ANALIZA UTJECAJA POGREŠAKA PRI PROIZVODNJI ČELIČNIH KONSTRUKCIJA NA TIJEK POSTUPKA VRUĆEG POCINČAVANJA

Šimundić, Mijo

Master's thesis / Specijalistički diplomski stručni

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Karlovac University of Applied Sciences / Veleučilište u Karlovcu**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:128:776059

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**

VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
Karlovac University of Applied Sciences

Repository / Repozitorij:

Repository of Karlovac University of Applied Sciences - Institutional Repository

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

ANALIZA UTJECAJA POGREŠAKA PRI PROIZVODNJI ČELIČNIH KONSTRUKCIJA NA TIJEK POSTUPKA VRUĆEG POCINČAVANJA

Šimundić, Mijo

Master's thesis / Specijalistički diplomski stručni

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Karlovac University of Applied Sciences / Veleučilište u Karlovcu**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:128:776059

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2023-02-14**

VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
Karlovac University of Applied Sciences

Repository / Repozitorij:

Repository of Karlovac University of Applied Sciences - Institutional Repository

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
STROJARSKI ODJEL
SPECIJALISTIČKI DIPLOMSKI STRUČNI STUDIJ STROJARSTVA

MIJO ŠIMUNDIĆ

ANALIZA UTJECAJA POGREŠAKA PRI PROIZVODNJI ČELIČNIH KONSTRUKCIJA NA TIJEK POSTUPKA VRUĆEG POCINČAVANJA

DIPLOMSKI RAD

KARLOVAC, 2021.

VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
STROJARSKI ODJEL
SPECIJALISTIČKI DIPLOMSKI STRUČNI STUDIJ STROJARSTVA

MIJO ŠIMUNDIĆ

ANALIZA UTJECAJA POGREŠAKA PRI PROIZVODNJI ČELIČNIH KONSTRUKCIJA NA TIJEK POSTUPKA VRUĆEG POCINČAVANJA

DIPLOMSKI RAD

Mentor: Dr.sc. Jasna Halambek, v. pred.

KARLOVAC, 2021.

IZJAVA O AUTENTIČNOSTI ZAVRŠNOG RADA

Ja, Mijo Šimundić, ovime izjavljujem da je moj završni rad pod naslovom **Analiza utjecaja pogrešaka pri proizvodnji čeličnih konstrukcija na tijek postupka pocinčavanja** rezultat vlastitog rada i istraživanja te se oslanja na izvore i radove navedene u popisu literature. Ni jedan dio ovoga rada nije napisan na nedopušten način, odnosno nije prepisan iz necitiranih radova i ne krši autorska prava.

Karlovac, 16.07. 2021. Mijo Šimundić

_____

Zahvaljujem se svojoj mentorici dr.sc. Jasni Halambek na pomoći, podršci i stručnim savjetima, kao i svojoj obitelji na ukazanom razumijevanju.

SAŽETAK

Završni rad je sastavljen od teoretskog i praktičnog dijela.

U teoretskom dijelu su pojašnjeni procesi nastanka korozije, vrste te metode zaštite od korozije koje se danas koriste. Nešto opširnije je objašnjena površinska zaštita bojama i lakovima, a detaljno proces vrućeg pocinčavanja (kroz proizvodni proces vrućeg pocinčavanja u poduzeća NFS Cink iz Dugog Sela) kao dvije metode koje se (uz galvansko cinčanje) najčešće koriste u proizvodnji čeličnih konstrukcija.

U praktičnom dijelu su navedene greške koje se pojavljuju prilikom vrućeg pocinčavanja kao posljedica grešaka prilikom konstruiranja i proizvodnje čeličnih konstrukcija kao i metode njihovog izbjegavanja. Korištena su iskustva iz poduzeća NFS Cink, Dugo Selo (bivša pocinčavaonica poduzeća Dalekovod d.d.) i osobna iskustva iz proizvodnje čeličnih konstrukcija poduzeća Metaling d.o.o., Sisak.

Ključne riječi: čelične konstrukcije, korozija, vruće pocinčavanje.

SUMMARY

The final thesis consists of a theoretical and an experimental part.

The theoretical part explains the corrosion processes, types and methods of corrosion protection used nowadays. Surface protection with paints and varnishes is explained in more detail as well as the process of hot-dip galvanizing (through the production process of hot-dip galvanizing in the companies NFS Zinc from Dugo Selo). These two methods are most often used (with galvanizing) in the production of steel structures.

The experimental part lists the errors that occur during hot dip galvanizing as a consequence of errors in the design and manufacture of steel structures as well as methods of their avoidance. Experiences from the company NFS Cink, Dugo Selo (former galvanizing plant of the company Dalekovod d.d.) and personal experiences from the production of steel structures in the company Metaling d.o.o., Sisak were used.

Keywords: steel structures, corrosion, hot dip galvanizing.

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. TEORETSKE OSNOVE 2

2.1. Korozija 2

2.1.1. Brzina korozije 6

2.1.2. Vrste kemijske korozije prema mehanizmu 7

2.1.2.1. Kemijska korozija 7

2.1.2.2. Elektrokemijska korozija 8

2.1.3. Vrste korozije prema geometriji korozijskog razaranja 9

2.1.3.1. Opća korozija 9

2.1.3.2. Galvanska korozija 10

2.1.3.3. Korozija u procijepu 10

2.1.3.4. Rupičasta korozija 10

2.1.3.5. Interkristalna korozija 11

2.1.3.6. Selektivna korozija 12

2.1.3.7. Erozijska korozija 13

2.1.3.8. Napetosna korozija 13

2.2. Osnove zaštite materijala 14

2.2.1. Konstrukcijsko-tehnološke mjere 14

2.2.2. Primjena korozijski postojanih materijala 16

2.2.3. Elektrokemijska zaštita 16

2.2.3.1. Katodna zaštita 17

2.2.3.2. Anodna zaštita 18

2.2.4. Zaštita inhibitorima korozije 19

2.2.5. Zaštita prevlačenjem 20

2.2.5.1. Zaštita nemetalnim anorganskim prevlakama 20

2.2.5.2. Zaštita organskim prevlakama 21

2.2.5.2.1. Premazi 21

2.2.5.2.2. Priprema površine 23

2.2.5.2.3. Priprema boje i nanošenje 25

2.2.5.2.4. Ispitivanje premaza 28

2.2.5.3. Zaštita metalnim prevlakama 29

2.2.5.3.1. Galvanizacija 30

2.2.5.3.2. Vruće prskanje 30

2.3. Vruće uranjanje 31

3. PRAKTIČNI DIO 34
3.1. Postupak vrućeg pocinčavanja 34
3.1.1. Tehnološki postupak vrućeg pocinčavanja u poduzeću NFS CINK d.o.o. , Dugo Selo 34
3.1.1.1. Predobrada 35
3.1.1.1.1. Odmašćivanje 36
3.1.1.1.2. Nagrizanje i ispiranje 36
3.1.1.1.3. Fluksiranje i sušenje 37
3.1.1.2. Vruće pocinčavanje 38
3.1.1.3. Naknadna obrada i kontrola 39
3.2. Analiza utjecaja pogrešaka pri konstruiranju čeličnih konstrukcija na postupak vrućeg pocinčavanja 41
3.2.1. Izbor materijala 41
3.2.2. Čistoća površine 43
3.2.3. Rastavljivi i nerastavljivi spojevi 44
3.2.4. Toplinske deformacije 45
3.2.5. Prilagodba elemenata za pravilno vješanje i označavanje elemenata 47
3.2.6. Oblikovanje konstrukcijskih elemenata za odzračivanje i ocjeđivanje prilikom vrućeg pocinčavanja 48
4. ZAKLJUČAK 53
5. LITERATURA 54

POPIS SLIKA

Slika 1. Primjeri brodoloma zbog korozije [1]. 4
Slika 2. Primjeri brodoloma zbog korozije [1]. 4
Slika 3. Primjeri drugih korozijskih oštećenja [1] 5
Slika 4. Primjeri drugih korozijskih oštećenja [1] 5
Slika 5. Primjeri drugih korozijskih oštećenja [1] 6
Slika 6. Opća korozija podvodnog dijela brodskog trupa [1] 10
Slika 7. Mehanizam propagacije pita [1]. 11
Slika 8. Propagacije pita (Rupičasto oštećenje zaštite cijevi grijača vode u bojleru za toplu vodu)[1]. 11
Slika 9 Interkristalna korozija [1]. 11
Slika 10. Selektivna korozija [1]. 12
Slika 11. Čimbenici koji utječu na pojavu napetostne korozije[1]. 13
Slika 12. Odabir lokacije postrojenja [1]. 14
Slika 13. Primjeri utjecaja oblikovanja na pojavu korozije [1] 15
Slika 14. Vijčani spoj različitih metala sa izolacijskim umetcima[1] 15
Slika 15. Protektorska zaštita [1] 17
Slika 16. Katodna zaštita narinutom strujom [1]. 18
Slika 17. Zaštita pješačkog naoružanja [1] 19
Slika 18. Komponente premaza [1] 21
Slika 19. Različiti tipovi pjeskara [5]. 24
Slika 20. Pravilno zaštićen radnik prilikom suhog pjeskarenja [1]. 24
Slika 21. Stanje površine nakon pripreme [1]. 25
Slika 22. Pištolji za zračno prskanje [5] 27
Slika 23. Airless pumpa [5] 27
Slika 24. Češalj za mjerenje debljine mokrog filma [5] 28
Slika 25. Mjerači debljine suhog sloja [5] 28
Slika 26. Postupak ispitivanja prionjivosti prevlake [1] 29
Slika 27. Elektrokemijsko niklanje [1] 30
Slika 28. Shematski prikaz pištolja za vruće prskanje [1] 31
Slika 29. Presjek pocinčane čelične podloge [1] 31
Slika 30. Vruće pocinčavanje čelične trake [1]. 33
Slika 31. Vješanje predmeta[7] 34
Slika 32. Vješanje predmeta [7] 35
Slika 33. Kuke krana i nosač sa zakačenim predmetima prije odmašćivanja [7] 35
Slika 34. Kada za odmašćivanje[7] 36
Slika 35. Kade za nagrizanje i ispiranje [7] 37
Slika 36. Pogon za predobradu sa vidljivim otvorima za ventilaciju [7] 37
Slika 37. Komora za sušenje [7] 38
Slika 38. Kada za pocinčavanje prije izvlačenja predmeta[6] 38
Slika 39. Blokovi Zn i legure Al i Zn za nadomještanje potrošene taline[7] 38
Slika 40. Košara za izvlačenje tvrdog cinka[7] 39
Slika 41. Kade za hlađenje[7] 40
Slika 42. Mat izgled površine kao posljedica stvaranja legure Zn i željeza do površine[8] 41
Slika 43. Ljuštenje prevlake na dijelu konstrukcije zbog prevelike debljine prevlake[8] 42
Slika 44. Loša kvaliteta prevlake uzrokovana sprejom za zavarivanje[8] 43
Slika 45. Nedostaci na prevlaci uzrokovani ostacima boje[8] 43
Slika 46. Loše izvedeni zavari[7] 44
Slika 47. Utjecaj ostataka šljake na pocinčavanje[8] 45

Slika 48. Pokretni dijelovi se ne mogu pocinčavati zajedno[8] 45
Slika 49. Toplinske deformacije lima[8] 46
Slika 50. Toplinske deformacije profila zbog asimetričnosti [8] 46
Slika 51. Smanjivanje toplinskih deformacija utiskivanjem križnih oblika ili savijanjem lima[8] 47
Slika 52. Planiranje otvora za vješanje predmeta[8] 47
Slika 53. Izgled dobro utisnutih oznaka nakon pocinčavanja[8] 48
Slika 54. Primjeri prodora za cijeđenje cinka[8] 48
Slika 55. Smještaj prodora u "krajnjim" točkama[8] 49
Slika 56. Manji broj prodora omogućuje nagib samo na jednu stranu[8] 49
Slika 57. Prodor na zatvorenim predmetima kod obostranog pocinčavanjai[8] 50
Slika 58. Primjeri pravilno izvedenih prodora na "stopi" rasvjetnog stupa[7] 50
Slika 59. Primjer otvora koji su trebali biti probijeni bliže otvoru (ali to neće utjecati na funkcionalnost elemenata (ali to neće utjecati na funkcionalnost elementa) [7] 50
Slika 60. Primjeri prodora kod cijevnih konstrukcija (u predjelu prirubnica) [8] 51
Slika 61. Izbjegavanje uskih razmaka i ploha u dodiru[8] 51
Slika 62. Posljedica zaostajanja kiseline u uskim prostorima[8] 52

POPIS TABLICA

Tablica 1. Produktivnost različitih postupaka nanošenja boje [1].. 26
Tablica 2. Usporedba troškova pocinčavanja i bojanja [9].....33
Tablica 3. Debljina prevlake cinka (necentrifugirano) prema HRN EN ISO 1461 [8] 40

1. UVOD

Svi konstrukcijski materijali koje ljudsko društvo koristi podložni su različitim kemijskim, biološkim i fizikalnim promjenama koje najčešće štetno djeluju na njihovu uporabnu vrijednost. Takva destrukcija konstrukcijskih materijala počinje već nakon njihovog stvaranja u proizvodnom pogonu i čekanju na isporuku npr. u čeličani, pilani, betonari, pogonu za proizvodnju polimera i sl., te se nastavlja kroz eksploataciju proizvoda pa čak i tijekom njihovog odlaganja na otpad dok čekaju recikliranje. Najpoznatiji i najrašireniji štetni proces te vrste je korozija. Oštećivanje konstrukcijskih materijala nastoji se usporiti ili spriječiti postupcima njihove zaštite koji se obično nazivaju površinskom zaštitom jer štetne pojave i procesi većinom počinju na površini materijala [1].

Financijski gubitci koji nastaju djelovanjem korozije tijekom eksploatacije proizvoda su izuzetno veliki pa se projektiranju zaštite od korozije prilikom oblikovanja proizvoda/konstrukcije i njezinoj izvedbi posvećuje posebna pažnja, posebno ako se radi o proizvodima koji se koriste u agresivnim atmosferama ili je pristup proizvodu u svrhu održavanja otežan. Velika većina čeličnih proizvoda i konstrukcija se štiti različitim prevlakama na površini konstrukcije ili kombinacijom prevlake i neke druge metode zaštite. Odabir prevlake ovisi o uvjetima eksploatacije. Većinu prevlaka koje se koriste čine organski premazi koji se danas razvijaju u smjeru ekološki sve prihvatljivih vodorazrjedivih premaza. Osim navedenih premaza u slučaju potrebe za zahtjevnijom i pouzdanijom površinskom zaštitom sve se više koristi vruće pocinčavanje, bilo kao jedina zaštita bilo u kombinaciji sa premazima. Broj pogona za ovakvu vrstu prevlačenja čelika u Republici Hrvatskoj je u zadnjih 30 godina značajno porastao, a cijena vrućeg pocinčavanja je postala prihvatljivija.

U pogonu za proizvodnju čeličnih konstrukcija vrlo se često mogu naći dijelovi konstrukcija koji nisu na zadovoljavajući način projektirani s obzirom na projektom predviđenu zaštitu vrućim pocinčavanjem, ali i na nedostatke u proizvodnji koji kasnije rezultiraju lošom kvalitetom antikorozivne zaštite. Svaki dio konstrukcije koji se mora vraćati u pogon na preradu ili doradu je organizacijski (i financijski) problem voditelja proizvodnje. Ovaj je rad dijelom rezultat takvih iskustava.

2. TEORETSKE OSNOVE

2.1. Korozija

Korozija je nepoželjno trošenje (smanjenje mase) konstrukcijskog materijala kemijskim djelovanjem okoline [2]. Sam naziv „korozija“ potječe od latinske riječi „corrodere“ što znači nagrizati. Kada se govori o koroziji, a pri tome se ne spominje materijal koji korodira uvijek se misli na koroziju metala. Korodirati mogu i drugi materijali npr. beton ,polimerni materijali, staklo, keramika itd., ali se tada govori o koroziji tog materijala (npr. koroziji PVC).

