

# ZAŠTITA ČELIKA U OTOPINAMA KISELINA PRIMJENOM PREMAZA NA BAZI KITOZANA

---

**Blažan, Tomo**

**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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:128:037538>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-17**



**VELEUČILIŠTE U KARLOVCU**  
Karlovac University of Applied Sciences

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Karlovac University of Applied  
Sciences - Institutional Repository](#)



zir.nsk.hr



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

VELEUČILIŠTE U KARLOVCU

STROJARSKI ODJEL

SPECIJALISTIČKI DIPLOMSKI STRUČNI STUDIJ STROJARSTVA

TOMO BLAŽAN

**ZAŠTITA ČELIKA U OTOPINAMA KISELINA  
PRIMJENOM PREMAZA NA BAZI  
KITOZANA**

DIPLOMSKI RAD

KARLOVAC, 2021. godina.



VELEUČILIŠTE U KARLOVCU

STROJARSKI ODJEL

SPECIJALISTIČKI DIPLOMSKI STRUČNI STUDIJ STROJARSTVA

TOMO BLAŽAN

**ZAŠTITA ČELIKA U OTOPINAMA KISELINA  
PRIMJENOM PREMAZA NA BAZI  
KITOZANA**

DIPLOMSKI RAD

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

KARLOVAC, 2021. godina.



VELEUČILIŠTE U KARLOVCU  
Karlovac University of Applied Sciences

Klasa:  
602-11/\_\_\_-  
01/\_\_\_

Ur.broj:

Datum:

## ZADATAK ZAVRŠNOG / DIPLOMSKOG RADA

Ime i prezime	Tomo Blažan		
OIB / JMBG	15420495924		
Adresa			
Tel. / Mob./e-mail			tomo.blazan@gmail.com
Matični broj studenta	0123418007		
JMBAG			
Studij (staviti znak X ispred odgovarajućeg studija)	preddiplomski	X specijalistički diplomski	
Naziv studija	Specijalistički diplomski stručni studij STROJARSTVA		
Godina upisa	2018/19		
Datum podnošenja molbe	09.06. 2021.		
Vlastoručni potpis studenta/studentice			

Naslov teme na hrvatskom: **Zaštita čelika u otopinama kiselina primjenom premaza na bazi kitozana**

Naslov teme na engleskom: **Protection of steels in acid solutions by applying chitosan-based coatings**

Opis zadatka:

Ispitati će se potencijalno inhibicijsko djelovanje premaza na bazi kitozana na koroziju čelika u otopinama jakih anorganskih kiselina. U premaze će se također dodavati i eukaliptol kao dodatni inhibitor, te  $TiO_2$ . Nakon pripreme premaza i određivanja njihovih fizikalno-kemijskih svojstava, premazi će se nanositi na uzorke čelika uranjanjem, te će se sušiti na zraku. Uzorci čelika s premazima biti će izloženi otopinama jakih anorganskih kiselina, nakon čega će se odrediti brzina korozije, stupanj djelotvornosti i zaštita površine gravimetrijski. Površine uzoraka čelika ispitati će se optičkim mikroskopom, dok će se sadržaj željeza u otopinama odrediti spektrofotometrijski.

Mentor:

Predsjednik Ispitnog povjerenstva:

## IZJAVA O AUTENTIČNOSTI ZAVRŠNOG RADA

Ja, Tomo Blažan, ovime izjavljujem da je moj završni rad pod naslovom **Zaštita čelika u otopinama kiselina primjenom premaza na bazi kitozana** rezultat vlastitog rada i istraživanja te se oslanja se 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, 02.09. 2021.

Tomo Blažan

---

## Zahvale

Zahvaljujem se svojoj mentorici dr.sc. Jasni Halambek na pomoći, savjetima te poticaju tijekom pisanja ovog rada.

Zahvaljujem se svojim roditeljima na bezuvjetnoj potpori tijekom studiranja, bratu, rodbini i prijateljima koji su me gurali naprijed tijekom školovanja i davali mi podršku i ispunjavali pozitivnom energijom.

## SAŽETAK

Diplomski rad sastoji se od teorijskog i eksperimentalnog dijela.

U teorijskom dijelu je definiran pojam korozije, opisani pojavni oblici korozije, te metode zaštite od korozije. Detaljno su opisani zaštitni organski premazi i njihove komponente, kao i vodorazrjedivi premazi. Na kraju teorijskog dijela spomenuta je upotreba kitozana kao aktivne komponente u premazima.

U eksperimentalnom dijelu provedena su ispitivanja korozijskog ponašanja na brušenim i poliranim uzorcima čelika Č.4230 u 5% otopini solne kiseline. Ispitivanja na koroziju su izvršena s četiri vrste premaza: otopinom kitozana, otopinom kitozana s eukaliptolom kao inhibitorom korozije, otopinom kitozana uz dodatak 5% praha  $\text{TiO}_2$ , te otopinom kitozana uz dodatak 5%  $\text{TiO}_2$  i 100  $\mu\text{L}$  eukaliptola na 100 mL pripremljene otopine. Premazi na bazi kitozana uz dodatak eukaliptola pokazali su zaštitno djelovanje, no njihovo zaštitno djelovanje zapravo kratkotrajno, pa bi se ovaj način zaštite mogao primjeniti samo kao privremena zaštita čelika.

**Ključne riječi:** eukaliptol, inhibitori korozije, kitozan, korozija, metode zaštite od korozije.



## SUMMARY

This thesis consists of a theoretical and an experimental part.

The theoretical part defines the concept of corrosion, describes the manifestations of corrosion, and methods of corrosion protection. Protective organic coatings and their components, as well as water-soluble coatings, are described in detail. At the end of the theoretical part, the use of chitosan as an active component in coatings is mentioned.

In the experimental part, corrosion behavior tests were performed on ground and polished samples of Č.4230 steel in 5% hydrochloric acid solution. Corrosion tests were performed with four types of coatings: chitosan solution, chitosan solution with eucalyptol as a corrosion inhibitor, chitosan solution with 5% TiO<sub>2</sub> powder, and chitosan solution with 5% TiO<sub>2</sub> and 100 μL eucalyptol per 100 mL of prepared solution. Chitosan-based coatings with the addition of eucalyptol have shown a protective effect, but their protective effect is actually short-lived, so this method of protection could only be applied as a temporary protection of steel.

**Key words:** chitosan, corrosion, corrosion inhibitors, corrosion protection methods, eucalyptol.

## Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORETSKE OSNOVE .....	2
2.1. Korozija.....	2
2.1.1. Vrste korozije prema mehanizmu djelovanja.....	2
a) <i>Kemijska korozija</i> .....	2
b) <i>Elektrokemijska korozija</i> .....	3
2.1.2. Geometrijska klasifikacija korozije.....	4
2.1.2.1. Jednolika (opća) korozija .....	5
2.1.2.2. Pjegasta korozija.....	5
2.1.2.3. Jamičasta(pitting) korozija.....	6
2.1.2.4. Interkristalna korozija .....	6
2.1.2.5. Transkristalna korozija .....	7
2.2. Metode zaštite strojarskih konstrukcija od korozije .....	8
2.2.1. Elektrokemijske metode zaštite.....	8
2.2.1.1. Katodna elektrokemijska zaštita:.....	9
2.2.1.2. Anodna elektrokemijska zaštita:.....	11
2.2.2. Primjena korozijski postojanih materijala.....	11
2.2.3. Zaštita od korozije obradom korozivne sredine .....	13
2.2.4. Zaštita prevlakama .....	14
2.2.4.1. Zaštita metalnim prevlakama .....	14
2.2.4.2. Zaštita nemetalnim anorganskim prevlakama.....	15
2.2.4.3. Zaštita organskim prevlakama .....	15
2.3. Zaštita inhibitorima korozije .....	16
2.3.1. Anodni inhibitori.....	16
2.3.2. Katodni inhibitori.....	17
2.3.3. Mješoviti inhibitori.....	17

2.3.4.	Hlapivi inhibitori .....	17
2.3.5.	Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije .....	18
2.4.	Komponente zaštitnih organskih premaza .....	19
2.4.1.	Vezivna sredstva .....	19
2.4.1.1.	Fizikalno sušenje .....	20
2.4.1.2.	Kemijsko sušenje .....	21
2.4.2.	Otapala.....	23
2.4.3.	Pigmenti .....	24
2.4.3.1.	Anorganski pigmenti .....	25
2.4.3.2.	Organski pigmenti .....	25
2.4.4.	Punila .....	26
2.4.5.	Aditivi.....	26
2.5.	Priprema površine za nanošenje premaza .....	27
2.5.1.	Odmašćivanje površine.....	27
2.5.1.2.	Odmašćivanje mlazom vodene pare .....	27
2.5.2.	Mehaničko čišćenje površine .....	28
2.5.2.2.	Strojno mehaničko čišćenje .....	28
2.5.2.3.	Hidrodinamičko čišćenje .....	28
2.5.2.4.	Čišćenje mlazom abraziva .....	29
2.5.3.	Nanošenje premaza .....	30
2.6.	Vodorazrijedivi premazi.....	32
2.6.1.	Vrste vodorazrijedivih premaza.....	34
2.6.1.1.	Vodene otopine.....	34
2.6.1.2.	Vodene disperzije .....	35
2.6.1.3.	Vodene emulzije .....	36
2.7.	Kitozan.....	36
3.	EKSPERIMENTALNI DIO .....	38

