007.
2. Juraga I., Alar V., Stojanović I., „Korozija i zaštita premazima“, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2014.
3. Otmačić Ćurković H., interna skripta za kolegij Konstrukcijski materijali i zaštita, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb
4. Esih I.: Osnove površinske zaštite, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2007.
5. Kjærsmo D., Kleven K., Scheie J.: Corrosion protection – Inspector's book of reference, Hempel A/S, Danska, 2003.
6. Technical Data, Inver SpA, (iz specifikacija dobivenih uzoraka)
7. <http://www.ipcm.it/en/riviste-ipcm/2012/16/open/9/> (datum pristupa: 20. lipnja 2017.)
8. Talbot D., Talbot J., Corrosion Science and Technology, poglavlje 10.: Corrosion Control in Automobile Manufacture, CRC Press, 1998, USA
9. <http://www.tehnoprah.hr/hr/kategorije> (datum pristupa: 24. lipnja 2017.)
10. Brener B., Kontrolno-mjerni instrumenti i pomagala u djelatnosti antikorozivne zaštite, JUTEZ, Zagreb, 1985.
11. Popić J., Terzić Z., Plastifikacija aluminijuma i čelika, Beograd, 2012.
12. Otmačić Ćurković H., Interna skripta za vježbe, Konstrukcijski materijali i zaštita, FKIT, Zagreb, 2008, str. 24. – 30.
13. Ivušić F., Lahodny-Šarc O., Otmačić Ćurković H., Alar V., Synergistic inhibition of carbon steel corrosion in seawater by cerium chloride and sodium gluconate, Corros. Sci. 98 (2015) 88-97
14. O'Donoghue M., Garrett R., Datta V.J., Meli P., Melis L.: Optimizing Performance of Fast-Cure Epoxies for Pipe and Tank Lining: Chemistry, Selection and Application, JPCL-PCM, 36-51, 1998



## 9. ŽIVOTOPIS

Anna Poropat ██████████ Završila OŠ Mate Balote u Bujama u razdoblju od 2001-2009. Nakon toga upisuje opću gimnaziju Vladimir Gortan u razdoblju od 2009-2013. Trenutno je studentica Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, studij Kemijsko inženjerstvo.