Čovjek je davno prepoznao koroziju kao razlog propadanja njegovih resursa, pa je to razlog što je već 1500 god. prije Krista počeo sa premazivanjem bojama njemu bitnih predmeta (npr. oružja, štitova, posuda i sl.) u cilju usporavanja propadanja. Pitanjima korozije u znanstvenom smislu prvi se počeo baviti M.V. Lomosov od 1756. godine proučavajući (između ostalog) ponašanje metala na zraku i bez njega [1].

Korozija je spontani proces povratka metala u stanje u kojem se nalazi u prirodi. Da bi se rude ili prirodni spojevi preradili u metal, moraju se podvrgnuti metalurškim procesima koji zahtijevaju unos energije. Pri tomu je metalno stanje ono koje sadržava visoku energiju. Prirodna je težnja metala da reagiraju s drugim materijalima i pri tome oslobađaju energiju čime prelaze u stanja niže energije. To smanjenje slobodne energije je pokretačka sila procesa korozije.

Kolika će biti brzina korozije ovisi naravno o jakosti pokretačke sile. Pokretačkoj sili opiru se fizikalni i kemijski otpori s čijim se porastom brzina razaranja smanjuje. Veličina pokretačke sile i otpora ovise o unutarnjim i vanjskim čimbenicima oštećivanja [1].

Za unutrašnje čimbenike oštećivanja mjerodavna su obilježja materijala, a za vanjske obilježja okoline. Najvažniji unutrašnji čimbenici za koroziju su: sastav materijala, prostorni raspored, veličina i oblik kristala, učestalost i vrsta defekata kristalne rešetke, zaostala mehanička naprezanja, oblik predmeta te stanje površine obzirom na hrapavost. Među vanjske čimbenike oštećivanja ubrajaju se sastav okolnog medija (fluida), temperatura, tlak, brzina gibanja okolnog fluida te prisutnost čvrstih čestica u tom fluidu i dodir s drugim konstrukcijskim materijalima.

Vanjski čimbenici koji uvjetuju koroziju mogu se podijeliti na [1] :

1. kemijske čimbenike : otopljeni plinovi (O_2, SO_2, H_2S,CO_2), ravnoteža karbonata, sadržaj soli i pH-vrijednost,

2. fizikalne čimbenike: brzina strujanja okolnog medija (turbulencije) , prisutnost zračnih mjehurića, temperatura, tlak,
3. biološke čimbenike: obrastanje, mikrobiološka potrošnja kisika i potrošnja ugljičnog dioksida,
4. elektrokemijske čimbenike : stvaranje galvanskog članka

Korozija smanjuje masu metala, bilo kao sirovini, poluproizvodu, proizvodu ili ugrađenom proizvodu (dijelu). Šteta odnosno trošak koji nastaje tim procesom je tim već što koroziji izložen dio traži odgovarajuće održavanje odnosno zaštitu. U slučaju zanemarivanja održavanja može uzrokovati kvarove, nesreće, veće ili manje zastoje u proizvodnji, onečišćenje okoliša (curenje spremnika) i sl.

Prema statistici švedskog instituta za koroziju, od korozije je tijekom 33 godine propalo 44% ukupno proizvedenog željeza. Podatak iz SAD (1975 god.) kaže da je 40 % proizvodnje čelika u SAD potrošeno na zamjenu korodiranih dijelova. Procjena gubitaka zbog korozije 1971. god u britanskoj industriji kaže da je gubitak bio oko 3,5 % BDP [1] .

Prema istraživanjima provedenim u SAD od 1999 do 2001., godišnji troškovi korozije u 1998 god. su iznosili oko 3,1% BDP, odnosno 1000 dolara po stanovniku. Ti troškovi uključuju procijenjenu štetu nastalu zbog korozije i troškove zaštite konstrukcijskih materijala. Studijom je utvrđeno da se oko trećina štete mogla izbjeći primjenom odgovarajućih metoda zaštite od korozije [1].

U povijesti postoji niz primjera utjecaja korozije na razvoj društava, pa i kroz ratove. Opravdano se pretpostavlja da su rimske legije u I. stoljeću pr. Krista izgubile nekoliko važnih bitaka u ratovima protiv Pontskog kraljevstva u Maloj Aziji zbog trovanja legionara olovom. To je uzrokovala korozija olovnih cijevi i posuda u mekoj vodi i kišnici koja se upotrebljavala u tim krajevima. Drugi primjer je poraz ruske flote u bitki u tjesnacu Cušima 1905. godine od strane japanske flote jer je ruska baltička flota imala osjetno smanjenu man,evarsku sposobnost [1]. Ruski brodovi su iz Baltičkog mora mjesecima plovili kroz topla tropska mora bez dokovanja pa su korozija i obraštaj trupa smanjili brzinu brodova. Danas se zna da je korozija uzrokovala mnoge padove ratnih zrakoplova u II. svjetskom ratu, pogotovo u vlažnoj klimi na dalekom istoku [2].

U modernijem dobu najzvučnije nesreće zbog korozije su potonuća tankera koje su značajne i po velikim zagađenjima koje ih prate.

Slika 1. *Primjeri brodoloma zbog korozije [1].*

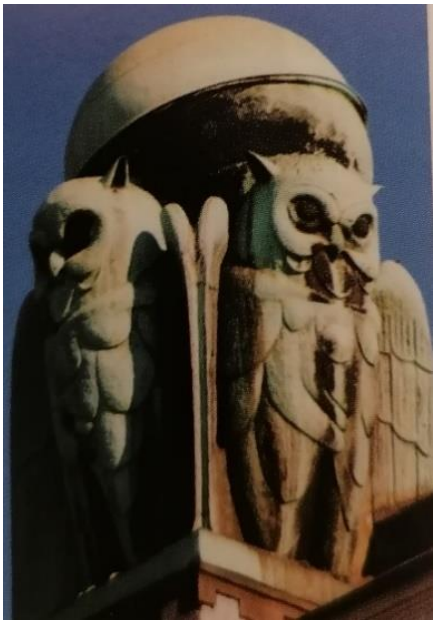
- Tanker Prestige

Brod jednostruke oplate, star 26 god, doživio je havariju tijekom oluje ispred španjolske obale 13. studenog 2002. Prilikom pokušaja odvlačenja u dublje vode Atlantika prepolovio se i potonuo sa većim dijelom nafte. Procjenjuje se da je isteklo 63 000 tona nafte. Razlog potonuća je bila korozija koja je uzrokovala oštećenje oplate balastnih tankova.

Slika 2. *Primjeri brodoloma zbog korozije [1].*

- Tanker Kirki

Od 1960 do 1991 god. bilo je izgubljeno ili kritično oštećeno više od 44 broda i više od 120 pomoraca je izgubilo život. Jedan od najboljih primjera je, koji je privukao pozornost javnosti, bio je brod MV Kirki. Godine 1990. dok je plovio u blizini australske obale, kompletan se pramac odvojio od broda. Tijekom tog razdoblja bilo je uobičajeno ne upotrebljavati niti katodnu zaštitu u balastnim spremnicima. Uzrok brodoloma bio je očekivan; korozija je smanjila debljinu lima i loše projektiran brod obzirom na umor materijala.

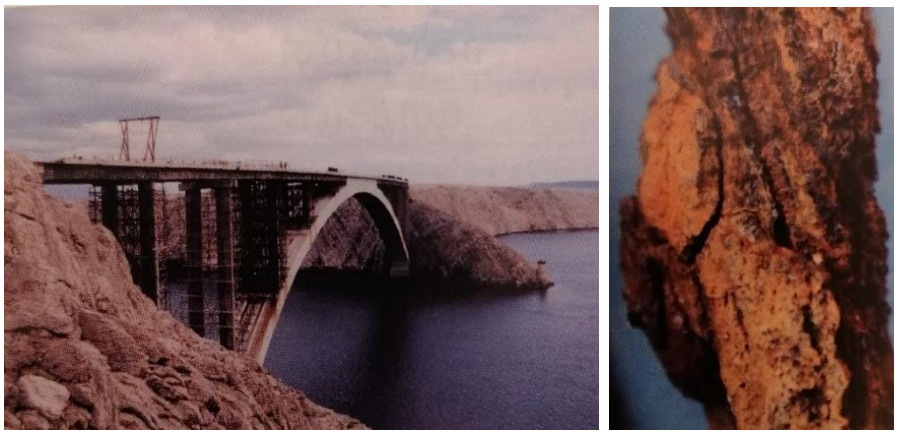


Slika 3. *Primjeri drugih korozijskih oštećenja [1]*

- Oštećenja na konstrukciji sova na staroj zgradi Nacionalne i sveučilišne knjižnice u Zagrebu primjer su korozije na dvodijelno izrađenim konstrukcijama. Čelična nosiva konstrukcija zbog galvanske korozije gubi svoju nosivost, dok produkti korozije koji nastaju u tom procesu zbog svog većeg volumena (nego što je imala čelična konstrukcija) uzrokuju napetosti u vanjskom bakrenom dijelu skulpture.

Slika 4. *Primjeri drugih korozijskih oštećenja [1]*

- Slika 4. prikazuje korozijsko oštećenje kotla za dogrijavanje vode solarnog sustava grijanja uzrokovanog napetostnom korozijom. Kotao je propustio nakon nekoliko mjeseci upotrebe uslijed neuklonjenih zaostalih naprezanja.



Slika 5. *Primjeri drugih korozijskih oštećenja*

- Prodor kloridnih iona iz morske atmosfere kroz beton doveo je do korozije čelične armature Paškog mosta. Nastali korozijski produkti imaju veći volumen od materijala od kojeg nastaju, što za posljedicu ima naprezanje u betonu i pucanje. Most je obnovljen 1999. godine.

2.1.1. Brzina korozije

Brzina i tok korozije ovise o metalu koji korodira, agresivnoj okolini koja ga okružuje, korozijskim produktima i fizikalnim uvjetima uz koje se proces odvija.

Najraširenija kvantitativna metoda ispitivanja je određivanje gubitka mase vaganjem uzorka prije izlaganja agresivnoj sredini i nakon izlaganja i uklanjanja produkata korozije. Gubitak mase sveden na jedinicu početne geometrijske ploštine izloženog materijala mjera je za napredovanje korozije.

Prosječna brzina korozije definirana je kao [1]:

$$\bar{v} = \frac{|\Delta m|}{S * t} \quad \left[\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{m^2 * d}}\right] \tag{1}$$

|Δm| je gubitak mase konstrukcijskog materijala
S je ploština koja se troši
t je vrijeme izlaganja agresivnom mediju u danima

Umjesto prosječne brzine korozije često se primjenjuje *brzina prodiranja korozije* u konstrukcijski materijal koja je jednaka [1]:

$$\overline{v_p} = \frac{\bar{h}}{t} \quad \left[\frac{\mathbf{mm}}{\mathbf{god}}\right] \tag{2}$$

$\bar{h}$ je dubina prodiranja

Određivanje brzine korozije metodom gubitka mase ima smisla samo ako se radi o općoj koroziji koja zahvaća čitavu izloženu površinu neke konstrukcije. U slučaju lokalne korozije koja većom brzinom prodire u dubinu materijala nego što se širi po površini, gubitak mase nije mjerodavan jer može biti vrlo malen, a da konstrukcija bude neupotrebljiva. Primjer za to su propuštanje cjevovoda ili spremnika.

2.1.2. Vrste kemijske korozije prema mehanizmu

Korozija se može podijeliti na različite načine, ali se najčešće koriste dvije podjele: prema mehanizmu korozije i prema geometriji korozijskog razaranja.

Prema mehanizmu korozije dijeli se na kemijsku i elektrokemijsku koroziju.

2.1.2.1. Kemijska korozija

Kemijska korozija zbiva se u neelektrolitima, tj. u medijima koji ne provode električnu struju, pri čemu nastaju spojevi metala s nemetalnim elementima (najčešće oksidi i sulfidi). Kemijska korozija sastoji se u reakciji atoma metala iz kristalne rešetke s molekulama nekog elementa ili spoja iz okoline pri čemu izravno nastaju molekule spoja koji čini korozijski produkt. Najvažniji neelektroliti koji u praksi izazivaju kemijsku koroziju su vrući plinovi i organske tekućine. [1]

Kemijska korozija u vrućim plinovima nastaje pri obradi metala na visokim temperaturama (kovanje, valjanje, kaljenje, zavarivanje), u kotlovskim postrojenjima, industrijskim pećima, ispušnim cijevima brodskih motora i sl. Na primjer prilikom toplog (>600°C) valjanja čelika na zraku nastaje okujina (crni željezo oksid) [1].

Organske tekućine izazivaju kemijsku koroziju samo ako su bezvodne, jer inače dolazi do elektrokemijske korozije. Najvažnije bezvodne tekućine su nafta i njezini derivati te otapala na bazi ugljikovodika za odmašćivanje i razrjeđivanje boja [1] .

2.1.2.2. Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija nastaje na metalima u električki vodljivim sredinama (elektrolitima) kao što su prirodna i tehnička voda, vodene otopine kiselina, lužina, soli i drugih tvari, vlažno tlo te vlažna atmosfera (ugljični čelik korodira pri relativnoj vlazi RL>60%) [1].

Elektrokemijska korozija metala je kemijski redukcijsko –oksidacijski proces ili, kraće, redoks-proces u sustavu metal/elektrolit [2].

Svaki se redoks-proces sastoji od dviju usporednih parcijalnih elektrokemijskih reakcija, i to od oksidacije i redukcije. Oksidacija je reakcija kojom neka tvar oslobađa elektrone, pri čemu nastaje druga tvar. Suprotno tome redukcija je reakcija kojom neka tvar veže elektrone pri čemu nastaje druga tvar.

Pokretač elektrokemijske korozije je električni napon (tzv. razlika potencijala) između dva metala, između dva mjesta na površini metala ili između metala i elektrolita, odnosno pojava električne struje između navedenih površina koje imaju ulogu polova (anoda i katoda). Pa možemo reći da elektrokemijska korozija nastaje zbog pojave mikro članka na površini metala kad je uronjen u elektrolit ili zbog pojave galvanskog članka između dva metala uz prisutnost elektrolita.

Razlika potencijala između dva različita metala se javlja zbog različitih standardnih elektrodnih potencijala tih metala. Razlika potencijala između dviju površina ili područja može se javiti zbog: unutarnjih i vanjskih naprezanja, kristalografske nehomogenosti površine, nejednake pristupačnosti kisika koji je otopljen u elektrolitu, utjecaja mikroorganizama itd.

Proces na anodi [1]

Ionizacija metala (otapanje) i stvaranje elektrona, reakcija:

$$M \rightarrow M^{2+} + 2e^{-} \quad (1)$$

Katodni proces [1]

Trošenje elektrona:

a) u kiselim otopinama redukcijski proces je vodikova redukcija:

$$2e^- + 2H^+ \rightarrow 2H \rightarrow H_2 \quad (2)$$

b) u slabo kiseloj, neutralnoj ili slabo lužnatoj sredini redukcijski proces je kisikova redukcija:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \quad (3)$$

Dakle trošenje metala uslijed elektrokemijske korozije uzrokovane mikro člankom odvija se na anodnoj površini (negativnija površina) dok u koroziji uzrokovanoj galvanskim člankom na anodi, a to je manje plemenitiji metal. Manje plemeniti metali imaju niži standardni elektrodni potencijal.

2.1.3. Vrste korozije prema geometriji korozijskog razaranja

Prema geometriji odnosno obliku i raspodjeli korozijskog razaranja koroziju uobičajeno dijelimo na osam pojavnih oblika:

- opća korozija
- galvanska korozija
- korozija u procijepu
- rupičasta korozija
- interkristalna korozija
- selektivna korozija
- erozijska korozija
- i napetostna korozija.