3.1. Cilj rada .....	38
3.2. Materijali .....	38
2.5.2. 3.2.1. Uzorci čelika .....	38
2.5.3. 3.2.2. Priprema premaza na bazi kitozana i TiO <sub>2</sub> .....	39
2.5.4. 3.2.3. Otopine kiselina .....	39
3.3. Metode rada .....	40
2.5.5. 3.3.1. Nanošenje premaza .....	40
2.5.6. 3.3.2. Određivanje debljine premaza .....	40
2.5.7. 3.3.3. Gravimetrijsko određivanje brzine korozije .....	40
2.5.8. 3.3.4. Određivanje sadržaja željeza u otopinama spektrofotometrijski ..	41
2.5.9. 3.3.5. Snimanje površina uzoraka čelika metalografskim mikroskopom	43
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	44
4.1. Nanošenje premaza .....	44
4.2. Izračunate vrijednosti debljine premaza .....	45
4.3. Gravimetrijska određivanja .....	46
4.3.1. Određivanje brzine korozije u otopini 5% HCl .....	47
4.4. Određivanje sadržaja željeza u otopinama .....	49
4.5. Površine uzoraka snimljene optičkim metalografskim mikroskopom .....	51
5. ZAKLJUČCI .....	57
6. LITERATURA .....	58

Popis slika:

Slika 1: Korozija na armaturnim šipkama [2].....	2
Slika 2: Elektrokemijska korozija [3] .....	3
Slika 3: Katodni i anodni proces [3] .....	4
Slika 4: Jednolika korozija: (a) Ravnomjerna, (b) Lokalno različita; 1-metal, 2-sloj produkata korozije [6] .....	5
Slika 5: Pjegasta korozija, A-površina materijala prije korozije, B-površina metala nakon korozije [6] .....	6
Slika 6: Jamičasta korozija, A-površina metala prije korozije, B-površina metala nakon korozije, M-materijal, h-prosječna dubina prodiranja korozije, hmax- maksimalna dubina prodiranja korozije [7].....	6
Slika 7: Interkristalna korozija, P-granice zrna ispunjene korozijskim produktima [8] .	6
Slika 8: Transkristalna korozija [11] .....	7
Slika 9: Katodna i anodna zaštita [12] .....	8
Slika 10: Katodna zaštita [15] .....	9
Slika 11: Katodna zaštita cjevovoda u tlu s vanjskim izvorom struje [16] .....	10
Slika 12: Galvanizacija karoserije (prekrivanje tankim slojem cinka) [19] .....	14
Slika 13: Postupak emajliranja kade od lijevanog željeza [20].....	15
Slika 14: Princip i primjer nanošenja polimerne prevlake propuhivanjem [21] .....	16
Slika 15: Podjela premaza prema načinu sušenja [13] .....	20
Slika 16: Formiranje filma u bojama na bazi otapala [13] .....	20
Slika 17: Stvaranje filma na površini pri oksidacijskom sušenju [13] .....	21
Slika 18: Stvaranje filma pri kemijskom otvrdnjavanju [13] .....	22
Slika 19: Pigmenti [23].....	24
Slika 20: Čišćenje površine mlazom vode [26] .....	29
Slika 21: Strojni dio prije i poslije pjeskarenja [28] .....	30
Slika 22: Globalna upotreba vodorazrijedivih premaza u pojedinim djelatnostima [30] .....	33
Slika 23: Kemijska struktura kitozana [37] .....	37
Slika 24: Postupak deacetilacije [38] .....	37
Slika 25: Nanošenje premaza na površinu uzoraka čelika.....	40
Slika 26: Prijenosni spektrofotometar Hach Lange .....	42
Slika 27: Pripremljene otopine za određivanje sadržaja željeza spektrofotometrijski	42

Slika 28: Uzorci čelika prije (sp1-polirani) i nakon nanošenja i sušenja premaza 1 (1a), premaza 2 (2a), premaza 3 (3a) i premaza 4 (4a).....	44
Slika 29: Uzorci čelika prije (sp2-brušeni) i nakon nanošenja i sušenja premaza 1 (1b), premaza 2 (2b), premaza 3 (3b) i premaza 4 (4b).....	44
Slika 30: Brzine korozije uzoraka čelika u 5% otopini solne kiseline pri 25°C .....	47
Slika 31: Uzorci poliranog čelika nakon 2h djelovanja 5% otopine HCl .....	48
Slika 32: Uzorci brušenog čelika nakon 2h djelovanja 5% otopine HCl .....	48
Slika 33: Baždarni dijagram za određivanje sadržaja Fe <sup>3+</sup> u uzorcima kiselina .....	49
Slika 34: Sadržaj Fe <sup>3+</sup> u otopinama kiselina nakon izlaganja uzoraka čelika u vremenu od 2h na 25 °C.....	50
Slika 35: Površine poliranog čelika snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije i nakon izlaganja djelovanju 5% otopine u HCl u trajanju od 2 h na 25 °C.....	51
Slika 36: Površine brušenog čelika snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije i nakon izlaganja djelovanju 5% otopine HCl u trajanju od 2 h na 25 °C.....	51
Slika 37: Površine poliranog čelika s Premazom 1 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije i nakon izlaganja djelovanju 5% otopine HCl u trajanju od 2 h na 25 °C .....	52
Slika 38: Površine poliranog čelika s Premazom 2 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije i nakon izlaganja djelovanju 5% otopine HCl u trajanju od 2 h na 25 °C .....	52
Slika 39: Površine poliranog čelika s Premazom 3 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije i nakon izlaganja djelovanju 5% otopine HCl u trajanju od 2 h na 25 °C .....	53
Slika 40: Površina poliranog čelika s Premazom 4 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije i nakon izlaganja djelovanju 5% otopine HCl u trajanju od 2 h na 25 °C .....	54
Slika 41: Površine brušenog čelika s Premazom 1 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije i nakon izlaganja djelovanju 5% otopine HCl u trajanju od 2 h na 25 °C .....	54
Slika 42: Površine brušenog čelika s Premazom 2 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije i nakon izlaganja djelovanju 5% otopine HCl u trajanju od 2 h na 25 °C .....	55

Slika 43: Površine brušenog čelika s Premazom 3 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije i nakon izlaganja djelovanju 5% otopine HCl u trajanju od 2 h na 25 °C .....	55
Slika 44: Površine brušenog čelika s Premazom 4 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije i nakon izlaganja djelovanju 5% otopine HCl u trajanju od 2 h na 25 °C .....	56

Popis tablica:

Tablica 1: Ocjene otpornosti na koroziju nekih nezaštićenih materijala [13] .....	12
Tablica 2: Vrijednosti prosječnih brzina prodiranja korozije [18] .....	13
Tablica 3: Povijesni pregled razvoja vodorazrjedivih premaza [31] .....	33
Tablica 4: Sadržaj otapala kod različitih tipova premaza [31] .....	34
Tablica 5: Polimerne disperzije [34] .....	35
Tablica 6: Sastav ispitivanog čelika Č.4230 [39].....	39
Tablica 7: Debljine premaza na poliranim uzorcima čelika .....	45
Tablica 8: Debljine premaza na brušenim uzorcima čelika .....	45
Tablica 9: Mase suhih premaza na uzorcima poliranog i brušenog čelika Č.4230 ...	46



## 1. UVOD

Iznimna tehnološka važnost metala i njihovih legura razlog je što se ulažu veliki naponi u očuvanju istih od korozije. Korozija uništava metal, te smanjuje njegova uporabna svojstva, skraćuje vijek trajanja konstrukcije, poskupljuje cijenu održavanja, uzrokuje zastoje u proizvodnji i radu, te uzrokuje havarije i nesreće. Da bi uopće došlo do procesa korozije u sustavu mora postojati neka kemijska, mehanička, biološka ili neka druga pokretačka sila. Proces korozije nikada se ne može u potpunosti zaustaviti, nego se može usporiti na zadovoljavajuću brzinu odgovarajućim postupcima zaštite metala. Najčešći načini zaštite su: elektrokemijske metode zaštite, zaštita od korozije obradom korozivne sredine, oblikovanjem i konstrukcijskim mjerama, zaštita odabirom korozijski postojanih materijala, zaštita prevlakama i premazima. U novije vrijeme sve se više razvijaju sustavi zaštitnih premaza za metalne površine. Tehnologija nanošenja premaza na metalne površine je zahtjevan proces, a traži poznavanje svih koraka u zaštiti konstrukcije, od odabira premaznog sredstva, pripreme površine i sušenja. U novije vrijeme iz zaštitnih premaza pokušavaju se izbaciti svi štetni sastojci koji onečišćuju okoliš i ugrožavaju ljudsko zdravlje. Isto tako, inhibitori korozije često se dodaju u premaze u vrlo malim količinama, a osnovna zadaća im je usporavanje tijeka korozije. Premda su mnoge organske i anorganske tvari koje se koriste kao inhibitori korozije vrlo djelotvorni, prednost se daje prirodnim tvarima i komponentama koje su netoksične za okoliš i ljude, posebice spojevima izoliranim iz biljaka. Vodorazrjedi i vodotopivi premazi, premazi s visokim udjelom suhe tvari, praškasti premazi i premazi koji otvrdnjavaju zračenjem, u današnje se vrijeme najviše razvijaju i primjenjuju zbog sve strožih zakonskih odredbi koje se tiču očuvanja okoliša i ljudskog zdravlja.

U ovom radu ispitati će se potencijalno inhibicijsko djelovanje premaza na bazi kitozana na koroziju čelika u otopini solne kiseline. U premaze će se također dodavati i eukaliptol kao dodatni inhibitor, te  $\text{TiO}_2$ .