2.1.3.1. Opća korozija

Opća korozija najčešći je i najrašireniji, ali najmanje opasan, oblik korozije jer zahvaća jednako čitavu površinu materijala izloženu nekoj agresivnoj sredini [1].

Ravnomjerna opća korozija je najmanje opasna jer se njezino djelovanje može relativno lako pratiti pa time i predvidjeti popravke i zamjene potrošenih dijelova, dok je neravnomjerna daleko opasnija jer se njezinu djelovanje puno teže predvidi i prati.

Slika 6. *Opća korozija podvodnog dijela brodskog trupa [1]*

2.1.3.2. Galvanska korozija

Galvanska (bimetalna) korozija nastaje pri spajanju dvaju ili više materijala različitog potencijala u elektrolitu, pri čemu dolazi do korozije onog metala koji ima niži električni potencijal [1]. Za metale koji imaju manji električni potencijal kažemo da su manje plemeniti.

Npr. prilikom povezivanja dva različita metala (npr. aluminija i čelika) uz prisutnost elektrolita (npr. vlažne atmosfere ili vode) počinje teći struja sa aluminija (anode) prema čeliku (katodi). Time dolazi do razaranja aluminija prema (4). Ovakve situacije nisu rijetke u praksi.

2.1.3.3. Korozija u procijepu

Korozija u procijepu naziv je za korozijsku pojavu u uskim površinskim pukotinama ili procijepima materijala istog korozijskog potencijala.

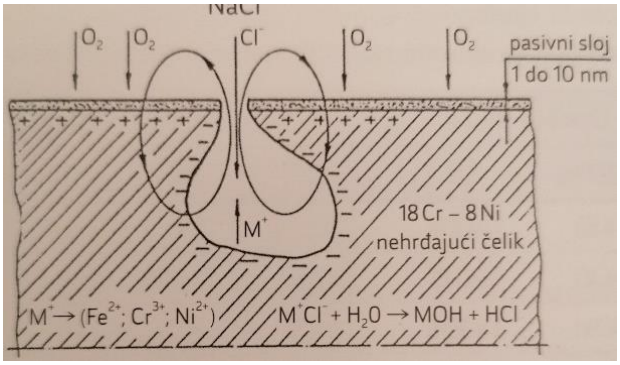
U takvim pukotinama se nakuplja voda i nečistoća, povećava se kiselost otopine, a takva mjesta imaju manju koncentraciju kisika. Uslijed navedenog takva mjesta postaju anodna područja koja korozija počinje razarati.

Ovakva korozija se može smanjiti izbjegavanjem uskih procijepa prilikom konstruiranja.

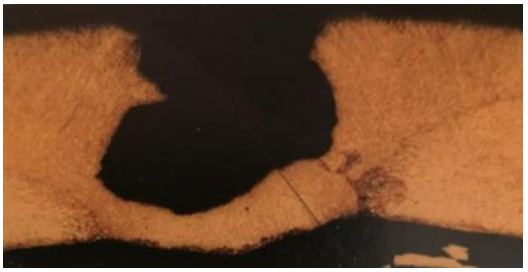
2.1.3.4. Rupičasta korozija

Rupičasta korozija (engl. pitting) je usko lokalizirana korozija približno kružnog oblika, pri čemu je dubina prodiranja nakon dovoljno vremena nekoliko puta veća od njezine širine na površini [1].

Ovakva korozija je opasna jer se jednostavnim vizualnim pregledom ne može utvrditi stvarno razaranje materijala. U praksi se najčešće susreće na nehrđajućim čelicima kao posljedica zavarivanja.



Slika 7. *Mehanizam propagacije pita [1].*

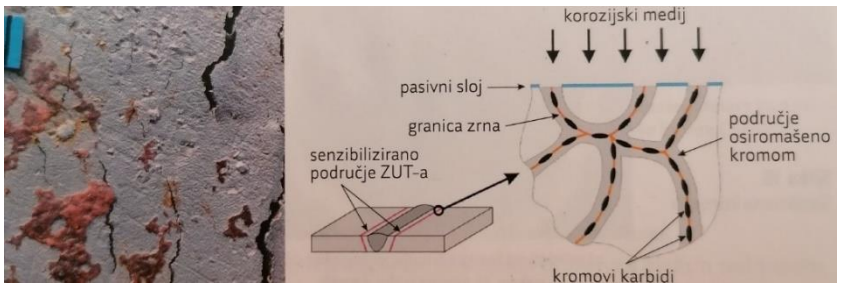


Slika 8. *Propagacije pita (Rupičasto oštećenje zaštite cijevi grijača vode u bojleru za toplu vodu)[1].*

2.1.3.5. Interkristalna korozija

Posebno je opasan oblik korozije jer napreduje nevidljivo duž granice kristalita (zrna) čime se izaziva razaranje metalne veze među kristalitima u mikrostrukturi čelika i konačno raspad čitavog dijela [4]. U praksi se najčešće susreće kod nehrđajućih čelika i to nakon zavarivanja (u području oko zavara) ili neke obrade koju prate visoke temperature.

Da bi se smanjila mogućnost nastanka ovakve korozije treba prilikom izbora materijala birati čelike sa više Mo (>2%), te čelike koji sadrže karbidotvorce Ti, Ta i Nb.



Slika 9 *Interkristalna korozija [1].*

a) izgled interkristalne korozije b)shematski prikaz interkristalne korozije u području zavara

Mehanizam interkristalne korozije kod CrNi austenitnih čelika je sljedeći:

- nakon neke obrade npr. zavarivanja tijekom (polaganog) hlađenja dolazi do izlučivanja Cr iz zrna na granice zrna i stvaranja $Cr_{23}C_6$karbida
- time rub zrna bude osiromašen Cr, ukoliko koncentracija Cr padne ispod 12% rub zrna više nema uvjete postojanosti na koroziju
- ako se takav dio nalazi u okolišu koji potiče koroziju (elektrolit) korozija počinje po rubovima zrna prodirati u unutrašnjost dijela i razarati ga.

2.1.3.6. Selektivna korozija

Selektivna korozija napada samo jednu (neplemenitiju) od faza ili komponenata višefaznog ili višekomponentnog materijala [1]. Primjer fazne selektivne korozije je grafitizacija sivog lijeva u morskoj vodi, nekim vrstama tla i razrijeđenoj kiselini pri čemu dolazi do otapanja željezne matrice (ostaje grafit). Primjer komponentne selektivne korozije je decinkacija mjedi (javlja se samo kad mjed ima >15% Zn) gdje dolazi do otapanja cinka , a ostaje samo bakar.

Slika 10. *Selektivna korozija [1].*

a)selektivna fazna korozija vodovodne cijevi

b) selektivna komponentna korozija mjedenog T-priključka

2.1.3.7. Erozijska korozija

Erozijska korozija je primjer istodobnog djelovanja kemijskog (korozije) i fizikalnog (erozije) oštećenja materijala [1].

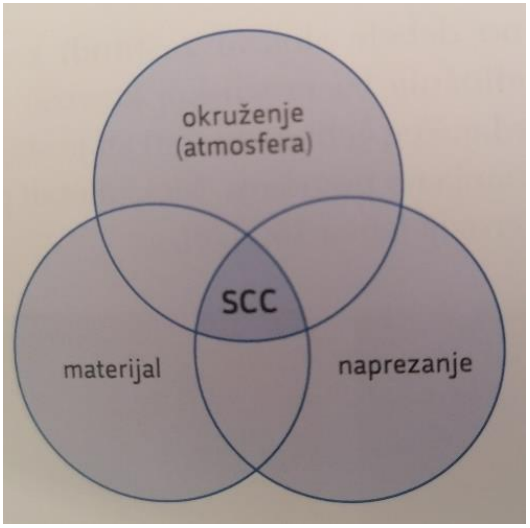
Najčešće se pojavljuje u sustavima za prijenos tekućina.

2.1.3.8. Napetosna korozija

Napetosna korozija je oblik korozije koji nastaje zbog istodobnog djelovanja agresivnog okruženja i vlačnih naprezanja na materijal konstrukcije [1].Vlačna naprezanja su uglavnom posljedica zaostalih naprezanja zbog hladne deformacije ili zavarivanja, mada mogu biti i vanjska.

Za napetostnu koroziju moraju biti ispunjena tri uvjeta (slika 11.) [1] :

1) materijal sklon napetostnoj koroziji (čisti metali su manje skloni nego legure)
2) agresivni medij
3) naprezanje.



Slika 11. *Čimbenici koji utječu na pojavu napetostne korozije[1].*

2.2. Osnove zaštite materijala

Tehnologija zaštite materijala ima dva pravca djelovanja:

- teorijski , koji se bavi proučavanjem procesa korozije
- i praktičnog (proizlazi iz teoretskog) koji se bavi tehnologijom zaštite.

Jedna metoda zaštite od korozije obično štiti u isto vrijeme od pojave različitih vrsta korozije. Zaštita se vrši na jedan od tri načina:

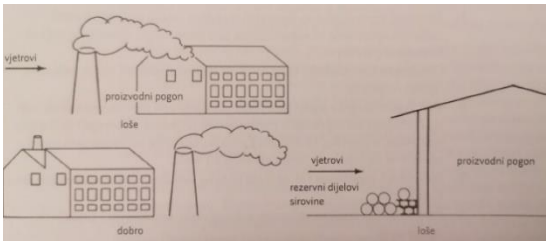
- promjenom unutarnjih čimbenika oštećenja, tj. promjenom vrste konstrukcijskog materijala
- promjenom vanjskih čimbenika oštećenja, tj. promjenom karakteristika agresivne okoline
- odvajanje konstrukcijskog materijala od agresivnog medija (nanošenjem prevlaka).

Osnovne metode za zaštitu od korozije su [1] :

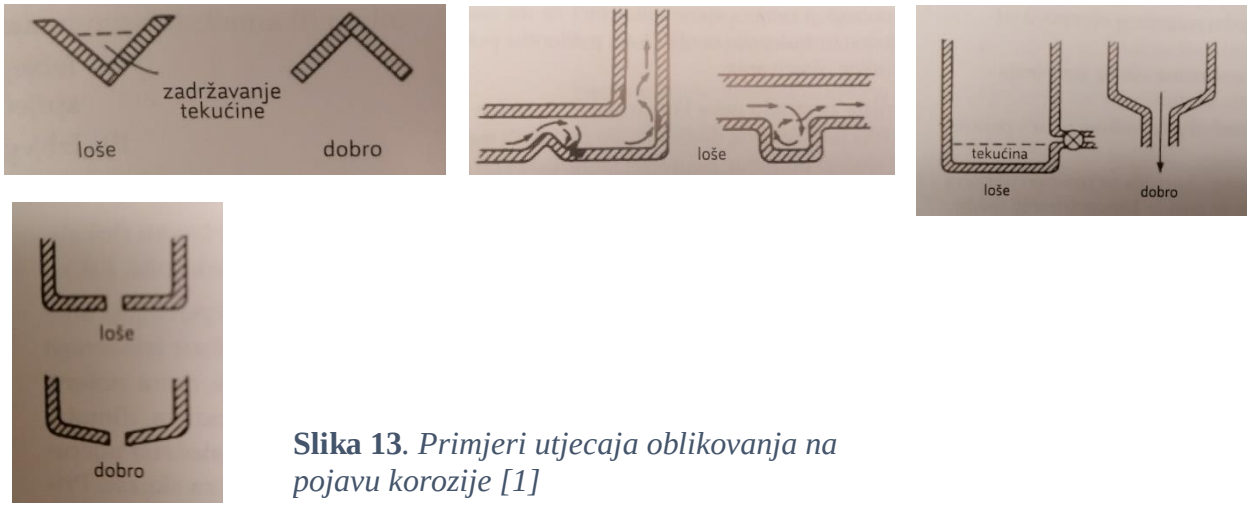
- konstrukcijsko-tehnološke mjere
- primjena korozijskih postojanih materijala
- elektrokemijska zaštita
- zaštita inhibitorima korozije
- zaštita prevlačenjem

2.2.1. Konstrukcijsko-tehnološke mjere

Već samo smještanje pogona za proizvodnju može utjecati na njegovu trajnost i potrebe za održavanjem (slika 12.).



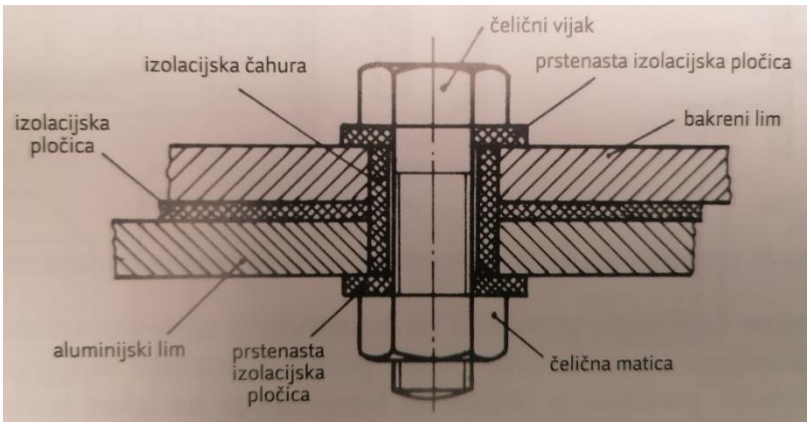
Slika 12. *Odabir lokacije postrojenja [1].*



Slika 13. *Primjeri utjecaja oblikovanja na pojavu korozije [1]*

Većinu korozijskih problema (barem na „klasičnim“ konstrukcijama) uzrokuje nakupljanje i zadržavanje vode, zato je prilikom oblikovanja i konstruiranja proizvoda potrebno predvidjeti njeno njezino otjecanje. Kod protočnih sustava svakako nastojati smanjiti turbulencije.

Kada se govori o odabiru materijala u kontekstu korozije najčešće se mora voditi briga o pojavi galvanske korozije, odnosno o elektrodnim potencijalima (plemenitosti) materijala koji se koriste (slika 14).



Slika 14. *Vijčani spoj različitih metala sa izolacijskim umetcima[1]*

Poznavanje i uvažavanje korozijskih procesa prilikom konstruiranja uvelike će smanjiti kvarove i potrebu za održavanjem konstrukcija.

2.2.2. Primjena korozijski postojanih materijala

Izbor materijala koji će se koristiti za neki proizvod je vrlo često problematičan zbog vječnog balansiranja između konkurentnosti proizvoda i kvalitete odnosno trajnosti proizvoda.

Neki korozijski vrlo postojani materijali imaju vrlo loša mehanička svojstva i/ili visoku cijenu, ali se koriste kao prevlake.

Jedan od danas relativno pristupačnih korozijskih materijala je čelik legiran Cr i Ni, često i još nekim legirnim elementima. Takvi čelici ostvaruju svoju antikorozivnost stvaranjem vrlo tankog filma Cr oksida na površini čime dolazi do pasivizacije (podsjeća na npr. Al, Cu ali je sloj tanji). Ipak i tu treba biti oprezan prilikom izbora, te odabrati čelik legiran onim elementima koji pružaju korozijsku postojanost u određenom okolišu.

Ovi čelici su u prehrambenoj, kemijskoj ili farmaceutskoj industriji gotovo nezamjenjivi. Mada se sve češće koriste i u općoj upotrebi zbog svojih dekorativnih svojstava (osim postojanosti na koroziju).

Osim navedenih CrNi čelika svoju primjenu korozijski postojani materijal nalaze i drugi materijali ovisno o uvjetima korištenja kao što su: sivi lijev, bakar, mjed, bronca, aluminij itd.