## 2. TEORETSKE OSNOVE

### 2.1. Korozija

Korozija (lat. corrosio, od lat. corrodere: nagrizzati), trošenje konstrukcijskih materijala kemijskim djelovanjem fluida (plinova ili kapljevina). Korozija razara metale i anorganske nemetale (npr. beton), a sudjeluje i u oštećivanju (degradaciji) organskih materijala (polimernih materijala, drva) [1].



*Slika 1: Korozija na armaturnim šipkama [2]*

#### 2.1.1. Vrste korozije prema mehanizmu djelovanja

Prema mehanizmu djelovanja korozija može biti:

- Kemijska korozija
- Elektrokemijska korozija

##### *a) Kemijska korozija*

Kemijska korozija kod metala zbiva se u neelektrolitima, odnosno u mediju koji ne provodi električnu struju. Kemijska korozija je zapravo proces oksidacije metala do koje dolazi spajanjem s kisikom pri izlaganju suhim plinovima koji sadrže kisik ili njegove spojeve (npr. ugljikov dioksid), i to prije svega u vrućem zraku ili u plinovima izgaranja. Proizvod je takve korozije oksid, koji tvori sloj na metalu ili se od njega odvaja.

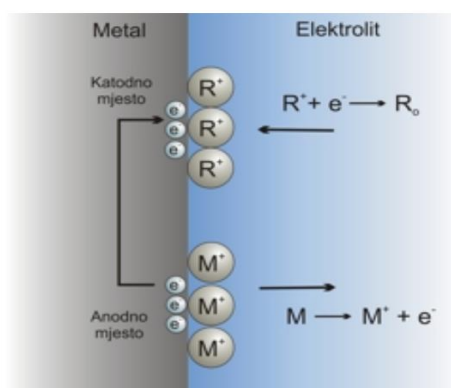
U prvom slučaju, koji je češći, s povećanjem debljine sloja oksidacija teče sve sporije, a u drugom se nastavlja neometano. Tekućine koje mogu izazvati kemijsku koroziju su organske tekućine, koje u svom sastavu ne sadrže vodu, jer u suprotnom dolazi do elektrokemijske korozije. Najčešće su to nafta i derivati nafte, razna otapala za odmašćivanje i razrjeđivanje boja.

Najveću otpornost prema kemijskoj koroziji pokazuju visokolegirani čelici kromom i aluminijem. Najmanju otpornost prema ovakvom tipu korozije imaju magnezij i njegove legure [1].

### b) Elektrokemijska korozija

Uzrok elektrokemijske korozije je djelovanje korozijskih galvanskih članaka koji su nastali na površini metala izloženoj elektrolitima.

Anode su neplemenitiji dijelovi površine, gdje se metal troši ionizacijom, otapanjem u elektrolitu uz istodobno oslobađanje viška elektrona (elektrokemijska oksidacija), putujući kroz metal prema plemenitijim dijelovima površine, tj. katodama, te se pritom vežu s depolarizatorima iz okoline (elektrokemijska redukcija). Otopljeni kisik i vodikovi ioni su najčešći oksidansi u vodenim elektrolitima. Sekundarne reakcije se nadovezuju na primarne reakcije na elektrodama korozijskog članka. Sekundarne reakcije često daju čvrste produkte, npr. hrđa, smjesa hidratiranih željeznih oksida.



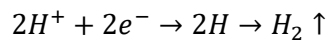
Slika 2: Elektrokemijska korozija [3]

Elektrokemijsku koroziju najčešće prate 2 procesa koja ovise o pH medija:

- Katodni proces
- Anodni proces

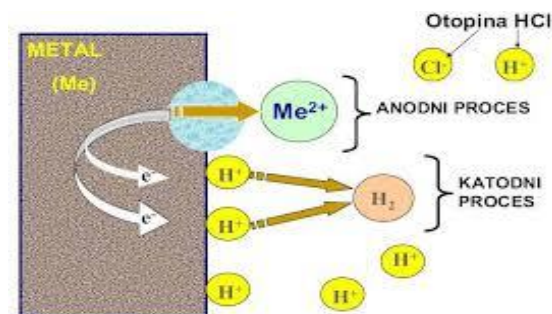
Katodni proces u kiselom mediju (npr. otopini kiseline) podrazumijeva redukciju  $H^+$  ili vodikova depolarizacija pri čemu dolazi do:

- Trošenja elektrona



Anodni proces podrazumijeva oksidaciju ili ionizaciju metala koja uključuje:

- Otapanje metala
- Stvaranje elektrona



Slika 3: Katodni i anodni proces [3]

### 2.1.2. Geometrijska klasifikacija korozije

Prema obliku korozijskog oštećenja razlikujemo [4]:

- Jednolika korozija
- Pjegasta korozija
- Jamasta korozija
- Točkasta (igličasta) korozija, eng. Pitting

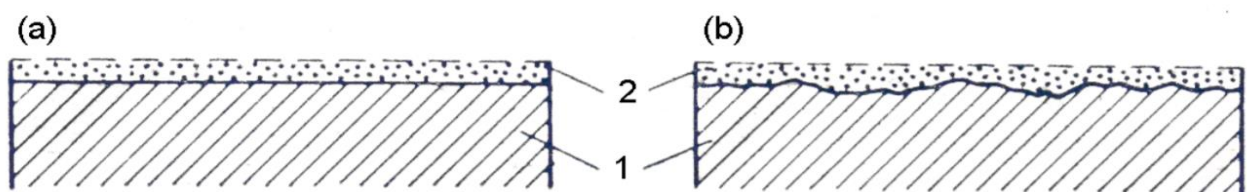
- Interkristalna korozija
- Transkristalna korozija

#### 2.1.2.1. Jednolika (opća) korozija

Jednolika korozija je jedan od najčešćih pojava oblika korozije na površini metala. Pojavljuje se ravnomjerno na cijeloj površini metala, kada je ta površina pod približno jednakim uvjetima. Najčešće su to velike površine.

Opseg korozije se može dobro procijeniti na temelju prethodnih iskustava. Stupanj napredovanja korozije se najčešće izražava u mikrometrima po godini  $\mu\text{m/g}$ .

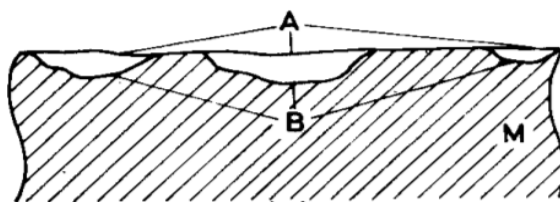
Prema ovim izračunatim prosječnim vrijednostima moguće je i izračunati očekivani životni vijek. U mnogim slučajevima ovaj pojava oblik korozije je nepoželjan samo što se tiče estetskog izgleda. Kako se pojavljuje na površini metala, može se kontrolirati katodnom zaštitom, ili upotrebom boja i premaza. Loša izvedba zaštitnih premaznih sustava često dovodi do pojave ovog tipa korozije. U realnim uvjetima se na površini metala vjerojatno neće pojaviti samo jednolika korozija, posebno na složenim metalnim konstrukcijama, gdje će neki dijelovi korodirati brže od drugih [4,5].



Slika 4: Jednolika korozija: (a) Ravnomjerna, (b) Lokalno različita; 1-metal, 2-sloj produkata korozije [6]

#### 2.1.2.2. Pjegasta korozija

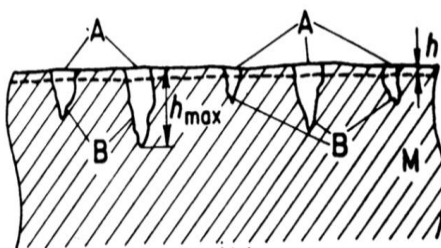
Pjegasta korozija je jedan od najraširenijih tipova lokalne korozije koja napada samo pojedine dijelove površine. Takav tip korozije je usko lokaliziran na žarištu približno kružnog presjeka, te djeluje u dubinu materijala.



Slika 5: Pjegasta korozija, A-površina materijala prije korozije, B-površina metala nakon korozije [6]

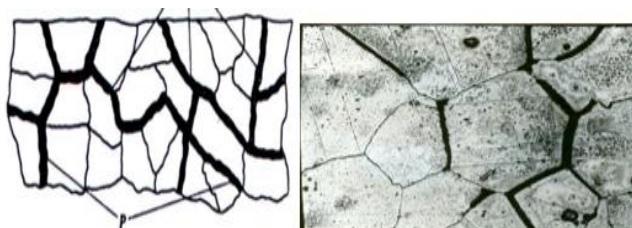
### 2.1.2.3. Jamičasta (pitting) korozija

Jamičasta korozija je lokalizirani oblik korozije koji dovodi do stvaranja rupa ili „jama“. To je jedan od najopasnijih tipova korozije, jer ju je jako teško predvidjeti i spriječiti. Pojavljuje se kada je katoda (oštećena prevlaka) velika, a anoda (izloženi metal) mala. Površinski zaštitni film postaje katoda kada je oštećen. Mala izložena površina metala postaje anoda.



Slika 6: Jamičasta korozija, A-površina metala prije korozije, B-površina metala nakon korozije, M-materijal, h-prosječna dubina prodiranja korozije, h<sub>max</sub>-maksimalna dubina prodiranja korozije [7]

### 2.1.2.4. Interkristalna korozija



Slika 7: Interkristalna korozija, P-granice zrna ispunjene koruzijskim produktima [8]

Interkristalna korozija je poseban oblik lokalizirane korozije, gdje se napad korozije odvija na prilično uskom putu, odnosno uzduž granica zrna u metalnoj strukturi. Najčešći učinak ovog oblika korozije je brzi mehanički raspad (gubitak plastičnosti) materijala, što dovodi do smanjenja čvrstoće i žilavosti, te naposljetku i loma materijala. Obično može biti spriječeno korištenjem pravog materijala i proizvodnog procesa.

Jedan od načina kojima se smanjuje mogućnost interkristalne korozije odnosno senzibilizacija čelika je snižavanje udjela ugljika i stabilizacijom, tj. legiranjem s Ti i Nb [9,10].

#### 2.1.2.5. Transkristalna korozija



*Slika 8: Transkristalna korozija [11]*

Transkristalna korozija predstavlja opasan pojavni oblik korozije jer zahvaća poput presjeka veći broj kristalita materijala. Nastaje najčešće u visokolegiranim čelicima uz prisustvo kloridnih iona i sumporovodika.

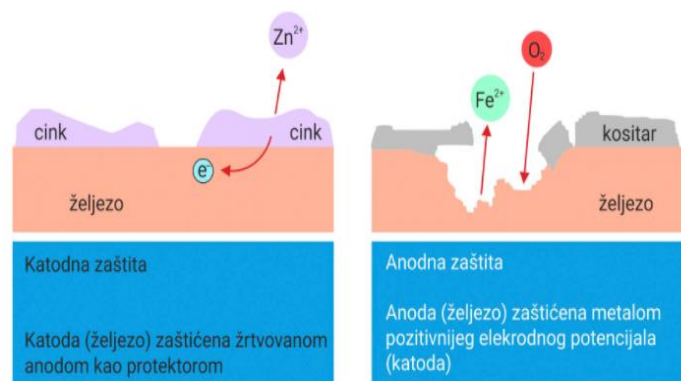
## 2.2. Metode zaštite strojarskih konstrukcija od korozije

Zaštita strojarskih konstrukcija se ostvaruje različitim metodama. Neke od najčešćih metoda zaštite konstrukcija su:

1. Elektrokemijske metode zaštite
2. Odabirom korozijski postojanih materijala
3. Zaštita od korozije obradom korozivne sredine
4. Zaštita prevlakama

### 2.2.1. Elektrokemijske metode zaštite

Elektrokemijska zaštita metala od korozije je jedna od metoda koje se najviše primjenjuje kao zaštita za konstrukcije koje su izložene agresivnim sredinama. Elektrokemijski zaštićen metal drži se u pasivnom stanju. Metali koji se štite od korozije najčešće se upotrebljavaju u ukopanim i uronjenim konstrukcijama. U praksi se upotrebljavaju dva načina zaštite. To su anodna i katodna zaštita.



Slika 9: Katodna i anodna zaštita [12]

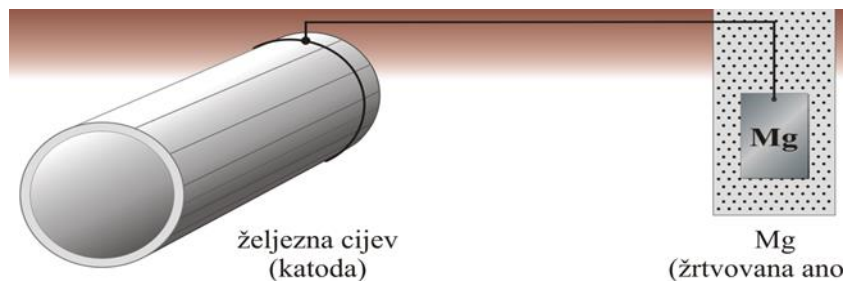


### 2.2.1.1. Katodna elektrokemijska zaštita:

Temelj katodne korozije je usporavanje korozije katodnom polarizacijom metala, odnosno pomakom elektrokemijskog potencijala metala u negativnom smjeru. U procesu elektrokemijske korozije sudjeluju medij, metal te okolna sučelja. Okolina, u većini slučajeva mokra zemlja ili voda, ima dobru električnu provodljivost. Elektrokemijska reakcija se odvija na granici između okoline i metalne konstrukcije. Ako je struja pozitivna (anodna elektroda), ioni željeza se prenose u okolnu otopinu, što će dovesti do gubitka mase metala, odnosno dolazi do otapanja metala a time do korozije.

Kod negativne struje (katodne elektrode) gubici mase će izostati iz razloga što će elektroni ulaziti u otopinu. Potencijal metala je bitna varijabla koja će određivati brzinu korozije. Prilikom smanjenja potencijala metala smanjuje se afinitet metala prema koroziji [13,14].

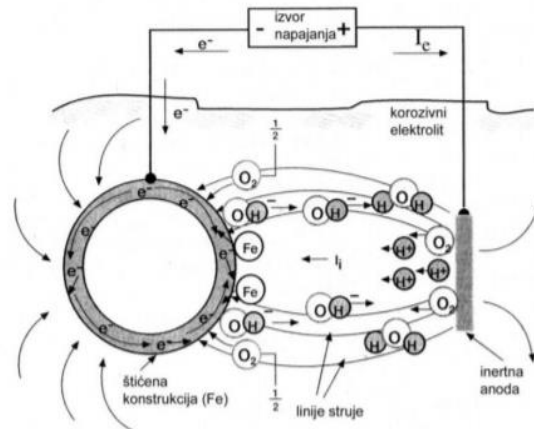
Razvijena su dva načina zaštite: zaštita žrtvovanom anodom i zaštita vanjskim izvorom struje



Slika 10: Katodna zaštita [15]

Kod zaštite žrtvovanom anodom objekt koji želimo zaštititi spajamo sa metalom koji ima manji elektrokemijski potencijal od objekta, te ćemo tako zaštititi objekt jer će metal korodirati. Žrtvovane anode su najčešće od magnezija, cinka ili aluminija. Svaka od ove tri žrtvovane anode predstavlja katodnu zaštitu zbog velike razlike potencijala između anode i štice konstrukcije.

Nakon spajanja se žrtvovana anoda počnje otapati, a na konstrukciji se uspostavlja elektrodni potencijal gdje se odvija katodna reakcija, odnosno površina konstrukcije postaje katoda. Ovakav postupak zahtjeva povremeno mijenjanje anoda, pošto se one troše [4].



Slika 11: Katodna zaštita cjevovoda u tlu s vanjskim izvorom struje [16]

Tehnika katodne zaštite s vanjskim izvorom struje temelji se na zaštiti metalnih konstrukcija u korozivnim sredinama primjenom vanjskog izvora kojim se regulira i kontrolira zaštita na dva načina: konstantnim potencijalom ili konstantnom strujom. Ispravljač, koji služi kao izvor struje, pretvara izmjeničnu struju (AC) u istosmjernu (DC). Istosmjerna struja je zaštitna gustoća struje  $j_z$ , pritom pomičući potencijal štice metal prema vrijednostima zaštitnog potencijala  $E_z$ . Primjenom vanjskog izvora, sustav katodne zaštite sa vanjskim izvorom struje će se uspostaviti tako što će metalna konstrukcija i inertna anoda ukopaju u isti elektrolit. Zaštićeni metal će se spojiti na negativni pol vanjskog izvora struje, a inertna anoda na pozitivni pol. Iz napojne stanice, dobivena istosmjerna struja teče preko inertne anode u elektrolit, a iz elektrolita u konstrukciju koju štiti [17].

### 2.2.1.2. Anodna elektrokemijska zaštita:

Spajanjem metalnih konstrukcija s pozitivnim polom izvora istosmjerne struje ili s metalom čiji je kemijski potencijal elektropozitivniji od metala koji se zaštićuje, ostvarena je anodna zaštita metala. U oba navedena slučaja konstrukcije se ponašaju kao anode. Koristimo dva načina anodne zaštite [4]:

- Izvorom istosmjerne struje (spajanjem s pozitivnim polom istosmjerne struje)
- Protektorom (spajanjem s elektropozitivnijim metalom)

Kod zaštite metala izvorom istosmjerne struje korozija čelika se smanjuje održavanjem u području pasiviziranja. U ograničenom području potencijala djeluje anodna zaštita, te nam je pri izvedbi najznačajnije određivanje područje potencijala u kojem se metal nalazi u pasivnom stanju. Čelici koji se anodno štite su nehrđajući čelici, ugljični čelici, aluminij, titan i njegove legure, Cr-prevlake, Nikal. Vrlo često metali se uz djelovanje elektrolita i kisika iz zraka sami pasiviziraju tako da anodna zaštita služi samo za održavanje pasivnog stanja. U prvom stadiju anodne zaštite čelici se moraju pasivizirati većom gustoćom struje.

Zaštita metala protektorom postiže se spajanjem s metalom čiji je potencijal pozitivniji od potencijala metala koji se zaštićuje. Katodni protektor je elektropozitivniji metal. Ukoliko je korozijski potencijal protektora pozitivniji od potencijala pasiviranja metala moguća je zaštita. Kao katodni protektori za čelik se koriste plemeniti metali (srebro, bakar, platina, paladij) ili grafit [4].

### 2.2.2. Primjena korozijski postojanih materijala

Izbor optimalnog materijala je jedan od temeljnih zahtjeva koji se postavlja pred konstruktora nekog strojarskog dijela. Iznimno nam je bitno znanje o tome kako se konstrukcijski materijal ponaša, te kako korozija utječe na njega u okruženju. Korozijski postojaniji materijal je onaj koji u jednakim vanjskim uvjetima dolazi do manje izraženog razaranja na površini ili neželjenoj promjeni na mikrostrukтури. Da bi se osigurala korozijska otpornost čelika moraju biti ispunjena dva uvjeta. Prvi uvjet je minimalno 12% kroma u čvrstoj otopini, a drugi uvjet je monofazna mikrostruktura.