2.2.3. Elektrokemijska zaštita

Elektrokemijska zaštita se upotrebljava za zaštitu uronjenih i ukopanih metalnih konstrukcija koje nisu lako pristupačne za održavanje premazima, kao što su npr. cjevovodi, lučka postrojenja, brodovi, spremnici, izmjenjivači topline i armatura u građevinarstvu [1].

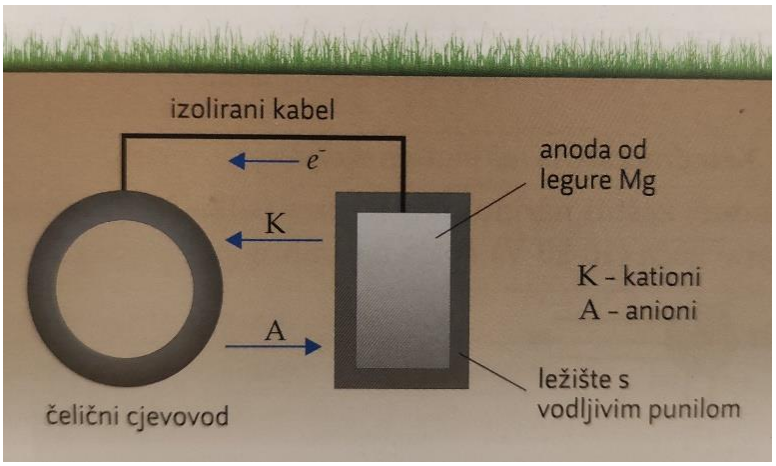
Elektrokemijska zaštita može biti katodna i anodna. Za razliku od katodne gdje se snižavanjem potencijala metal prevodi u imuno stanje, pri anodnoj zaštiti potencijal metala se povisuje kako bi se doveo u pasivno stanje kada korozijski produkti tvore barijeru i djeluju zaštitno prema mediju u kojem se konstrukcija nalazi [1].

2.2.3.1. Katodna zaštita

Katodna zaštita je postupak koji se temelji na privođenju elektrona metalu, bilo iz negativnog izvora istosmjerne struje bilo iz neplemenitijeg metala, sve dok potencijal objekta ne padne niže od zaštitne vrijednosti jednake ravnotežnu potencijalu anode korozijskog članka [1].

Katodna zaštita u kombinaciji sa zaštitnim premazima je najčešća zaštita za uronjene, zakopane i slične konstrukcije.

Razlikujemo katodnu zaštitu protektorom i katodnu zaštitu narinutom strujom.

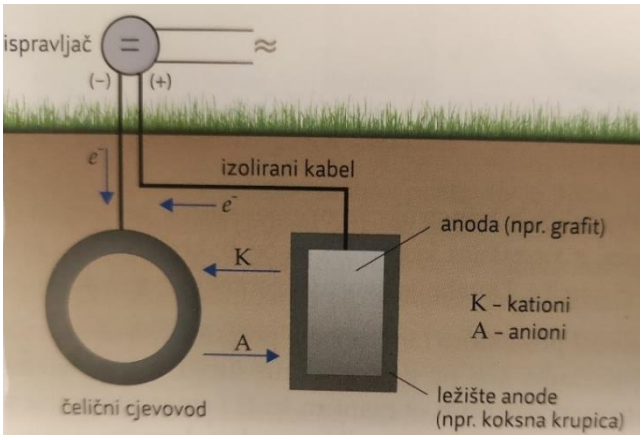


Slika 15. *Protektorska zaštita [1]*

Protektorska zaštita se sastoji od anode od neplemenitijeg materijala koja je spojena sa štićenom konstrukcijom od plemenitijeg materijala (nego što je anoda). Na taj način je stvoren galvanski članak u kojem se namjerno žrtvuje elektroda (anoda) i time štiti željena konstrukcija. Često anodu nazivamo žrtvenom anodom. Zaštita protektorom opada kako se smanjuje površina protektora, ali i okolni medij utječe na trošenje protektora.

Za zaštitu čeličnih konstrukcija koristi se Zn (rafinirani ili legiran) u vrlo vodljivim sredinama npr. moru, Mg (legiran) i Al (legiran) također u vrlo vodljivim sredinama, dok se za zaštitu konstrukcija od bakra i bakrenih legura koristi protektor od čistog željeza.

Kod katodne zaštite narinutom strujom izvor istosmjernog napona odnosno ispravljač (sa mogućnosti regulacije napona) spaja se minus polom na konstrukciju ,a plus pol se spaja na anodu. Anoda može biti potrošna od konstrukcijskog ugljičnog čelika i trajna od grafita, ferosilicija, itd.



Slika 16. *Katodna zaštita narinutom strujom [1].*

Djelotvorna zaštita čelika postiže se ako je konstrukcija polarizirana na vrijednosti elektrodnog potencijala koje se nalaze unutar intervala zaštitnih potencijala između -1,05V<E<-0,8V [1].

2.2.3.2. Anodna zaštita

Anodna zaštita se koristi za zaštitu nehrđajućih čelika, Ti i njegovih legura. Al i ugljičnih čelika u otopinama nitrata i sulfata [4]. Anodna polarizacija štićene konstrukcije potiče stvaranje pasivnog filma na površini konstrukcije.

Slično kao i katodna anodna zaštita se provodi pomoću vanjskog izvora istosmjerne struje te katodnim protektorom. Metoda se često kombinira sa emajliranjem kao sekundarnom zaštitom. Oprema je skupa.

2.2.4. Zaštita inhibitorima korozije

Slika 17. *Zaštita pješačkog naoružanja [1]*

Korozijsko djelovanje agresivnih iona u elektrolitu u praksi se vrlo često smanjuje primjenom inhibitora korozije. Inhibitori korozije se definiraju kao tvari anorganskog ili organskog porijekla koje u vrlo malim koncentracijama smanjuju brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih 0,1mm/god [1]. Mehanizam djelovanja je da se stvara barijera ,tanki film ili sloj korozijskih produkata između štićenog metala i okoline. Prema načinu djelovanja inhibitori se dijele na anodne (koče anodnu reakciju), katodne (koče katodnu reakciju) i mješovite inhibitore.

Inhibitori se upotrebljavaju na mjestima gdje se druge metode teško mogu ili ne mogu primijeniti: na nepristupačnim mjestima (npr. u brodogradnji), za privremenu zaštitu (npr. cjevovoda), za zaštitu električnih kontakata i naročito u skladištenju oružja (koje se često skladišti u podzemnim skladištima). Pješačko oružje se pakira u vrećice koje su impregnirane inhibitorima korozija (slika 17.), a veće naoružanje se oblaže impregniranim folijama. Inhibitori korozije se dodaju i u vodorazrjedive premaze da bi štitili metal dok voda ne ispari iz premaza.

2.2.5. Zaštita prevlačenjem

Korozija metala se najčešće usporava ili zaustavlja odvajanjem štićene konstrukcije od više ili manje agresivne sredine prevlakama. Prevlake mogu biti metalne ili nemetalne, a nemetalne mogu biti organske i anorganske [1].

Osim za zaštitu od korozije prevlake se koriste i za: regeneraciju istrošenih dijelova, u estetske svrhe, omogućuju uočljivost (npr. crveno bijelo obojani stupovi mobilnih telefonskih operatera), za zaštitu od mehaničkog trošenja i sl..

Kvaliteta zaštite koju pruža neka prevlaka ovisi o :

- vrsti prevlake
- debljini
- o njezinoj kompaktnosti
- i čvrstoći prianjanja.

2.2.5.1. Zaštita nemetalnim anorganskim prevlakama

Nemetalne anorganske prevlake nanose se fizikalnim ili kemijskim postupcima. Fizikalne prevlake se nanose izvana, tj. bez sudjelovanja podloge. Kemijske se prevlake najčešće oblikuju procesom u kojem sudjeluje površina podloge (konverzijske prevlake) [4].

Među fizikalnim procesima najvažnije je **emajliranje**. Emajliranje je postupak prevlačenja metala alkalijskim borosilikatnim staklom koje se natali na metalnu podlogu. Emajliraju se, prije svega, niskougljični čelik (<0,1%C), sivi lijev i aluminij, mada se za dekorativne svrhe prevlače i neki obojeni metali.

Emajliranje se ovisno o materijalu i uvjetima korištenja proizvoda može vršiti jednoslojno i višeslojno. Emajlna kaša se na metal nanosi uranjanjem, prelijevanjem ili prskanjem. Sam postupak još čini (pojednostavljeno rečeno) sušenje i pečenje. Dobivene površine su lijepe i glatke koje u različitim okolnostima (ovisno o dodacima u staklu) izvrsno štite metal čak i u vrlo agresivnim okruženjima, ali je nedostatak prevlake emajla vrlo mala žilavost koja dovodi lakog pucanja prevlake. Sam postupak nije jeftin. Emajlira se posuđe dijelovi opreme za kemijsku i prehrambenu industriju, ukrasni predmeti i sl.

Od anorganskih prevlaka osim emajliranja često se koristi i bruniranje (oksidna prevlaka Fe_2O_4). Zbog svoje poroznosti brunirani sloj se impregnira uljem, povisuje antikorozijske sposobnosti a služi i u dekorativne svrhe i kao antirefleksijski sloj (oružje).

2.2.5.2. Zaštita organskim prevlakama

Zaštita organskim prevlakama je najraširenija postupak zaštite od korozije. Čak ¾ metalnih površina zaštićeno je ovim prevlakama [1].

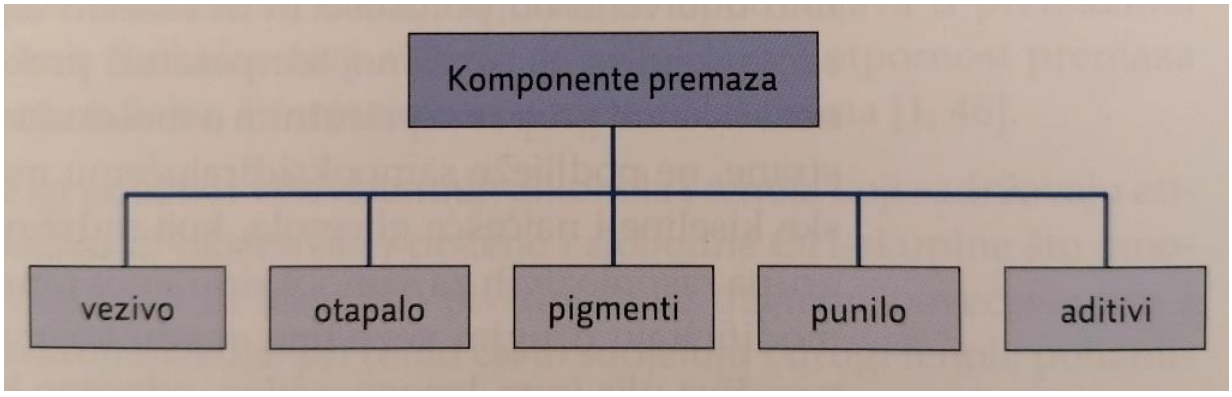
Organskim se prevlakama smatraju sve one koje čini kompaktnima organska tvar tvorbom opne. Takvi se slojevi dobivaju nanošenjem organskih premaznih sredstava, uobičajenim premazivanjem, plastifikacijom, gumiranjem i bitumenizacijom [4].

2.2.5.2.1. Premazi

Upotreba premaza je počela sa velikom upotrebom čelika, a veliki napredak i razvoj je počeo tijekom prvog svjetskog rata. Razvoj i napredak premaza od tada ne prestaje, pa tako danas već imamo i vodorazrjedive premaze.

Premaz je općeniti naziv za jedan ili više međusobno povezanih slojeva na nekoj podlozi koji stvaraju „suhi“ film. Izraz boja tradicionalno se rabi za opis pigmentiranih materijala drugačijih od bezbojnih filmova koje nazivamo lakovi. Sva premazna sredstva sadržavaju **vezivo**, koje čini opnu prevlake, i **otapalo/razrjeđivač** koji obično otapa vezivo, a regulira viskoznost [1].

Osim toga premazna sredstva mogu sadržavati netopljive praškove (pigmente i punila) koji daju nijansu i čine premaze neprozirnim, kao i različite dodatke (aditive).



Slika 18. *Komponente premaza [1]*

Vezivo čini neisparivi dio medija boje. To su organske tvari u tekućem ili praškastom stanju koje povezuju sve komponente premaznog sredstva, a nakon nanošenja stvaraju tvrdi zaštitni sloj [4]. Često se različita veziva kombiniraju u svrhu postizanja odgovarajućih svojstava. Neka od veziva koja susrećemo su : alkidne smole, poliesterske smole, epoksidne smole, poliuretani, vinilne smole, akrilna veziva i dr.

Otapala su hlapljivi organski spojevi u kojima se otapa vezivo, ali pri tome ne dolazi do kemijskih promjena [1]. Upotrebljavaju se da bi se postigla odgovarajuća gustoća premaza koja će omogućiti nanošenje odgovarajućim alatima. Otapala se često koriste i kao razrjeđivači neposredno prije nanošenja. Otapala se stavljaju u premaz prilikom proizvodnje, a razrjeđivač prije nanošenja. U novije vrijeme otapala i razrjeđivači se nastoje zamijeniti vodom, obzirom da je hlapljenje dosad uobičajenih otapala štetno za zdravlje.

Pigmentima se postiže neprozirnost ili obojenost naličja, a redovito se poboljšava i njegovo zaštitno djelovanje, otpornost na svjetlo i grijanje te mehanička svojstva. **Punila** su, zapravo, jeftini bijeli ili svijetlo sivi pigmenti sa slabom moći pokrivanja, što znači da tek uz velike udjele daju neprozirnost premazu [4]. **Aditivi** su tvari koji unatoč svom malom udjelu imaju veliki utjecaj na svojstva premaza, dodaju se da bi uklonili neki nedostaci premaza ili postigla neka željena svojstva.

Glavni načini podjele premaznih sredstava jesu:

- prema načinu skrućivanja sloja (fizikalno isparavanje razrjeđivača/otapala, odnosno kemijsko otvrdnjavanje reakcijama u vezivu ili s vezivom)
- prema ulozi u premaznom sustavu (temeljna, međuslojna i pokrivna premazna sredstva, kitovi itd.)
- prema broju sastojaka koji se miješaju prije nanošenja (jedno- , dvo- i višekomponentna premazna sredstva)
- prema podlogama na koje se nanose (crni i obojeni metali, građevinski materijali, drvo itd.)
- prema osnovnoj svrsi (sredstva za zaštitu od korozije, od požara, od mehaničkog oštećenja, od biološkog obrastanja itd.)
- prema izgledu
- prema sastavu (pri čemu se podjela obično osniva na osnovu veziva, ali katkad i razrjeđivača/otapala)

U višeslojnom sustavu premazi se dijele prema namjeni na :

- temeljne premaze - osnovna uloga im je osiguravanje jake veze s podlogom i s sljedećim premazom
- međupremaze – daju neprozirnost, povećavaju debljinu filma i poboljšavaju zaštitni učinak sustava
- završne premaze – štite od vanjskih utjecaja i pružaju odabrani estetski izgled.

2.2.5.2.2. Priprema površine

Priprema podloge za prevlačenje provodi se u cilju *čišćenja* i *kondicioniranja* površine konstrukcijskog materijala, kako bi se postiglo što čvršće prianjanje podloge. *Čišćenjem* se s podloge moraju ukloniti sva labava i rahla onečišćenja kao što su masne tvari, većina korozijskih produkata, oštećene prevlake, prašina, čađa, koks, i pepeo, dok se *kondicioniranjem* osigurava poželjna kakvoća površine podloge, tj. tražena hrapavost, odnosno glatkoća [4].

Kakva će biti priprema površine ovisi o odabranoj tehnologiji prevlačenja, stanju površine i vrsti materijala koji štitimo.