U nekim slučajevima kad su bitnija svojstva otpornosti na koroziju u odnosu na mehanička svojstva, koristi se npr. nehrđajući feritni čelik.

U tablici je prikazano relativna otpornost na koroziju nekih nezaštićenih materijala, ovisno o atmosferi u kojoj se konstrukcija nalazi tijekom eksploatacije [13].

*Tablica 1: Ocjene otpornosti na koroziju nekih nezaštićenih materijala [13]*

Vrsta materijala	Industrijska atmosfera	Slatka voda	Morska voda	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (5-15%)	Lužina (8%)
Niskouglični čelik	1	1	1	1	5
Galvanizirani čelik	4	2	4	1	1
Sivi lijev	4	1	1	1	4
Čelik s 4...6% Cr	3	3	3	1	4
18% Cr i 8% Ni nehrđajući čelik	5	5	4	2	5
18% Cr i 35% Ni nehrđajući čelik	5	5	4	4	4
"monel" (70% Ni i 30% Cu)	4	5	5	4	5
Nikal	4	5	5	4	5
Bakar	4	4	4	3	3
Mjed (85% Cu i 15% Zn)	4	3	4	3	1
Al-bronca	4	4	4	3	3
Novo srebro (65% Cu, 18% Ni, 17% Zn)	4	4	4	4	4
Aluminij	4	2	1	3	1
Al-Cu legura	3	1	1	2	1

*Ocjene: 1 = slaba – brzo razaranje; 2 = osrednja – privremena upotreba; 3 = dobra – umjereno korištenje; 4 = vrlo dobra – pouzdano korištenje; 5 = izvrsna – neograničeno korištenje*

Tablica 2: Vrijednosti prosječnih brzina prodiranja korozije [18]

Metal ili legura (gustoća u g/cm <sup>3</sup> )	Maks. temp. upotrebe u vru. zraku (°C)	PROSJEČNA BRZINA PRODIRANJA KOROZIJE (mm/g) U					Posebni oblici razaranja
		GRADSKOJ ATMOSFERI	MORSKOJ VODI	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (w=5%)	HNO <sub>3</sub> (w=5%)	NaOH	
Ugljični čelik (≈7,85)	570	0,03-0,2	0,003-0,3	0,4-10	Vrlo velika	<0,005	Kaustična krhkost
Sivi lijev (6,95-7,5)	570	0,01-0,1	0,2-2	>1,3	>3	0,05-0,5	Grafitizacija, „rast” (bujanje)
Cr-čelik s 13% Cr (≈7,75)	795	0,01	<0,1	Vrlo velika	0,08-0,9	<0,1	Točkasta, interkristalna napetosa korozija
Cr-čelik s 19% Cr i 10% Ni (≈7,93)	865	0,005	<0,05	0,1-3	0,05	<0,05	
Ferosilicij s 19% Si (≈6,93)	650	<0,005	<0,008	<0,13	0,5	0,3	
Aluminij (≈2,70)	600	0,013	<0,03-1,3	0,2-2,5	<0,4-2	Vrlo velika	
Titan (≈4,54)	750	0	0	0,25-2,5	<0,003-0,03	0,005	
Mg legure (1,75-1,84)	200	0,02-0,05	Vrlo velika	Vrlo velika	Vrlo velika	0,03-0,3	
Bakar (8,89-8,94)	700	0,05	0,05-0,5	0,08-1	Vrlo velika	0,05-0,5	
Mjed (mesing) s 30-40% Zn (≈8,5)	200	0,02-0,05	Vrlo velika	Vrlo velika	Vrlo velika	0,03-0,3	Decinkacija Sezonsko pucanje
Nikl (≈8,8)	800	<0,05	0,05-0,5	0,05-1	1-10	<0,005	
Krom (≈7,1)	1000	<0,01	<0,1	0,6-3	0,3	<0,1	
Tantal (≈16,6)	500	0	0	0,05-0,05	0	>0,05	
Cirkonij (≈6,5)	500	0	0	<0,01	<0,025	<0,05	
Cink (≈7,1)	400	<0,01	0,01-0,3	Vrlo velika	Vrlo velika	0,4-5	

### 2.2.3. Zaštita od korozije obradom korozivne sredine

Metoda nalazi primjenu u zaštiti parnih kotlova, kondenzatora, izmjenjivača topline, cisterni za transport agresivnih otopina. Smanjenje korozivnosti vanjske sredine koja djeluje na metale i legure provodi se na 2 načina [4]:

- Uklanjanjem aktivatora korozije iz agresivne sredine
- Uvođenjem inhibitora korozije u agresivnu sredinu

## 2.2.4. Zaštita prevlakama

Nanošenjem prevlaka se može bitno smanjiti napredovanje korozije, kojima je svrha da tvore barijeru prema agresivnom mediju. Prevlake mogu biti metalne i nemetalne. Nemetalne prevlake mogu biti organske i anorganske. Prevlake, osim za zaštitu od korozije, koriste se i za zaštitu od mehaničkog trošenja, regeneraciju istrošenih predmeta, odnosno iz estetskih razloga.

Zaštitno djelovanje prevlake ovisi o:

- Vrsti prevlake
- Debljini prevlake
- Stupnju kompatibilnosti
- Čvrstoći prianjanja

Postupak nanošenja znatno utječe na kvalitetu prevlake, koji uključuje predobradu metalne površine za prevlačenje, nošenje u užem smislu i završnu obradu prevlake, koja nije potrebna u svim postupcima prevlačenja [13].

### 2.2.4.1. Zaštita metalnim prevlakama

Metalne prevlake se nanose na podlogu kemijskim i fizikalnim postupcima metalizacije ili platiranja, ovisno o tome događaju li se prilikom prevlačenja fizikalne promjene ili su prevlake produkt kemijskih reakcija. Metalne prevlake, osim zaštite od korozije, nanose se na površinu drugog metala i u svrhu promjene tvrdoće, otpornosti na trošenje, električne vodljivosti. Postupci koji se primjenjuju su galvanizacija, vruće uranjanje i prskanje metala [13].



Slika 12: Galvanizacija karoserije (prekrivanje tankim slojem cinka) [19]

#### 2.2.4.2. Zaštita nemetalnim anorganskim prevlakama

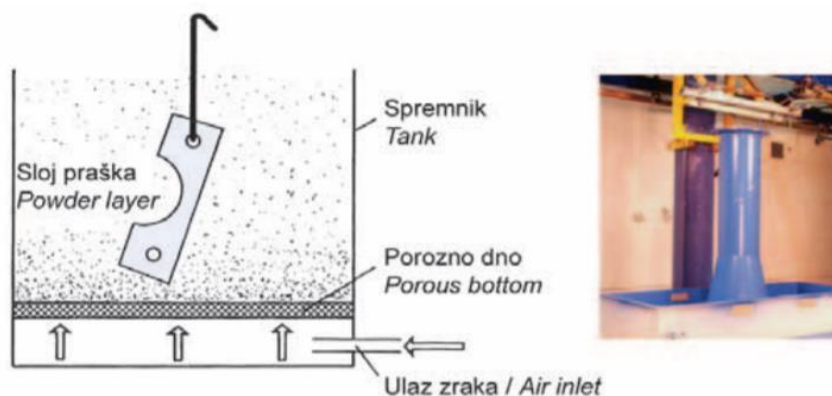
Nemetalne anorganske prevlake se nanose kemijskim ili fizikalnim postupcima. Prevlake se kemijski oblikuju procesom u kojem sudjeluje površina podloge. Fizikalno se prevlake nanose izvana, odnosno bez sudjelovanja podloge (prevlake emajla, betona). Površinski sloj metala se mijenja u novi sloj jednog ili više oksida koji ima bolja antikorozivna svojstva. Takav sloj čini dobru podlogu za daljnje nanošenje ostalih vrsta prevlaka. Podjela je na fosfatne, oksidne, kromatne i ostale [13].



*Slika 13: Postupak emajliranja kade od lijevanog željeza [20]*

#### 2.2.4.3. Zaštita organskim prevlakama

Zaštita metalnih površina organskim prevlakama čini jedan od najraširenijih postupaka u tehnici (do 75%). Kompaktna organska tvar koja tvori opnu čini organsku prevlaku. To su npr. premazi, tj. boje i lakovi, polimerne prevlake itd. Razvijen je velik broj nanošenja polimernih prevlaka kao što su lijepljenje i oblaganje, vruće prskanje, nataljivanje, fluidizacija i elektrostatičko naprašivanje. Na slici dolje je prikazan princip nanošenja polimerne prevlake propuhivanjem.



Slika 14: Princip i primjer nanošenja polimerne prevlake propuhivanjem [21]

### 2.3. Zaštita inhibitorima korozije

Inhibitori korozije su tvari anorganskog ili organskog podrijetla koje će u vrlo malim koncentracijama smanjiti brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih vrijednosti (0,1 mm/god) [13].

Inhibitori ovisno o svojoj strukturi i svojstvima djeluju apsorpcijom u obliku tankog filma na površini korozivnog materijala, induciranjem formiranja debelog koruzijskog produkta, te mijenjanjem karakteristika okoline stvaranjem zaštitnih precipitata onesposobljavanjem ili uklanjanjem agresivnog konstituenta.

Prema mehanizmu djelovanja inhibitori mogu biti: anodni, katodni i mješoviti [4].

#### 2.3.1. Anodni inhibitori

Anodni inhibitori sprečavaju ionizaciju metala. Pasivizatori su najvažniji anodni inhibitori, odnosno topljive soli oksidativnih aniona, kao što su kromati, nitriti, volframati, molibdati i vanadati. Oni će u otopinama s pH 5-9 provoditi Fe, Ni, Co i njihove legure u pasivno stanje. Inhibitori uz nedovoljnu koncentraciju neće pasivizirati cijelu površinu metala, gdje će se smanjiti anodna i povećati katodna ploština, što će dovesti do jamičaste korozije. Osim pasivizatora postoje i taložni inhibitori koji će s ionima konstrukcijskog metala, nastalima na lokalnim anodama, dati slojeve netopljivih koruzijskih produkata. Predstavnik je vodeno staklo (Na-silikat) na anodama tvori sloj metalnog silikata i silikagela. Na anodnim mjestima se stvaraju filmovi oksida ili slabo topljivih soli, te tako čine barijeru koja izolira temeljni materijal.



Zaštitni film koji je nastao je toliko tanak da se ne vidi golim okom. Svrha anodnih inhibitora je i popravljjanje pogrešaka u pasivnom oksidativnom filmu na površini metala, tj. održavanje prirodnog oksidnog filma koji se već nalazi na metalima i legurama metala [13].

### **2.3.2. Katodni inhibitori**

Katodni inhibitori koče katodnu reakciju (redukciju vode ili kisika) ili djeluju kao taložni inhibitori, tvoreći na lokalnim katodama netopljive produkte.

U slabo kiselim, neutralnim i lužnatim otopinama u kojima je katodna reakcija korozijskog procesa redukcija kisika apsorbiranog iz zraka, rabe se katodni taložni inhibitori. Cinkove i kalcijeve soli imaju takvo djelovanje. Prednost u odnosu na anodne inhibitore je ta da dodani u bilo kojoj količini smanjuju brzinu korozije i nisu opasni. Smanjenje brzine korozije primjenom katodnog inhibitora se zasniva na usporavanju katodne reakcije korozijskog procesa ili smanjenju površine katodnih dijelova [13].

### **2.3.3. Mješoviti inhibitori**

Djelovanje mješovitih inhibitora može biti anodno i katodno. To su uglavnom organski spojevi koji se adsorbiraju na površinu metala, te tako tvore spojeve u obliku zaštitnih monomolekulskih filmova. Najpoznatiji predstavnici su želatina, agar-agar, tanin, škrob, K-glukonat. U skupinu mješovitih inhibitora spadaju i derivati acetilena, soli organskih kiselina, spojevi s dušikom i njihove soli, spojevi s sumporom, sulfidi. Djelotvornost ovisi o veličini i vrsti površine metala u kojoj su apsorbirani inhibitori, sastavu i strukturi organskog spoja, prirodni funkcionalnih grupa, veličini adsorbirane molekule, itd. [13].

### **2.3.4. Hlapivi inhibitori**

Hlapivi inhibitori korozije štite metal od atmosferske korozije. Po sastavu su organske tvari koje imaju dovoljno visok tlak para da sublimiraju (izravno isparavanje iz čvrste faze). Upotreba je u obliku praha ili se njihovom alkoholnom otopinom natapaju papiri, odnosno spužvaste tvari. Isparavanjem, hlapivi inhibitori putuju prema svim dijelovima na površini gdje se adsorbiraju.

Pri dodiru s metalnom površinom para inhibitora se kondenzira u tanki monomolekulski sloj koji putem ionskog djelovanja štiti metal. Molekule organskih inhibitora su dipolne. Pozitivni se dio molekule veže za površinu, dok je negativni dio molekule okrenut prema mediju. Negativni dio molekule je hidrofoban, odnosno odbija vodu i kisik iz okoline. Kondenzacijom pare se adsorbirani film održava i nadomješta [13].

### **2.3.5. Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije**

Netoksičnost inhibitora za okoliš i ljudsko zdravlje predstavlja bitnu stavku u odabiru inhibitora korozije, te se bez obzira što organski i anorganski dobiveni spojevi imaju bolju djelotvornost, prednost se daje na stranu prirodne tvari. Kromati su uklonjeni s liste tehnički primjenjivih inhibitora zbog svoje iznimne toksičnosti, dok se polifosfati pokušavaju uklanjati jer dovode do pretjeranog razvoja algi. Sve se više istražuju ekstrakti biljaka iz prirode, eteričnih ulja, prirodnih polimera koji su neškodljivi i lako dostupni. Tako je npr. otkriveno da ekstrakti kore naranče i manga, kao i ekstrakt lista aloe vere dobro zaštićuju čelik u klorovodičnoj kiselini. Ekološki prihvatljivi inhibitori prema svojoj se strukturi svrstavaju u skupinu prirodnih organskih inhibitora, kao smjesa različitih spojeva, ponajviše heterocikličkih organskih spojeva koji u svojoj strukturi sadrže atom dušika, sumpora ili kisika. Glavne komponente biljnih ekstrakata su konjugirane aromatske tvari, dugolančane alifatske molekule sa hetero atomima kao što su S, O, P i N koji posjeduju slobodni elektronski par koji ulazi u reakcije sa metalnom površinom te služi reakcijski centar procesa adsorpcije. Eterična ulja i prirodni polimeri uz mnoge prednosti kao najveću manu imaju nestabilnost u primjenjivanim vodenim otopinama kiselina i baza koja je posljedica lake biorazgradivosti .

## 2.4. Komponente zaštitnih organskih premaza

Premaz je kompleksna multikomponentna smjesa koja se sastoji od sljedećih komponenti [8]:

- Vezivna sredstva
- Otapala ili razrjeđivači
- Pigmenti
- Punila
- Aditivi
- Vezivna sredstva

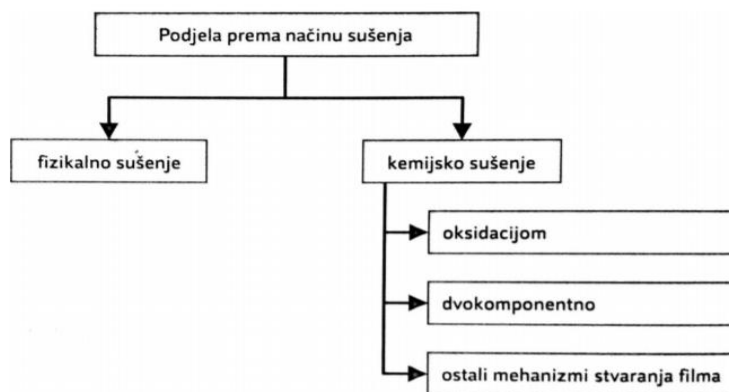
Svaka od nabrojanih komponenti premaza ima važnu ulogu u gotovom premazu i određuje konačnu kvalitetu i područje primjene premaza.

### 2.4.1. Vezivna sredstva

Veziva su organske tvari u tekućem ili praškastom stanju koje povezuju sve komponente premaznog sredstva, a nakon nanošenja stvaraju tvrdi zaštitni sloj. Iz navedene definicije nam proizlazi i funkcija veziva, a to je osigurati povezivanje svih komponenti u jednu homogenu cjelinu. Filmotvorna tvar (vezivo) je najvažnija nehlapiva komponenta premaza. Željeno svojstvo premaza dobivamo upotrebom različitih kombinacija veziva. Po sastavu mogu biti razne smjese na temelju sušivih ulja, kao i prirodne i umjetne smole [4].

Što se tiče prirodnih tvari kao veziva, tu se upotrebljavaju sušiva, polusušiva i nesusiva ulja, celulozni esteri i prirodne smole. Ipak se puno više upotrebljavaju umjetne smole. Neke druge grupe grupe veziva koje su se proizvodile modificiranjem prirodnih smola (klorokaučuk, ciklički kaučuci) se danas proizvode sintetski. Spojevi koji čine vezivo će prijeći u konačni oblik, nanošenjem prekrivnog sredstva na podlogu. Sušenje je proces nastajanja čvrste i suhe prevlake.

Često će se naći u premazu i omekšivač, koji će dati premazu bolja mehanička svojstva.

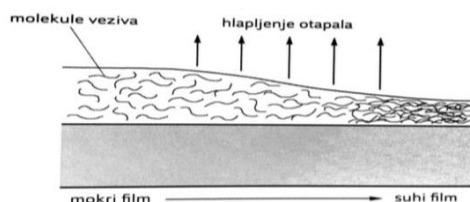


Slika 15: Podjela premaza prema načinu sušenja [13]

#### 2.4.1.1. Fizikalno sušenje

Premazi ovog tipa ne zahtijevaju kemijsku reakciju za formiranje filma, nego se film na površini formira isključivo hlapljenjem otapala. Proces fizikalnog sušenja premaza je podijeljen u 3 faze [13]:

- 1.faza - otapalo brzo hlapi s površine, što za posljedicu ima povećanje koncentracije polimera, a u skladu s tim smanjenje aktivne površine isparavanja
- 2.faza – difuzijom kroz slojeve koncentrirane polimerne otopine dolazi do hlapljenja otapala, gdje dolazi do daljnjeg povećanja koncentracije polimera, a iz toga slijedi nepokretnost prisutnih makromolekula.
- 3.faza – hlapljenje preostalog otapala u filmu



Slika 16: Formiranje filma u bojama na bazi otapala [13]

Premazi koji se suše fizikalnim načinom visokomolekulni termoplastični polimeri: klorkaučuk, termoplastične akrilne smole, nitroceluloza, bitumeni i vinilne smole. Boje na bazi otapala i boje na bazi vode se fizikalno suše [13].