Pripremu površine (ili predobradu) obično čine : operacije odmašćivanja te mehaničke i kemijske pripreme podloge [4].

Odmašćivanje služi za odstranjivanje bioloških i biološkim masnih tvari. Te tvari najčešće potječu od sredstava za hlađenje i podmazivanje pri oblikovanju odvajanjem čestica, od masnih prevlaka za privremenu zaštitu (konzerviranje) itd. Za odmašćivanje se koriste ugljikovodici (npr. benzin i petrolej) i halogeni ugljikovodici (npr. trikloretilen). Isto tako za odmašćivanje se mogu koristiti i razrjeđivači organskih premaznih sredstava. Obzirom na njihov utjecaj okoliš i ljude nastoje se zamijeniti ekološki prihvatljivim sredstvima. Odmašćivanje se može vršiti trljanjem natopljenom tkaninom (male radionice) ili uranjanjem. Proces uranjanja se može ubrzati miješanjem ili ultrazvukom.

Mehaničko čišćenje može biti različito: *ručno, strojno mehaničko čišćenje, čišćenje vodenim mlazom, čišćenje mlazom abraziva.*

*Ručno čišće*nje se primjenjuje samo za nečistoće koje labavo prianjaju uz površinu. Ne može se postići dobra kvaliteta površine, a i vrlo je sporo. Za to se koriste žičane četke, brusni papir, dlijeta i sl.

Strojno mehaničko čišćenje se provodi pneumatskim i električnim uređajima sa kružnim četkama i različitim brusnim pločama i diskovima. Primjenjuju se za manje površine.

Čišćenje vodenim mlazom se najčešće primjenjuje prilikom remonta konstrukcija (npr. brodova, spremnika) jer nije moguće postići veći profil hrapavosti. Ekološki je vrlo prihvatljivo, ali da bi se spriječio nastanak korozije (ako se obrađuje ugljični čelik) često se dodaju inhibitori korozije čime se do nanošenja temeljnog sloja spriječi nastanak korozije. Može se koristiti topla ili hladna voda sa ili bez deterdženta (za masne površine). Postupak je pogodan za veće površine.

Čišćenje mlazom abraziva provodi se suhim i mokrim postupkom. Čestice abraziva mehanički uklanjaju rahla onečišćenja. Odabir abrazivnog sredstva ovisi o vrsti materijala koji se obrađuje i zahtijevanoj kvaliteti površine. Za ovakvu obradu primjenjuju se čestice kremenog pijeska, zrnca elektrokorunda i silicija, sačma ugljičnog ili nehrđajućeg čelika, aluminija, lomljeno staklo, staklene kuglice, usitnjena orahova ljuska , voćne koštice, komadići poliplasta itd.

Pneumatički suhi postupak provodi se pomoću pištolja usmjeravanjem komprimiranog zraka u koji je dodan abraziv (slika 19. i 20). Radnik koji upravlja pjeskarom mora biti pravilno zaštićen od prašine koja nastaje prilikom rada. To se naročito odnosi na pjeskarenje kremenim pijeskom (koja se vrlo često koristi) jer izaziva tešku plućnu bolest silikozu.

Slika 19. *Različiti tipovi pjeskara*

Slika 20. *Pravilno zaštićen radnik prilikom suhog pjeskarenja [1].*

Ako se ovakav postupak želi mehanizirati (često u brodogradilištima) koristi se centrifugalni suhi postupak gdje se mlaz abraziva usmjerava centrifugalnom silom prema površini koju želimo pripremiti. Centrifugalni raspršivač je pokretan elektromotorom.

Kvaliteta pripreme površine mlazom abraziva određuje norma HRN EN ISO 8501-1:2007, koja definira četiri razreda stanja površine prije pripreme (A,B,C,D) i četiri stupnja pripreme površine (Sa1, Sa2, Sa2,5, Sa3) [1]. Uobičajeni zahtjev u proizvodnji je Sa2,5 (slika 21).

Pneumatički mokri postupak uglavnom se rabi za finiju obradu pa se često primjenjuje na predmetima koji su prije toga bili obrađeni suhim postupkom. Mokri se mlaz sastoji od vodene suspenzije abrazivnih zrnaca. Prednost ovog postupka je to što ne nastaje prašina, a i rabljena se suspenzija ponovo koristi.

Slika 21. *Stanje površine nakon pripreme*

Najvažniji postupak **kemijskog** odstranjivanja korozijskih produkata je otapanje hrđe i okujine s ugljičnog čelika i niskolegiranih čelika te lijevanog željeza kiselinskim dekapiranjem (nagrizanjem). To se najčešće izvodi u 3 do 20%-tnoj otopini sumporne kiseline (H_2SO_4) ili klorovodične kiseline (HCl) [1].

2.2.5.2.3. Priprema boje i nanošenje

Boja se iz tvornice isporučuje u ambalažama različitih volumena (ovisno o dogovoru), u kontejnerima 1000 l , kantama 20 l ili u malim pakiranjima. Obzirom da se boja obično ne potroši odmah dolazi do taloženja pigmenata na dnu. To je jedan od razlog zbog kojeg se boja mora dobro promiješati prije upotrebe Drugi razlog je miješanje druge komponente (kod dvokomponentnih boja ili 2K boja). Na površini boje se može pojaviti tanka kožica koja ne škodi ,ali se treba ukloni prije miješanja. Boja koja se u pakiranju gelirala zbog različitih razloga (predugo i/ili neprikladno skladištenje) nije za upotrebu. Boja koja nije potrošena ili nije za korištenje treba biti pravilno zbrinuta.

Miješanje boje treba se vršiti strojno (kad god je to moguće) prikladnim miješalicama dok se ne dobije homogena struktura, pri tome izbjegavati velike brzine jer se pri njima boja miješa sa zrakom. Ručno miješanje treba izbjegavati, pri takvom miješanje si možemo malo pomoći i prelijevanjem iz kante u kantu. Dvokomponentni premazi se miješaju prvo promiješa i baza i otvrdnjivač posebno, a nakon toga međusobno. Ovakvi premazi otvrdnjuju kemijskom reakcijom pa treba biti pažljiv da se miješa samo onoliko koliko se može potrošiti u vremenu dok kemijska reakcija nije počela (taj podatak se pročita sa tehničkog lista boje).

Razrjeđivanje boje se vrši da bi se prilagodila viskoznost boje načinu i uvjetima (temperaturi) nanošenja. Viskoznost se može mjeriti pomoću posudice s odgovarajućim otvorom na dnu (viskozimetrom) i štopericom.

Nanošenje premaza vrši se četkama , valjcima, lopaticama (npr. kitovi), prskanjem, uranjanjem, prelijevanjem i elektroforezom. Odabir načina nanošenja premaza ovisi o vrsti premaza, veličini i obliku predmeta potrebnoj produktivnosti, ventilaciji i ekološkim zahtjevima. U tablici 1 je prikaz produktivnosti najčešćih postupaka nanošenja boja.

Tablica 1. *Produktivnost različitih postupaka nanošenja boje [1]*

Postupak nanošenja	Površina [m²/dan]
Četka	93
Valjak	186-372
Zračno prskanje	372-744
Bezračno prskanje	744-1115

Bojanje četkama je skup postupak jer je spor, ali je na nekim mjestima jedini mogući način nanošenja. Koristi se za „flekanje“ oštećenih mjesta ili mjesta koja trebaju dodatan sloj boje (npr. zavari i sl.). Četkom se može raditi bez razrjeđivača, dobivena površina ima odlična antikorozivna svojstva (zbog utrljavanja boje) mada se mogu vidjeti pruge nakon sušenja boje pa djeluje neestetski.

Upotreba valjaka za bojanje daje veću produktivnost nego bojanje četkom, ali je utrljavanje boje slabije i ne preporuča se za temeljne premaze. Gubitci boje pri korištenju valjaka (kao i četki) su minimalni. Najviše se koristi na žičanim površinama zbog malog gubitka boje.

Zbog produktivnosti najčešći postupak nanošenja boje je prskanje. Vrši se zračnim ili bezzračnim prskanjem tzv. airless postupkom. Zračno prskanje se vrši pištoljima u kojima se boja (najčešće) zbog podtlaka usisava u struju zraka koja ulazi kroz ručku u pištolj. Zajedno sa zrakom usmjerava se kroz mlaznicu pištolja prema predmetu koji bojimo. Pri radu s ovakvim pištoljima („špricama“)

boju primjereno treba razrijediti. Gubitci boje mogu biti veliki (i do 50%) ovisno o obliku predmeta i vještini radnika. Daje ravnomjerne i tanje slojeve, ali estetski vrlo prihvatljive.

Slika 22. *Pištolji za zračno prskanje [5]*

Pri bezzračnom ili airless bojanju boja se ne miješa sa zrakom već iz pištolja izlazi pod pritiskom koji stvara pumpa. Tlakovi mogu biti vrlo visoki i do 300 bara. Primjena razrjeđivača uglavnom nije potrebna. Mogu se dobiti vrlo kvalitetni premazi (kako temeljni tako i završni) i debeli premazi uz vrlo visoku produktivnost i male gubitke boje nego primjenom zračnog pištolja.

Slika 23. *Airless pumpa*

Elektrostatičko prskanje boja i lakova može se izvoditi zračno i bezzračno, pri čemu se ušće pištolja redovito nabija negativno, a transporter s obradcima pozitivno [1]. Ovim postupkom su gubitci boje mali, ali se ne mogu bojati profilirani predmeti s velikim udubinama (zbog Faradayevog kaveza). Mogu se bojati samo električki vodljivi predmeti i to u jednom sloju.

Elektroforeza je postupak koji se koristi za temeljne premaze sa vodenom komponentom npr. u autoindustriji.

Uranjanje je postupak za bojanje manjih predmeta (zbog ograničenja dimenzija kade) i jednostavnih oblika (zbog ocjeđivanja). Predmet se mora ocjediti nakon uranjanja. Prednost uranjanja je mala potrošnja boje.

Prelijevanje je postupak koji je pogodan za veće rešetkaste i rebraste predmete (npr. transformatorske kotlove), pri ovom postupku gotovo da nema gubitaka.

2.2.5.2.4. Ispitivanje premaza

Da bi se dobila dobra kvaliteta premaza potrebna je dobra/propisana priprema površine (prema HRN EN ISO 8501-1:2007), dobro miješanje i prilagođavanje viskoznosti boje tehnologiji nanošenja. Pri nanošenju boje potrebno je mjeriti temperaturu podloge, temperaturu zraka, relativnu vlažnost zraka i temperaturu rosišta. Pravilo je da se boja nanosi pri relativnoj vlažnosti manjoj od 85% i temperaturi minimalno 3 ºC iznad točke rosišta [1].

U proizvodnji se najčešće provodi određivanje debljine i ispitivanje prionjivosti premaza („Cross-cut“) test. Osim navedenih ispitivanja provode se i ispitivanja tvrdoće premaza, otpornosti na udar, elastičnost premaza i sjaja premaza.

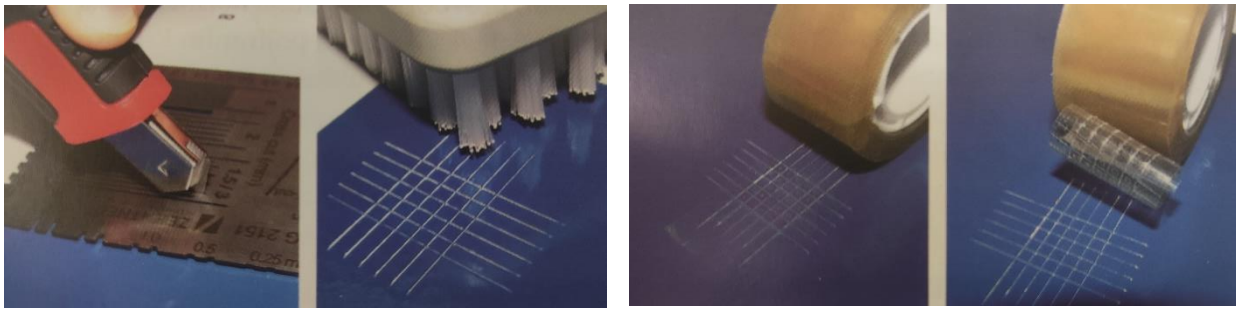
Debljina premaza se može mjeriti u mokrom stanju pomoću „češlja“ koji se „uroni“ u svježe nanesenu boju zatim se sa njega očita debljina premaza , te u suhom stanju.

Slika 24. *Češalj za mjerenje debljine mokrog filma [5]*

Slika 25. *Mjerači debljine suhog sloja [5]*

Uređaji za mjerenje debljine suhog filma mogu raditi na principu magnetičnosti (mogu mjeriti debljinu premaza na magnetičnim podlogama) ili vrtložnih struja (za mjerenje debljine premaza na nemagnetičnim podlogama).

Prionjivost premaza izravno utječe na kvalitetu njegova zaštitnog djelovanja na površini na koju je nanesen kao i dužinu vijeka trajanja zaštite. Prionjivost se određuje urezivanjem mrežice sukladno normi HRN EN ISO 2409:2013 [1]. Postupak ispitivanja prionjivosti prikazan je na slici 26.



1.Zarezivanje mrežice 2.Četkanje 3.Lijepljenje trake 4.Odljepljivanje

Slika 26. *Postupak ispitivanja prionjivosti prevlake [1]*

2.2.5.3. Zaštita metalnim prevlakama

Metalne se prevlake na podlogu nanose fizikalnim ili kemijskim postupcima metalizacije ili platiniranja, ovisno o tome događaju li se pri prevlačenju samo fizikalne promjene ili su prevlake produkt kemijskih reakcija [1].

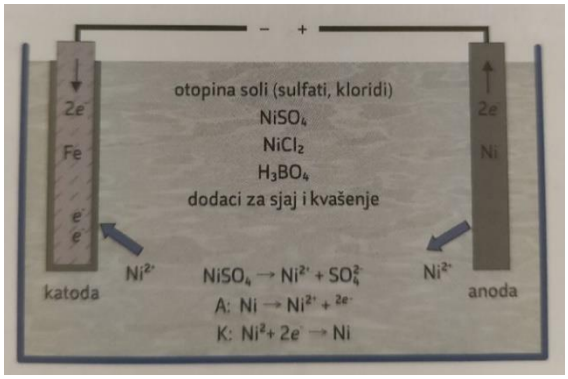
Od fizikalnih postupaka najčešće se koristi vruće uranjanje i metalizacija prskanjem, a osim tih postupaka postoje i navarivanje, lemljenje, nataljivanje, platiniranje (u užem smislu) itd. Od kemijskih postupaka najviše se koristi prevlačenje galvanizacijom.

Osim zbog zaštite metalne površine od korozije ovakvi postupci se često koriste i za nanošenje metalnih prevlaka u svrhu postizanja nekih drugih svojstava kao što su: otpornost na trošenje, povećanje tvrdoće, povećanje električne vodljivosti itd.

Većina nabrojenih postupaka daje metalne prevlake koje uz podlogu prianjaju običnom adhezijom. Nekim se metodama prevlačenja metalnih podloga ipak dobivaju prevlake koje čvršće prianjaju nego što odgovara adheziji jer nastaje među sloj legure osnovnog i pokrivnog metala tako da prevlake u neku ruku čine integralni dio obrađivanih predmeta [4]. Takav primjer je vruće pocinčavanje.

2.2.5.3.1. Galvanizacija

Galvanizacija ili elektroplatiniranje je najrašireniji postupak nanošenja metalnih prevlaka na metalne i nemetalne obratke elektrolizom ionskih otopina, tj. elektrolita. Pritom je obradak izložen elektrolitu katoda što znači da je spojen na negativan pol izvora struje (4 do 10 V), a kao anoda najčešće se čisti metal koji tvori metalnu prevlaku. Elektrolit ili kupelj sadržava metalne ione soli koja daje prevlaku koja daje prevlaku. Elektroliti pridošli na obradak reduciraju ione metala u elektrolitu tvoreći galvansku prevlaku [1].