#### 2.4.1.2. Kemijsko sušenje

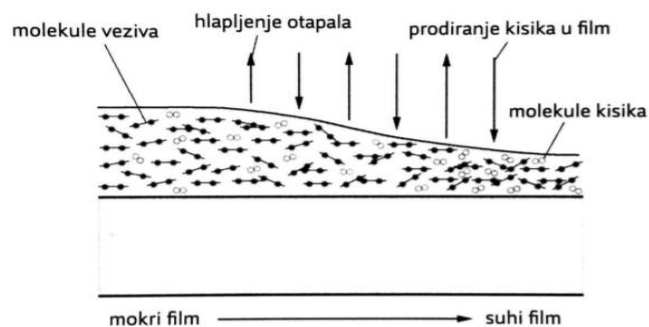
Kemijski sušivi premazi otvrdnjuju kemijskom promjenom veziva. Oni sadrže nisko molekularne spojeve, te smjese tih spojeva i visoko molekularnih tvari. To su najčešće tvari niske viskoznosti, pa će u usporedbi s fizikalno sušivim premazima biti potrebno manje količine otapala, odnosno ponekad otapalo nije niti potrebno. Stvaranje prevlake sušenjem, posljedica je kemijske reakcije molekula u vezivu, kojim iz spojeva manje molekularne težine nastaju umrežene visokomolekulne tvari [13].

Postoji 3 tipa kemijskog sušenja: oksidacijsko sušenje, dvokomponentno sušenje, druge polimerizirajuće reakcije.

#### 2.4.1.3. Oksidacijsko sušenje

Ulja su podvrgnuta ovom načinu sušenja (nezasićene masne kiseline kao njihov sastavni dio), kao samostalna veziva ili modifikacija u složenijim vezivima. Stvaranje filma je uvjetovano na reakciji atmosferskog kisika s uljem. U toj reakciji nastaju peroksidi koji se raspadaju u radikale, koji iniciraju polimerizaciju veziva. Temperatura je bitan faktor koji utječe na brzinu sušenja. Brže sušenje je pri višim temperaturama, jer je reakcija veziva i kisika pri višim temperaturama (sobnim) puno brža nego na nižim temperaturama.

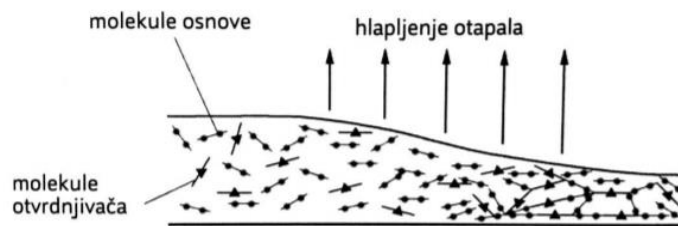
Katalizatori su prisutni u ovom tipu sušenja, pogotovo pri nižim temperaturama, jer sušila kataliziraju i potiču raspad peroksida, koji ubrzava proces sušenja. Oksidacijski se suše alkidi, uretan-alkidi, epoksi-esteri [13].



Slika 17: Stvaranje filma na površini pri oksidacijskom sušenju [13]

#### 2.4.1.4. Dvokomponentno sušenje

Premazi se sastoje od osnove i sredstva za otvrdnjavanje (komponente). Film nastaje hlapljenjem otapala i naknadnom kemijskom reakcijom između veziva i sredstva za otvrdnjavanje. Osnova se miješa s sredstvom za otvrdnjavanje prije upotrebe. Ovim postupkom se otvrdnjavanju epoksidi, epoksi-vinili, epoksi-akrili, PUR polieteri, PUR epoksi smole, PUR poliesteri, PUR akrilne smole [13].



Slika 18: Stvaranje filma pri kemijskom otvrdnjavanju [13]

#### 2.4.1.5. Druge polimerizirajuće reakcije

Reakcijom veziva s vlagom u zraku nastaje film (jednokomponentni poliuretan i etil cinkilikat), reakcijom s ugljičnim dioksidom u zraku (alkalni cinksilikat) ili polimerizacijom pri povišenoj temperaturi u trajanju od nekoliko sati pri 200 °C (silikon).

Pri tome nastaju polireakcije [22]:

1. Polimerizacija
2. Polikondenzacija
3. Poliadicija
4. Mješovite reakcije

Polimerizacija se dešava oksidacijom na zraku, te tako otvrdnjuju biljna sušiva ulja koja služe kao vezivo u uljnim bojama, lakovima, furnisu. Polimerizacijom se umrežavaju i alkilne smole sušive na zraku ili modificirane manomerima (stiren, akrilati, viniltoulen), epoksidne smole, epoksidni esteri modificirane sušivim uljima, epoksidne smole uz dodatak kiselina ili tercijarnih amina.

Premazi u kojima vezivo reagira polikondenzacijom, nakon nanošenja na podlogu je potrebno zagrijavati u posebnim pećima, da bi se postiglo otvrdnjavanje. Kod nekih sredstava je moguće i otvrdnjavanje uz prisustvo katalizatora, bez potrebe zagrijavanja. Neka od prekrivnih sredstava koja spadaju u tu grupu su amino-smole (melaminske i urea), višezvezivni naliči na osnovi alkidnih smola nesušivog i polusušivog tipa kombiniranih s hidroksidnim, karboksilnim ili esterskim grupama, epoksidne smole uz amino smole, zatim fenolne, silikonske i akrilatne smole.

Poliadicija je proces kojim se dobivaju prevlake trajnih i otpornih lakova i boja univerzalne primjene. Epoksidne smole pripadaju toj grupi, koje ponekad u kombinaciji s katranom, otvrdnjuju u kontaktu s poliamidima, poliaminima ili izocijanatima, te naliči na osnovi poliuretanskih veza.

Veziva se razlikuju prema kemijskom sastavu i prema funkcijama u premazu, pa tako postoje biljna ulja, prirodne smole, poliesteri, poliuretani, epoksidne smole, akrilne smole, fenolne smole, silikonske smole, klorkaučuk, asfalt, bitumen i katran [22].

#### **2.4.2. Otapala**

Najviše se kod pripreme premaza koriste različita organska otapala koja će uzrokovati otapanje veziva, a da pri tome ne dolazi do kemijskih promjena, tj. otapala će „otopiti“ komponente koje se nalaze u premazu, te će omogućiti da komponente premaza budu u viskoznom stanju, nakon čega će biti olakšano nanošenje na željenu podlogu. Nakon nanošenja premaznog sredstva na površinu metala, otapala će ispariti, dok će naneseeni sloj na podlozi skrutiti, stvarajući čvrstu prevlaku.

Neka od najvažnijih fizikalnih svojstava otapala su gustoća, boja, indeks loma, vrelište, viskoznost i površinska napetost. Također su vrlo važna svojstva poput sposobnosti otapanja veziva, mogućnosti dodavanja razdjeljivača, brzina isparavanja itd. Kao organska otapala najčešće se primjenjuju alifatski ugljikovodici (različiti benzini), aromatski ugljikovodici (ksilen, toluen), esteri (metilacetat, etilacetat, butilacetat, amilacetat, etilenglikolacetat), alkoholi (metanol, etanol, propanol, butanol), i ketoni (acetone, metiletilketon).

U relativno malim količinama koriste se i klorirani ugljikovodici (diklormetan, trikloreten), terpenski ugljikovodici (terpentinsko ulje), hidrogenirani ugljikovodici (tetralin, dekalin), eteri (dietileter, glikoleteri), glikoli i diglikoli.

Osim pojedinačnih otapala možemo koristiti i njihove smjese, koje su ponekad neodređenog kemijskog sastava.

Kako smo kao društvo postali svjesniji važnosti ljudskog zdravlja i očuvanja okoliša nastojimo smanjiti upotrebu organskih otapala. Zbog toga sve se više upotrebljavaju prekrivna sredstva s vodom kao otapalom, zatim slijede sredstva s mnogo suhe tvari, tekuća sredstva bez otapala i prekrivna sredstva u prahu [4].

### 2.4.3. Pigmenti

Pigmenti su prirodne ili umjetne praškaste tvarima najčešće anorganskog porijekla, koje se ne otapaju u vezivu i zaštitnom sloju daju boju. Pigmenti selektivno apsorbiraju i reflektiraju svjetlost, šta daje za posljedicu određeno obojenje koje daju premazima. Pigmenti su jako bitan sastojak svakog premaza. Pigmente trebamo razdvajati od boja.



*Slika 19: Pigmenti [23]*

Pigmenti mogu djelovati kao pasivizatori, inhibitori, mogu imati neutralizirajuće djelovanje ili mogu djelovati katodnom zaštitom.

Pasivirajuće djelovanje na metal će imati pigmenti oksidirajućih svojstava koji će na površini metala stvarati pasivni oksidni sloj. Primjeri takvih pigmenata su olovni kromat i olovni minij. Inhibitorsko djelovanje je temeljeno na relaciji između pigmenta i veziva ili između pigmenta i okoliša pri čemu će nastati inhibitor korozije.



Neutralizirajuće djelovanje je temeljeno na lužnatom svojstvu pigmenta koji će neutralizirati kiselinu iz okoline. Katodna zaštita je omogućena samo metalnim pigmentima čiji je elektrodni potencijal negativniji od potencijala metala koji se štiti [4].