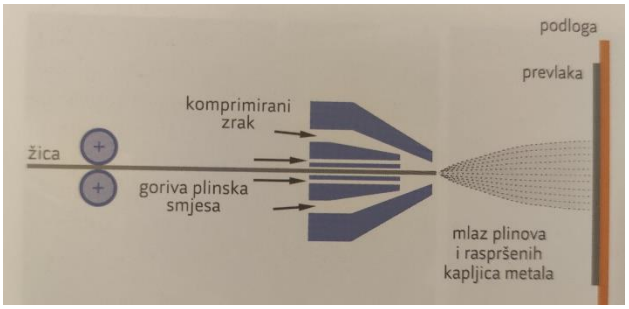


Slika 27. *Elektrokemijsko niklanje [1]*

Na ovaj način najčešće se nanose cink, nikal, krom, bakar, kositar, olovo, srebro itd..
Prednosti galvanizacije su ekonomičnost, mogućnost spajanja metala različitih mehaničkih svojstava, jednostavnost reguliranja procesa, dobro spajanje prevlaka s osnovnim materijalom, visoka čistoća prevlaka, niske temperature obrade i dr. Nedostaci su nejednolika debljina prevlake na profiliranim površinama, slaba mikroraspodjela, mehaničke napetosti [1].

2.2.5.3.2. Vruće prskanje

Vruće prskanje se često naziva i šopiranje po izumitelju Švicarcu M.U. Schoopu. Postupak se sastoji od štrcanja rastopljenog metala strujom zraka ili nekog drugog plina na podlogu. Kapljice rastaljenog metala se prilikom udara o površinu spljošte i ohlade te na taj način stvaraju prevlaku. Vrućim prskanjem se mogu nanositi praktično svi metali i legure (pa i neki nemetali) jer se površina ne grije previše (50-200°C), mada se najčešće koristi za prevlačenje crnih materijala.



Slika 28. *Shematski prikaz pištolja za vruće prskanje [1]*

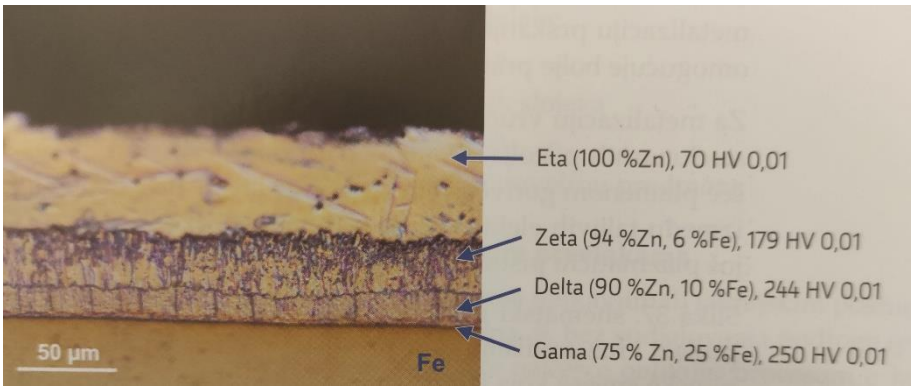
Ovaj postupak prevlačenja osim za zaštitu od korozije koristi se i za reparaturu istrošenih dijelova, dekorativne svrhe i dobivanja željenih svojstava površine (npr. otpornost na abraziju). Prednosti ovog postupka su mogućnost zaštite velikih predmeta i konstrukcija čak i na terenu, jednostavan način rada i relativno jednostavno reguliranje debljine prevlake, dok su nedostatci poroznost kod tanjih prevlaka, velik gubitak materijala pri prskanju i niska čvrstoća prianjanja prevlake za podlogu.

2.3. Vruće uranjanje

Nanošenje metalne prevlake na metalni predmet uranjanjem u talinu prevlake moguće je samo ukoliko su zadovoljena dva uvjeta, a to su :

- da osnovni metal ima mnogo više talište od pokrivnog
- i da se oba metala legiraju.

Na površini podloge u tijeku obrade nastaje legura na kojoj pri vađenju zaostaje film taline. On se hlađenjem skrućuje tako da se prevlaka sastoji od površinskog sloja prema sastavu istovjetnog talini i od međusloja legure u kojoj se udio osnovnog metala povećava s udaljenošću od površine prevučenog predmeta [3].



Slika 29. *Presjek pocinčane čelične podloge [1]*

Međusloj osigurava vrlo čvrsto prianjanje prevlake uz podlogu, ali je nastala legura obično krhka pa je u pravilu, poželjno da njezina debljina bude što manja [3].

Vrućim se uranjanjem najčešće nanose prevlake cinka (ali i kositra, olova, Pb-legura i aluminija) i to obično na ugljični čelik ili lijevano željezo.

Pošto je tema ovog rada vezana uz vruće pocinčavanje, kada se govori o vrućem uranjanju uglavnom se misli na vruće pocinčavanje.

Postupcima vrućeg pocinčavanja prevlače se konstrukcijski elementi kao što su stupovi, natkrivene konstrukcije (npr. stadiona, aerodroma i sl.), ograde isto tako i limene trake, žice, podloške, cijevi, sitna roba s navojem itd. u cilju zaštite od atmosferske korozije i od korozije u neutralnom tlu.

Prevlaka cinka može trajati u atmosferi koja nije jako agresivna i više od 50 godina, ali ako su u atmosferi plinoviti SO_2 i SO_3 ili Cl^- ioni te prevlake brzo podliježu koroziji [1]. Otpornost cinka prema koroziji prouzrokovana je produktima vlastite korozije bijelim ili bezbojnim slojevima (cinkov hidroksi karbonat). Nastali produkti još se nazivaju i bijelom hrđom. Cinkova prevlaka štiti osnovni materijal čak i kad je oštećena i to katodnom zaštitom.

Zaštita konstrukcije vrućim uranjanjem je postala široko primjenjiva i dostupna sa povećanjem broja pogona za vruće pocinčavanje i pristupačnom cijenom pocinčavanja u odnosu na zaštitu bojanjem. Zaštita bojanjem (pravilna) se sastoji uglavnom od pjeskarenja, dva sloja temeljnog premaza i dva sloja završnog premaza, što traje i zahtjeva odgovarajući prostor (da bi se osigurala odgovarajuća mikroklima) i transportna sredstva. Iz iskustva voditelja pogona oštećenje premaza počinje čim dizalice iznose konstrukciju iz pogona za bojanje i nastavlja se odlaganjem na skladište te daljnjim transportom na mjesto montaže. Popravljanje premaza nije jeftino i odnosi veliki broj radnih sati. To se nikad ne događa sa vruće pocinčanom konstrukcijom jer je prevlaka cinka mehanički puno otpornija od prevlaka koje dobijemo bojanjem i naravno puno trajnija. Trajnost vruće pocinčanog sloja u čistoj atmosferi može potrajati i do 50 godina i to bez održavanja.

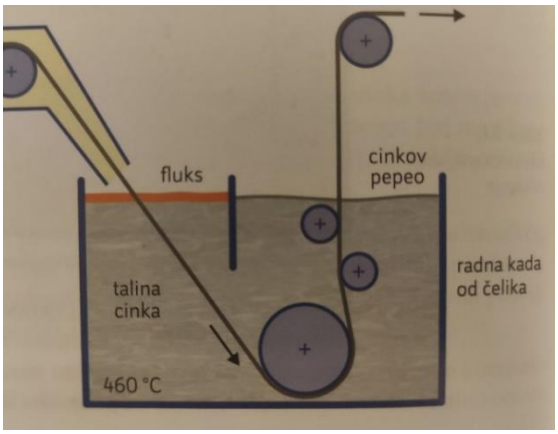
Priprema predmeta za vruće uranjanje redovito se izvodi uobičajenim metodama (odmašćivanjem i nagrizanjem uz ispiranje), nakon čega slijedi fluksiranje (obrada fluksom), tj. završna predobrada koja osigurava kvašenje metala talinom [3].Obzirom na način fluksiranja postupak vrućeg uranjanja se dijeli na mokri i suhi postupak vrućeg uranjanja.

Tablica 2. Usporedba troškova pocinčavanja i bojanja [9]

Vrsta proizvoda	Debljina stijenki (mm)	Specifična površina (m^2/t)	Troškovi pocinčavanja (€/t)	Troškovi pocinčavanja (€/m^2)	Troškovi bojanja (€/m^2)
Teške konstrukcije	17-25	13-15	205	16.5	14
Srednje konstrukcije	13-17	15-20	230	13.5	15
Lake konstrukcije	10-13	20-25	245	11	17
	8-10	25-30	280	10	18
Veoma lake konstrukcije	6.6-8	30-40	325	9.5	18.5
	5-6.5	40-50	420	9	19.5
	4-5	50-65	500	8	
	4	65	750	7.5	
Serijski artikli	3	cca. 100	250	11	

Izvor: Časopisi Feuerverzinken, l. 2005, Izdavačka kuća: Institut Feuerverzinken GmbH, Düsseldorf

Mokri postupak obuhvaća fluksiranje i vruće uranjanje u jednoj operaciji. Predmeti se nakon uobičajene predobrade kroz sloj fluksa uranjaju u talinu (slika 30.). Kod suhog postupka fluksiranje je zasebna operacija nakon koje se predmet suši.



Slika 30. *Vruće pocinčavanje čelične trake [1].*

3. PRAKTIČNI DIO

3.1. Postupak vrućeg pocinčavanja

3.1.1. Tehnološki postupak vrućeg pocinčavanja u poduzeću NFS CINK d.o.o. , Dugo Selo

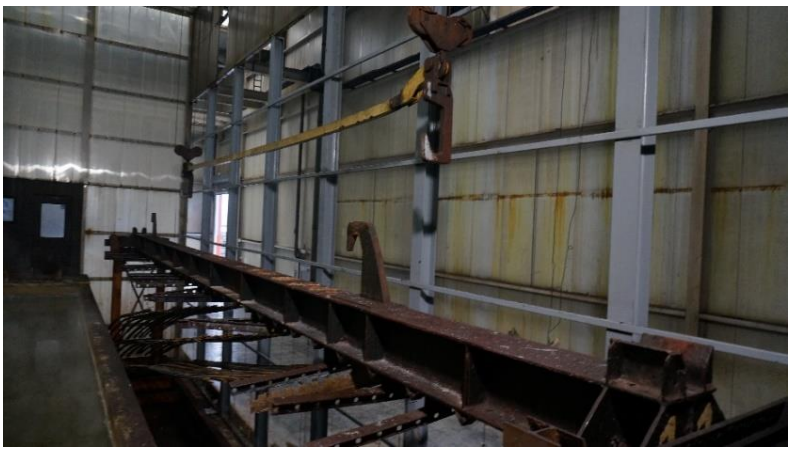
Pocinčavanje u poduzeću NFS Cink obavlja se kao suhi diskontinuirani postupak, dakle fluksiranje i nakon toga sušenje predmeta vrše se kao zasebne operacije prije uranjanja u kadu.

Većinu predmeta koji se pocinčavaju čine dijelovi građevinskih konstrukcija, proizvodi bravarskih radionica (npr. ograde), dijelovi podvozja auto prikolica i sl. Proizvodima se manipulira pomoću prikladno oblikovanih nosača na koje se predmeti vješaju na početku procesa. Vješanju predmeta se posvećuje posebna pažnja jer predmeti moraju biti ovješeni tako da njihov položaj omogućuje neometan ulazak i izlazak rastaljenog cinka odnosno zraka. Nepravilno vješanje dovodi do veće potrošnje cinka, nepotpunog korištenja kapaciteta kade, pogreški na površini predmeta (zbog dodirivanja) itd. Vješanje se vrši pomoću „paljene“ (savitljive) žice koja se nakon završetka pocinčavanja pravilno zbrinjava. Nosači sa predmetima se premještaju i odlažu kranom.

Sav otpad koji nastaje u procesu pred obrade odnosno proizvodnje predaje se na obradu poduzećima koja su ovlaštena za rad s takvim (štetnim) tvarima.

Slika 31. Vješanje predmeta[7]

Slika 32. Vješanje predmeta [7]



Slika 33. Kuke krana i nosač sa zakačenim predmetima prije odmašćivanja [7]

3.1.1.1. Predobrada

U slučaju NFS CINK-a predobrada za vruće pocinčavanje se sastoji od :

1. odmašćivanja
2. nagrizanja i ispiranja
3. fluksiranja i sušenja.

Cijeli proces predobrade vrši se u odvojenom pogonu u koji djelatnici ne ulaze (osim u slučaju kontroliranja i održavanja) zbog zaštite od štetnih plinova isparavanja. Svi postupci manipulacije vrše se kranom iz vanjskog prostora.

3.1.1.1.1. Odmašćivanje

Odmašćivanjem se s površine materijala uklanjaju čvrste i tekuće masne tvari mineralnog ili biološkog porijekla te njima srodna organska onečišćenja [3]. Masne tvari najčešće zaostaju u proizvodnji cijevi ili naknadnim obradama kao što su bušenje, tokarenje i sl. Postupak se provodi uranjanjem predmeta u kadu sa kiselim odmašćivačem na osnovu fosfatne kiseline i površinski aktivnih tvari. NFS CINK raspolaže se sa dvije kade za odmašćivanje u kojima se održava temperatura od 30˚C te redovito kontrolira i održava zadana koncentracija uz povremeno uklanjanje taloga. Glavna prednost ovog odmašćivača je u tome što nije potrebno ispiranje nakon odmašćivanja, a i temperatura pri kojoj se odvija operacija je relativno niska u odnosu na druga sredstva. Nakon odmašćivanja predmeti se drže iznad kade dok se ne ocijede.

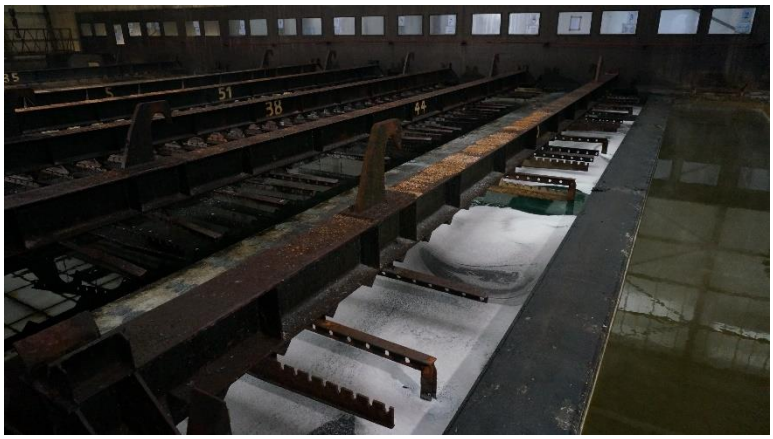
Slika 34. Kada za odmašćivanje[7]

3.1.1.1.2. Nagrizanje i ispiranje

Nagrizanjem ili dekapiranjem metala odstranjuju se produkti korozije s površine metala. Za nagrizanje ugljičnih i niskolegiranih čelika te lijevanog željeza uglavnom se koriste kiseline i to solnom (HCl) ili sumpornom (H_2SO_4). NFS CINK koristi solnu kiselinu koja se primjenjuje na nižoj temperaturi od sumporne. Kiselina se održava na 20^{o}C uz koncentraciju od 5 do 16 % i te vrijednosti se redovito kontroliraju. Obzirom na agresivnost kiselina koriste se polimerne kade.

Prilikom nagrizanja kiselina odstranjuje produkte korozije, ali i nagriza površinu metala. Da bi se nagrizanje površine metala održalo na prihvatljivoj razini otopini se dodaju inhibitori korozije koji usporavaju kemijsku reakciju između metala i kiseline, ali i nastajanje štetnih para. Osim za „klasično“ nagrizanje NFS CINK raspolaže i sa jednom kadom za skidanje cinka sa predmeta koji su loše pocinčani. Također se koristi kloridna kiselina uz dodatak odgovarajućeg inhibitora. Na slici

35. su prikazane kade za nagrizanje, a kada za skidanje cinka se može prepoznati po pjeni koje obično ima više nego na ostalim kadama.



Slika 35. Kade za nagrizanje i ispiranje [7]

Nakon nagrizanja nužno je ispiranje da bi se spriječilo onečišćavanje otopine za fluksiranje sa solnom kiselinom.

3.1.1.1.3. Fluksiranje i sušenje

Fluksiranje je završna predobrada prije prevlačenja koja osigurava:

- kvašenje osnovnog metala talinom cinka,
- sloj zaostalog fluksa na predmetu koji sprječava nastanak oksida za vrijeme daljnjeg rukovanja
- i stvaranje kvalitetnog intermetalnog spoja između čelika i cinka.

Za fluksiranje se koristi kloridni fluks čiji je osnovni sastojak cink-klorid i amonijev-klorid. Sastav otopine se

Slika 36. Pogon za predobradu sa vidljivim otvorima za ventilaciju [7]

Predmeti se nakon vađenja iz fluksa suše u komori za sušenje gdje se temperatura održava do najviše 130°C. Kao i toplinska energija za grijanje kada i toplina za sušenje se dobiva od kade za pocinčavanje.

Slika 37. Komora za sušenje [7]

3.1.1.2. Vruće pocinčavanje

Slika 38. Kada za pocinčavanje prije izvlačenja predmeta [6]

Kvaliteta, debljina i izgled dobivene prevlake ovim postupkom najviše ovisi o temperaturi taline cinka, trajanju obrade, brzini uranjanja i izvlačenja predmeta, sastavu taline i naravno kemijskom sastavu osnovnog materijala konstrukcije koju pocinčavamo (naročito se obraća pažnja na sadržaj

Slika 39. Blokovi Zn i legure Al i Zn za nadomještanje potrošene taline [7]

silicija). Temperatura rastaljenog cinka je 450°C (tj. oko 30°C više od tališta cinka). Preniska temperatura cinka u kadi uzrokovala bi predebelu prevlaku, dok previsoka predebeli sloj legure cinka i čelika koji je vrlo krhak. Talina cinka u kadi sadrži i neke druge elemente od kojih je najvažniji aluminij (0,005%), dok na dnu kade postoji sloj olova. Rastaljeno olovo ne utječe na kemijski sastav taline cinka, a osigurava da se nusprodukti postupaka tzv. tvrdi cink skuplja na površini olova odakle ga je lakše skupiti nego s dna kade. Tvrdi cink nastaje zbog otapanja čelika i spajanja sa cinkom, ovisno o intenzitetu rada uklanja se iz kade jednom tjedno do jednom u tri tjedna. Slika 38. prikazuje trenutak izvlačenja predmeta iz kade pri čemu radnici s površine uklone nečistoće da se ne bi zadržale na površini predmeta.

Slika 40. Košara za izvlačenje tvrdog cinka[7]

Zagrijavanje cinka vrši se u čeličnoj kadi plinom uz automatsku regulaciju temperature. Kada se mijenja svakih 8 godina, pri čemu proizvođač kade (W. Pilling Kesselfabrik GmbH & Co. KG) obavlja sve radove vezano za izmjenu (prepumpavanje rastaljenog cinka, demontaža stare i montaža nove kade te ponovno upumpavanje taline). Zastoj u proizvodnji traje 15 dana.

3.1.1.3. Naknadna obrada i kontrola

Hlađenje proizvoda provodi se kada se želi dobiti sjajniju površinu i ubrzati zaustavljanje reakcije čelika i cinka u cilju dobivanja tanjeg sloja legure. Ova se operacija nastoji izvoditi što rjeđe jer su moguće deformacije proizvoda koje ionako nastaju samim uranjanjem predmeta u kadu, a ubrzavanjem hlađenja se onda ta opasnost još povećava. Pasivizacija je postupak stvaranja zaštitnog sloja koji štiti površinu cinka od stvaranja tzv. „bijele hrđe“ u cilju očuvanja sjajne površine što duže. Zaštitni sloj se dobiva uranjanjem predmeta u otopinu za pasivizaciju, a sloj traje oko 6 tjedana. Ova operacija se izvodi isključivo na zahtjev kupca.

Nakon što se predmeti ohlade vrši se: vizualna kontrola, kontrola debljine prevlake cinka, skidanje predmeta sa nosača te po potrebi pakiranje. Prilikom skidanja i pakovanja ručnim alatima (turpijama) uklanjaju se oštri bridovi koji zaostaju nakon cijeđenja cinka.

Slika 41. Kade za hlađenje[7]

Tablica 3. *Debljina prevlake cinka (necentrifugirano) prema HRN EN ISO 1461 [8]*

Debljina stjenke	Minimalna prevlaka (lokalno)		Minimalna prevlaka (srednja vrijednost)	
	g/m²	µm	g/m²	µm
≥6 mm	505	70	610	85
≥3 mm <6 mm	395	55	505	70
≥1,5 mm < 3 mm	325	45	395	55
<1,5 mm	250	35	325	45
odljevci ≥6 mm	505	70	575	80
odljevci ≤ 6 mm	430	60	505	70

3.2. Analiza utjecaja pogrešaka pri konstruiranju čeličnih konstrukcija na postupak vrućeg pocinčavanja

Osim samog postupka vrućeg pocinčavanja na kvalitetu i izgled površine utječe još dosta čimbenika na koje konstruktor proizvoda, tehnolog i voditelj proizvodnje moraju obratiti pažnju. Prigovore na kvalitetu površine koji su posljedica greške konstruktora ili nepažnje i neznanja tehnologa odnosno voditelja proizvodnje pružatelj usluga pocinčavanja neće uvažiti.

3.2.1. Izbor materijala

Kemijski sastav čelične konstrukcije koja se vruće pocinčava je izuzetno važan. U praksi se prije svega misli na količinu silicija, ali i fosfora u čeliku. Prilikom vrućeg uranjanja nastojimo da se prevlaka cinka sastoji od (slika 29.), gledajući od osnovnog materijala, legure Zn i željeza u kojoj se prema površini udio Zn povećava i završnog sloja sastavljenog od čistog Zn. Legura Zn i željeza je potrebna jer pruža izuzetnu prionjivost prevlake, ali je krhka pa nastojimo da je njezina debljina mala. Ipak, ako se sloj legure cinka i željeza proteže sve do površine (bez sloja čistog cinka) dobiti ćemo prevlaku vrlo sličnih antikorozijskih svojstava i otporniju na abraziju. Takvu prevlaku se u pravilu nastoji izbjeći zbog već spomenute krhkosti , ali i nešto lošijih vizualnih svojstava površine (površina je tamnija i grublja).

Da bi se dobila uobičajena debljina, izgled i svojstva prevlake prilikom odabira čelika bira se čelik izvan tzv. Sandelin područja (0,03% do 0,13% Si), ali ispod 20% Si. Silicij (i fosfor) uzrokuju nastajanje debelih prevlaka u kojima se legura Zn i željeza proteže sve do površine jer povećavaju brzinu i vrijeme kemijske reakcije između Zn i željeza.

Slika 42. Mat izgled površine kao posljedica stvaranja legure Zn i željeza do površine[8]

Ako je postotak udjela silicija ispod „Sandelin“ područja (<0,03%) tada treba uzeti u obzir i udio fosfora prema formuli (4):

$$Si\%+2,5P\% \leq 0,09\% \quad (4)$$

Ostali legirni elementi imaju mali utjecaj na kvalitetu pocinčavanja, a preporučeni udjeli bi se trebali kretati unutar ovih granica: C≤0,25% , P≤0,05% , S≤0,05% , Cu≤0,5% i Mn≤0,5% [8]. Moguće koncentracije nekih elemenata lokalno mogu biti puno veće od deklariranih (prosječnih). Ukoliko je mjesto takve lokalne koncentracije blizu površine može utjecaj na prevlaku biti izražen.

Lijevano željezo na površini ima zaostali ljevački pijesak i razne druge nečistoće, te je prije pocinčavanja nužno provesti pjeskarenje. Sivi lijev se teško pocinčava zbog visokog udjela ugljika. Pri kemijskoj predobradi ugljik difundira na površinu i sprječava prianjanje cinka.

Kombinacija konstrukcijskih elemenata različitih debljina stjenki otežava dobivanje standardom propisane prevlake uz uvijek prisutnu vizualnu neujednačenost. Katkada se dogodi da uslijed potrebe za dobivanjem minimalne debljine prevlake na pojedinom dijelu ovakve konstrukcije dođe do ljuštenja prevlake na drugom dijelu iste konstrukcije (slika 43).

Slika 43. Ljuštenje prevlake na dijelu konstrukcije zbog prevelike debljine prevlake[8]

Pri izboru materijala i konstruiranju sklopa treba izbjegavati:

- ugradnju konstrukcijskih elemenata različitog kemijskog sastava u jedinstven sklop
- ugradnju konstrukcijskih elemenata različitog stupnja korodiranosti jer veći stupanj korodiranosti zahtijeva dulje vrijeme dekapiranja
- kombinaciju vučenog, kovanog i lijevanog čelika
- materijale različite površinske hrapavosti.

Kad je nemoguće izbjeći opisane primjere površine treba pjeskariti prije cinčanja. Abrazivna priprema povećava dodirnu površinu osnovnog materijala i prevlake, te ujednačuje debljinu i povećava prionjivost prevlake [8].

3.2.2. Čistoća površine

Greške koje nastaju kao posljedica ostataka boje, katrana, zavarivačke troske i sprejeva, debelih slojeva masti i okujina potrebno je prevenirati u pogonu za proizvodnju konstrukcije. Naneseni materijali se ne mogu skinuti procesom kemijske predobrade pa na takvim površinama ne dolazi do stvaranja prevlake zadovoljavajuće kvalitete.

Boje i lakove treba pjeskariti ili skinuti odgovarajućim četkama, dok je zavarivačku trosku i sprejeve najbolje opjeskariti. Katran, masti i ulja mogu se ukloniti organskim otapalima osim ako se predmet pjeskari nije potrebno jer proces pjeskarenja skine takve naslage. Pri čestoj upotrebi masti i ulja treba odabrati takva sredstva koja se mogu ukloniti (otopiti) u procesu predobrade vrućeg pocinčavanja.

Slika 44. Loša kvaliteta prevlake uzrokovana sprejom za zavarivanje[8]

Slika 45. Nedostaci na prevlaci uzrokovani ostacima boje[8]

3.2.3. Rastavljivi i nerastavljivi spojevi

Najčešći nedostaci prilikom proizvodnje su nedostaci vezani uz zavare. Mjesta zavara moraju biti neporozna i bez završnih kratera. Slika 46. prikazuje najčešće greške na zavarima koje se nažalost i dalje redovito pojavljuju na predmetima nakon pocinčavanja. Zavari u prikazanim slučajevima nisu dobro završeni. Zbog toga su nastale rupe i krateri iz kojih „curi“ hrđa kada se takvo mjesto izloži padalinama odnosno vlazi. Na navedenim mjestima zaostaje kiselina prilikom predobrade koja se tijekom sušenja ispari pa zaostaju soli kiseline. Obzirom da te rupe ne budu zatvorene cinkom u dodiru s vlagom već i na skladištu pocinčavaonice dolazi do pojave ovakvog curenja iz zavara.

Slika 46. Loše izvedeni zavari[7]

Pri upotrebi obloženih elektroda obavezno je do kraja skinuti šljaku koja štiti zavar. Zaostaci šljake sprečavaju pocinčavanje površine ispod šljake (slika 47) jer se ona ne može skinuti predobradom. Ovakve zavare je najbolje opjeskariti, ako je to moguće.

Slika 47. Utjecaj ostataka šljake na pocinčavanje [8]

Pokretne dijelove konstrukcije kao i rastavljive spojeve potrebno je uvijek pocinčavati odvojeno predviđajući potrebne tolerancije za debljinu sloja cinkove prevlake (slika 48).

Ukoliko ne želimo neke dijelove prekriti cinkom (npr. navoje) potrebno ih je prekriti kiselootpornom bojom ili silikonskom masom.

Slika 48. Pokretni dijelovi se ne mogu pocinčavati zajedno [8]

3.2.4. Toplinske deformacije

Obzirom da je temperatura rastaljenog cinka cca. 450°C prilikom uranjanja konstrukcije dolazi do otpuštanja zaostalih naprezanja elemenata konstrukcije. To može dovesti do ozbiljnih deformacija ako je konstrukcija sastavljena (zavarena) od elemenata u kojima postoje značajna zaostala naprezanja.

Pojava deformacija (slika 49. i 50.) može biti uzrokovana nejednolikom brzinom zagrijavanja i hlađenja dijelova konstrukcije koja se pocinčava. Prilikom uranjanja u kadu konstrukcija se polako uranja što uzrokuje lokalno produljenje, a ta razlika u dimenzijama može uzrokovati lomove. Nakon završetka procesa u kadi i izvlačenja konstrukcije iz taline dolazi do hlađenja iste gdje se dijelovi konstrukcije koji imaju tanju stjenku hlade brže. Obzirom da dijelovi sa debljom stjenkom

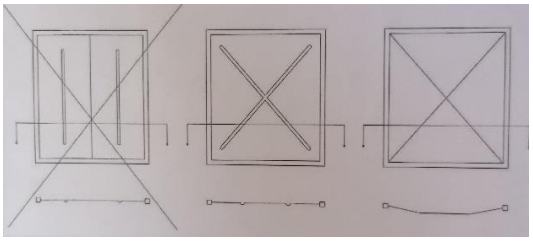
zadržavaju produljenje dijelovi koji su se već ohladili (tanka stjenka) budu plastično deformirani i oni svoj oblik (produljenje) zadržavaju i nakon što se cijela konstrukcija ohladi.

Slika 49. Toplinske deformacije lima [8]

Slika 50. Toplinske deformacije profila zbog asimetričnosti [8]

Toplinske deformacije se mogu umanjiti:

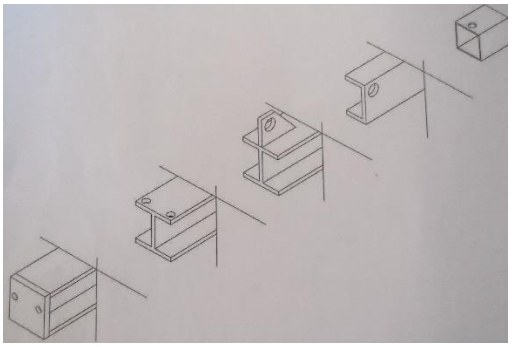
- ugradnjom elemenata ujednačene debljine stijenke
- odvojenim cinčanjem i naknadnim vijčanim spajanjem dijelova različite debljine stjenke
- uklanjanjem unutarnjih naprezanja
- pravilnim slijedom zavarivanja i pravilnim dimenzioniranjem zavara
- simetričnim dizajnom sklopa
- uvođenjem sustava ojačanja
- omogućavanjem nesmetanog toplinskog produljenja



Slika 51. Smanjivanje toplinskih deformacija utiskivanjem križnih oblika ili savijanjem lima[8]

3.2.5. Prilagodba elemenata za pravilno vješanje i označavanje elemenata

Na svakom elementu predviđenom za pocinčavanje potrebno je predvidjeti otvore za vješanje elementa. Ovisno o radnoj dubini kade u pocinčavaonici (u pogonu NFS CINK d.o.o. je ta dubina 2500 mm) otvor treba predvidjeti na jednom kraju (ako je dužina predmeta manja ili jednaka radnoj dubini kade) ili na oba kraja (ako je ta dužina veća od dubine). Ukoliko je element koji se pocinčava težak i dug vješanje na krajevima će izazvati deformaciju (savijanje), pa se zato otvori za vješanje planiraju u dogovoru sa pocinčavateljem. Najčešće se za vješanje koriste otvori koji su na konstrukciji predviđeni za vijčano spajanje (ako postoje), isto tako na elementima se ne moraju predvidjeti posebni prodori ako konstrukcija svojim oblikom omogućuje vezanje žicom u svrhu ovješavanja.



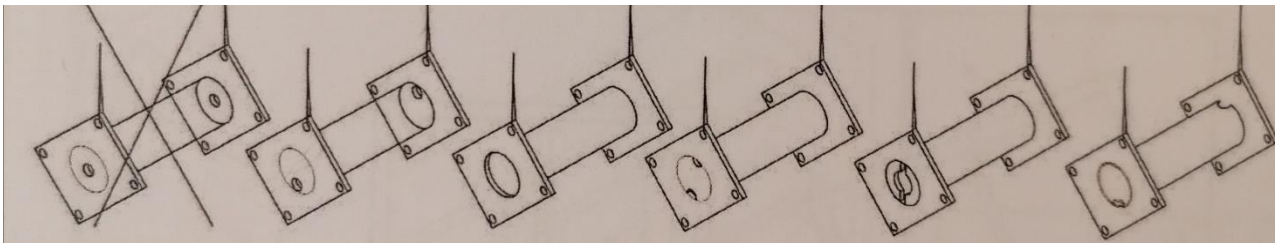
Slika 52. Planiranje otvora za vješanje predmeta[8]

Prilikom proizvodnje elemenata konstrukcije za velike objekte (npr. hale, krovišta aerodroma, velikih dvorana i sl.) svaki element mora biti vidljivo označen zbog raspoznavanja bilo na skladištu pogona bilo na gradilištu prilikom montaže. Označavanje elemenata moguće je jedino utiskivanjem oznaka ili vezanjem pločica na koje su utisnute oznake, nikako bojama ili kredama. Oznake moraju biti dobro utisnute da bi se prepoznale nakon što ih pokrije sloj cinka (slika 53).

Slika 53. Izgled dobro utisnutih oznaka nakon pocinčavanja[8]

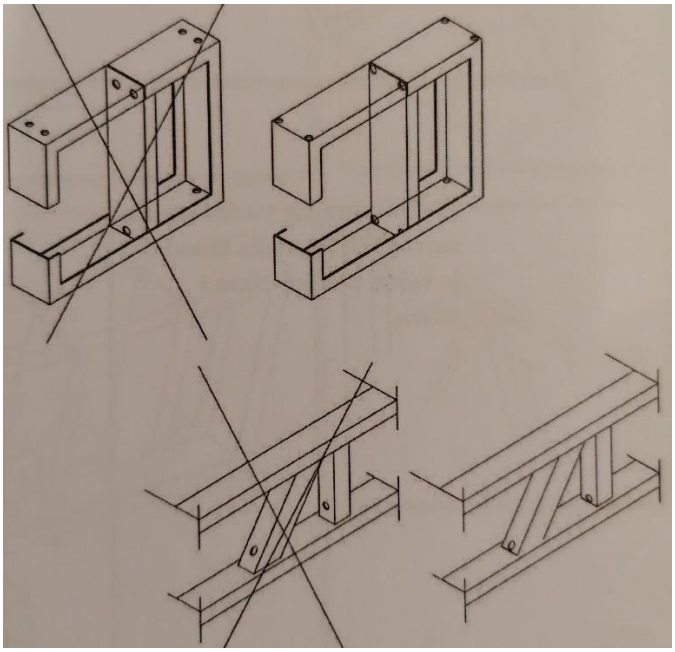
3.2.6. Oblikovanje konstrukcijskih elemenata za odzračivanje i ocjeđivanje prilikom vrućeg pocinčavanja

Proizvedeni konstrukcijski elementi mogu se pocinčavati samo sa vanjske strane (jednostrano pocinčavanje) ili s unutarnje i vanjske strane (obostrano pocinčavanje)). Da bi se pravilno izvršilo (obostrano) pocinčavanje potrebno je osigurati izlaz zraka iz unutrašnjosti elementa odnosno neometan ulaz i poslije cijeđenje cinka iz unutrašnjosti konstrukcije (slika 54). U slučaju zaostajanja zraka u konstrukciji prilikom uranjanja cink ne bi na tom mjestu došao u dodir s površinom i ona bi ostala ne pocinčana.



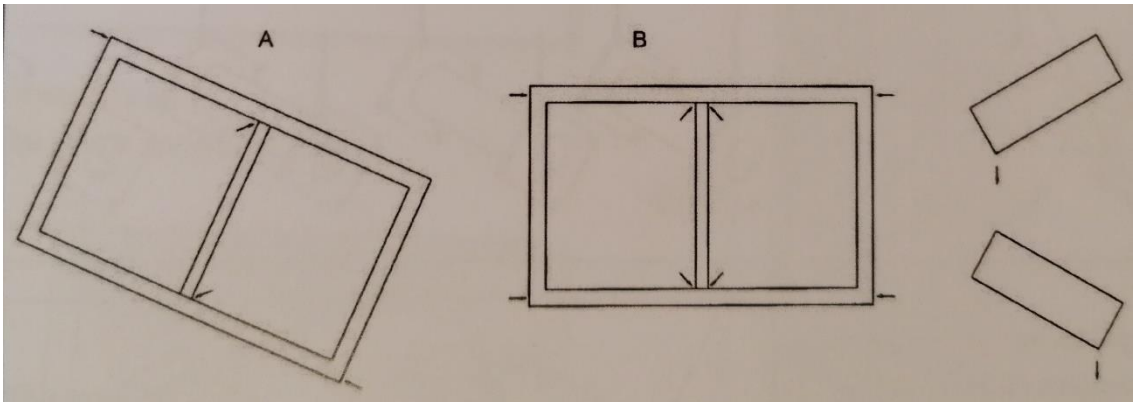
Slika 54. Primjeri prodora za cijeđenje cinka[8]

Isto tako cink ne smije zaostajati po uglovima konstrukcije što će se događati ukoliko nisu dobro predviđeni otvori za cijeđenje. Jako debele naslage cinka su jako sklone pucanju, a mogu dovesti u pitanje funkcionalnost elementa (na primjer naslage na mjestu naknadnog vijčanog spajanja dva elementa). Prodori za cijeđenje i izlaz zraka trebaju biti u krajnjim gornjim i krajnjim donjim točkama neposredno uz bridove i zavare (slika 55).



Slika 55. Smještaj prodora u "krajnjim" točkama [8]

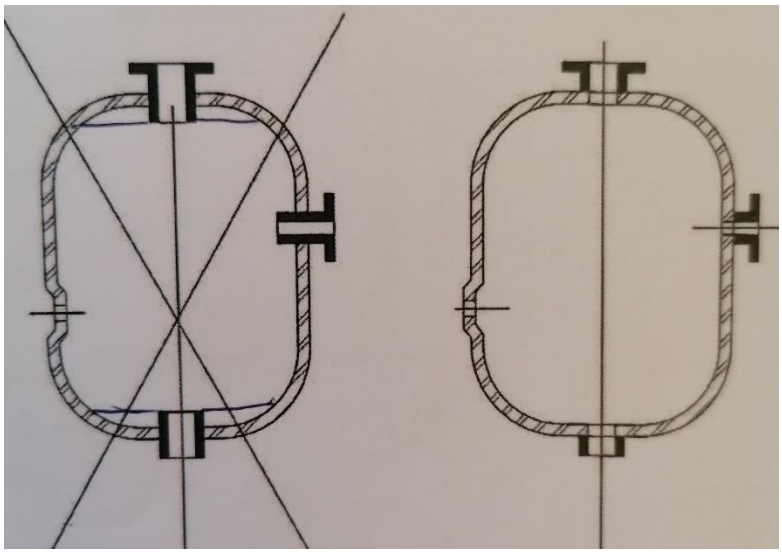
Ako želimo na konstrukciji što manji broj prodora onda trebamo unaprijed pretpostaviti način potapanja konstrukcije. Obzirom da predmet pocinčavanja uvijek mora biti nagnut na jednu stranu zbog cijeđenja cinka, prema tome treba predvidjeti prodore (slika 56).



Slika 56. Manji broj prodora omogućuje nagib samo na jednu stranu [8]

Ovakvo planiranje konstrukcije iziskuje posebnu pažnju kako prilikom oblikovanja konstrukcije tako i u pogonu prilikom izrade odnosno zavarivanja. Bravar koji ovakvu konstrukciju „slaže“ mora vrlo pažljivo paziti kako okreće pojedine elemente sklopa, a to u praksi nije baš uvijek tako. Ukoliko broj prodora može biti veći (slika 56) tada je montaža u pogonu mnogo jednostavnija (bravar ne mora paziti kako okreće koji element jer su strane simetrične), a konstrukcija se prilikom pocinčavanja može nagnuti na bilo na lijevu bilo na desnu stranu.

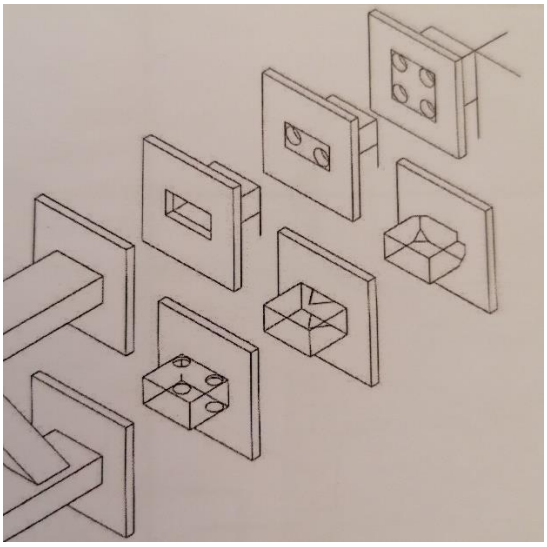
Prilikom obostranog pocinčavanja zatvorenih predmeta vrijedi isto pravilo, uz napomenu da je ulaze odnosno izlaze u unutrašnji dio predmeta potrebno izraditi u ravnini sa unutrašnjom stjenkom da bi se spriječilo zaostajanje zraka i cinka (slika 57).



Slika 57. Prodor na zatvorenim predmetima kod obostranog pocinčavanja [8]

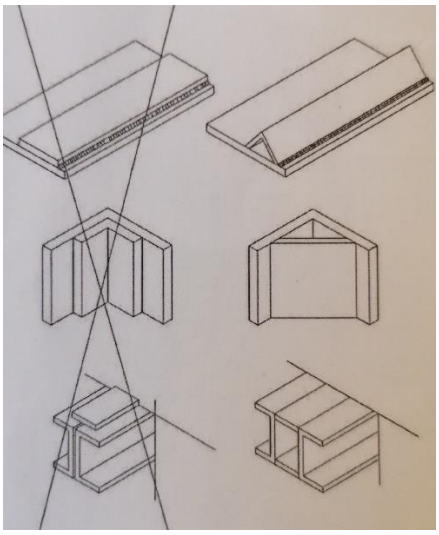
Slika 58. Primjeri pravilno izvedenih prodora na "stopi" rasvjetnog stupa [7]

Slika 59. Primjer otvora koji su trebali biti probijeni bliže otvoru (ali to neće utjecati na funkcionalnost elemenata (ali to neće utjecati na funkcionalnost elementa) [7]



Slika 60. Primjeri prodora kod cijevnih konstrukcija (u predjelu prirubnica) [8]

Prilikom oblikovanja konstrukcija treba izbjegavati plohe koje se dodiruju ili su malo razmaknute (slika 61). Razlog tome je viskoznost cinka koja sprječava talinu da ispuni takve uske otvore, dok u isto vrijeme zaostaju soli kiseline. Kada nije moguće izbjeći plohe koje se dodiruju zavarom ih treba potpuno zatvoriti.



Slika 61. Izbjegavanje uskih razmaka i ploha u dodiru [8]

Slika 62. Posljedica zaostajanja kiseline u uskim prostorima [8]

Ako nije moguće izbjeći plohe u dodiru, mora ih se zavarom posve zatvoriti. Kod zavarenih ploha većih od 70 cm^2 postoji mogućnost od eksplozije, pa treba napraviti prodor kroz jednu ili obje stijenke [8].

4. ZAKLJUČAK

Danas se u proizvodnji čeličnih konstrukcija kao što su krovovi zračnih luka, graničnih prijelaza, različitih nadstrešnica, rasvjetnih stupova, antenskih stupova pa do bravarskih proizvoda kao što su ograde i sl. sve češće za zaštitu od korozije koristi vruće pocinčavanje. Ova metoda antikorozivne zaštite je kroz posljednjih tridesetak godina postala cjenovno pristupačna do te mjere da se izjednačila sa cijenom zaštite bojanjem. To naročito dolazi do izražaja kod rešetkastih konstrukcija za koje se traže niski troškovi održavanja kao što su npr. samostojeći rešetkasti stupovi za odašiljače/antene telefonskih operatera. Takvi stupovi u slučaju zaštite bojanjem zahtijevaju kvalitetne (skupe) boje koje se trebaju nanositi „ručno“ jer se kod upotrebe šprica gubi velika količina boje. Premaz bojom nakon montaže treba popravljati, a to sve poskupljuje proizvodnju. Postupak pocinčavanja je osim vješanja i skidanja proizvoda automatiziran, dok se broj pocinčavaonica osjetno povećao.

Nedostaci koji se pojavljuju na proizvodima koji su vruće pocinčani uglavnom se pojavljuju sporadično i rijetko, ako se govori o konstrukcijama koje se konstruiraju i proizvode u iole većim poduzećima koja imaju iskustva u proizvodnji i montaži ovakvih proizvoda. Problemi se češće pojavljuju kod manjih proizvođača koji nemaju iskustva s ovakvom vrstom antikorozivne zaštite. Ovakav način zaštite ipak traži veću prilagodbu proizvoda i uvažavanje toplinskih naprezanja koja nastaju prilikom vrućeg pocinčavanja za razliku od uobičajenih metoda bojanja.

Najučestaliji nedostaci koji se pojavljuju na vruće pocinčanim konstrukcijama su oni vezani uz zavare i najčešće se očituju kao curenje hrđe iz zavara. To je uglavnom vezano uz pogrešnu izvedbu zavara, uz pogrešan odabir metode zavarivanja i na kraju loše čišćenje zavara nakon zavarivanja.

Unatoč svim gore spomenutim izazovima ova metoda će se sigurno i dalje sve više primjenjivati jer pruža izuzetan odnos trajnosti antikorozivne zaštite (uz odlična mehanička svojstva) i troškova bilo proizvodnje bilo naknadnog održavanja proizvoda.

5. LITERATURA

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

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

[3] Esih I., Dugi Z. :Tehnologija zaštite od korozije II, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1992.

[4] Esih I. : Osnove površinske zaštite, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2010.

[5] Tehnični sistemi d.o.o., https://pjeskarenje.hr/proizvodi/pjeskarenje_ciscenje/pjeskare/strojevi_za_tlacno_pjeskarenje/stroj_za_pjeskarenje_tesi_profi_line/1458/tesi_executor_2000_p/ (pristupljeno 13.12.2020.)

[6] Dalekovod d.d. , http://www.dalekovod-proizvodnja.com/cincanje.aspx (pristupljeno 13.12.2020.)

[7] Vlastita arhiva fotografija.

[8] Dalekovod d.d., Vruće pocinčavanje-tehničke preporuke, Zagreb, 2006.

[9] http://www.metalcinkara.co.rs/sr/cinkovanje/toplo-cinkovanje-ili-bojenje (pristupljeno 3.4. 2021.)