#### 2.4.3.1. Anorganski pigmenti

Anorganski se pigmenti u prirodi nalaze u obliku ruda i minerala. Anorganski pigmenti u odnosu na organske imaju velike čestice, velike gustoće, visoko talište, dobru moć prekrivanja slabu moć bojenja. Glavni anorganski pigmenti su:

- Titan dioksid ( $\text{TiO}_2$ )
- Litopon ( $\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$  ili  $\text{CaSO}_4$ )
- Cinkovo bjeljilo ( $\text{ZnO}$ )
- Olovno bjelilo ( $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{Pb(OH)}_2$ )
- Antimon (III) oksid  $\text{Sb}_2\text{O}_3$

#### 2.4.3.2. Organski pigmenti

Organski pigmenti, koji imaju male primarne čestice, imaju nisko talište, male su gustoće, imaju slabu moć pokrivanja, ali im je zato moć bojenja i čistoće tona jako dobra.

Prirodni obojeni organski spojevi su spojevi biljnog i animalnog podrijetla. U prirodi se mogu naći u različitim oblicima. Visoka cijena pigmenta i neujednačena kvaliteta su glavni razlozi zašto se slabo koriste u bojama [24]. Od biljnih organskih pigmenta se upotrebljava indigo – boja se dobiva od biljke indigofera tinctoria i alizarin (broćevo crvenilo), proizvod korijena biljke broća, *Rubia tinctorum*. Karmin je pak pigment animalnog podrijetla i dobiva se od košenilske uši, parazita, pa se zbog toga upotrebljava još naziv košenil.

#### **2.4.4. Punila**

Punila su čvrste, najčešće anorganske tvari prirodnog ili sintetskog podrijetla, koje mogu biti različitog kemijskog sastava. To su tvari koje su netopljive u primjenjenom mediju. Punila se dodaju radi postizanja željenih mehaničkih i optičkih svojstava, kao što su sjaj, čvrstoća prijanjanja, trajnost filma, reološka svojstva, otpornost na razne atmosferske utjecaje. Najčešća punila su prirodni barij-sulfat (barit), sintetski barij-sulfat, (permanently bijelilo), silikati kao što su milovka (talk), pirofilit, azbest, kaolin, karbonati kalcija (kalcit, mramor, kreda, dolomit), te različiti oksidi silicija [22].

#### **2.4.5. Aditivi**

Aditivi su pomoćne tvari koje se dodaju premazu za lakšu proizvodnju i primjenu, očuvanje boje tijekom skladištenja, te poboljšavanje svojstava filma. To su tvari koje se nalaze u maloj količini u premazu, ali imaju značajan utjecaj na svojstva premaza [22].

Prema nedostatku na koji djeluju, aditivi mogu biti :

- disperzanti i okvašivači
- aditivi protiv pjenjenja
- reološki aditivi
- aditivi za poboljšanje izgleda površine
- korozijski inhibitori
- katalizatori i sušila
- konzervansi svjetlosni stabilizatori

## **2.5. Priprema površine za nanošenje premaza**

### **2.5.1. Odmašćivanje površine**

Odmašćivanje je postupak odstranjivanja bioloških i mineralnih masnih tvari nakupljenih na površinama metala. Za odmašćivanje se koriste alifatski (lančani) ugljikovodici (petrolej, benzin), te halogenirani alifatski ugljikovodici (triflourtrikloretan, trikloretilen). Zapaljivost ugljikovodika predstavlja problem jer onemogućava grijanje prilikom upotrebe koje bi ubrzalo odmašćivanje. Upotrebljeni ugljikovodici ne smiju se bacati u kanalizaciju niti regenerirati destilacijom. Halogeni ugljikovodici nisu zapaljivi, pa se mogu koristiti pri povišenim temperaturama i regenerirati odvajanjem masnoća iz zamašćenih običnom destilacijom. Pare halogenih ugljikovodika uništavaju ozonski sloj u atmosferi. Iz tog razloga se prema preporuci međunarodnih organizacija za zaštitu okoliša zamjenjuju ekološki prihvatljivijim sredstvima za odmašćivanje.

Nedostatak je slabo miješanje s vodom što uzrokuje poteškoće prilikom odmašćivanja ploha koje su masne i mokre gdje se često susreću u praksi. Problem se rješava emulzijama organskih otapala u vodi ili emulzijama vode u organskim otapalima [25].

#### **2.5.1.2. Odmašćivanje mlazom vodene pare**

Koristi se za grubo odmašćivanje, smjesom vodene pare i vode, odnosno mlazom vodene pare, koja se proizvodi u kotlovima grijanjem vode na temperaturu iznad 150 °C. Postupak se temelji na mehaničkom udaru kapljica pri sudaru s masnom površinom i grijanju masnih tvari kondenzacijom pare i dodiru s vrućom vodom. S obradka dolazi do cijeđenja vode i masnih tvari. Da bi proces ubrzali možemo dodati sredstva za kvašenje i lužnate tvari. Ovim postupkom čistimo vrlo prljave predmete, gdje su masne tvari pomiješane s drugim nečistoćama [25].

## **2.5.2. Mehaničko čišćenje površine**

### 2.5.2.1. Ručno mehaničko čišćenje

Radi uklanjanja boje, hrđe ili kamenca s površine obratka koji labavo prijanjaju na podlogu koristi se postupak ručnog mehaničkog čišćenja. Zbog svoje sporosti ova se metoda koristi kod čišćenja na manjim mjestima na obratku i nije prikladna za veće plohe. Ručni alat koji se koristi za postupak obuhvaća žičane četke, strugala, dlijeta, čekići za lomljenje, abrazivi na raznim podlogama i sl. [25]

### 2.5.2.2. Strojno mehaničko čišćenje

Prednost strojnog mehaničkog čišćenja pred ručnim je brzina. Postupak se provodi korištenjem električnim ili pneumatskim uređajem. Kod četkanja postoje mokri i suhi postupak. Mokri postupak se provodi uz prisustvo otopine sapuna. Rotacijske četke mogu biti u obliku kistova i koluta koji prilikom rada rotiraju oko svoje osi. Kompaktni rotacijski brusni alati razlikuju se međusobno po obliku ploča, koluta, valjaka ili oni profilirani (tanjurasti, zvonoliki i čunjasti). Kompaktni brusni alati se međusobno razlikuju prema tvrdoći i veličini zrnaca abraziva, ali i otporu prema odvajanju tih zrnaca prilikom upotrebe, odnosno tvrdoći alata. Oznake velikim slovima P do Z imaju tvrdi alati, L do O srednje tvrdoće, E do K imaju meki alati [25].

### 2.5.2.3. Hidrodinamičko čišćenje

Tehnika čišćenja koja se temelji na energiji vode udarajući o površinu naziva se hidrodinamičko čišćenje ili vodeno pjeskarenje. Prilikom ovog postupka se upotrebljavaju abrazivna sredstva. U upotrebi su dva tipa čišćenja. HPWI - High Pressure Water Jetting pod tlakom višim od 700 bara. UPWI – Ultra High Pressure Water Jetting. Kod postupka čišćenja se koristi topla ili hladna voda. Ovim postupkom se stare boje, kamenac, okujina, ljuskave naslage hrđe, te druge nečistoće na površini.

Ovaj postupak je pogodan za velike površine. Postoji opasnost od korodiranja obrađene površine, budući da je čelik za izradu konstrukcija neotporan na vodu, te se iz tog razloga koristi inhibitor koji se dozira kako bi se spriječilo korodiranje površine kod čišćenja [25].



*Slika 20: Čišćenje površine mlazom vode [26]*

#### 2.5.2.4. Čišćenje mlazom abraziva

Čišćenjem mlazom abraziva postiže se najkvalitetnija priprema površine. Obrada mlazom pijeska naziva se pjeskarenje ili sačmarenje. Pjeskarenje je postupak čišćenja i izgladivanja tvrdih površina čvrstim česticama velike brzine uz pomoć komprimiranog zraka, gdje je površina obrađena do željenog stupnja čistoće. Pjeskarenjem se čiste metali i nemetali, odnosno ostale površine koje uobičajenim načinima čišćenja ne bi mogle biti očišćene [27].

U primjeni postoje 2 postupka pjeskarenja [28]: Suho abrazivno pjeskarenje i vlažno abrazivno pjeskarenje

Suho abrazivno pjeskarenje je postupak površinske obrade koji za postupak koristi komprimirani zrak i abrazivni materijal. Postupak se provodi bez upotrebe kemikalija i ekološki je prihvatljiv.

Vlažno abrazivno pjeskarenje je postupak površinske obrade u kojem se miješaju voda, abrazivni medij i komprimirani zrak. Postupak se obavlja u prostorima gdje postoji opasnost od eksplozije, zrakoplovna industrija, te osjetljivim automobilskim dijelovima. Mediji koji se koriste za vlažno pjeskarenje su staklo, keramika, aluminijev oksid.



*Slika 21: Strojni dio prije i poslije pjeskarenja [28]*

### **2.5.3. Nanošenje premaza**

Četke (kistovi) izrađuju se od snopova prirodnih i sintetičkih vlakana (vlati agave, svinjskih čekinja, poliamida). Gubici premaznog sredstva su minimalni kod nanošenja boje četkom, te se premaz dobro utrjava u podlogu. Pogodni su za nanošenje temeljnog sloja na konstrukcijski materijal, bojanje rubova, kutova. Prednost četkanja da se može raditi bez razrjeđivača, jer sami proizvodi imaju dovoljnu viskoznost koja je prilagođena ovom tipu nanošenja premaza na metalnu podlogu. Nedostatak ovog postupka je niska produktivnost, pojava tragova od kista, te neujednačenost debljine premaza koja negativno djeluje na estetiku premaza.

Valjci su, za razliku od četkanja, mnogo produktivniji te su pogodni za nanošenje boja na čelične trake i ploče. Nedostatak u odnosu na četkanje je da lošije utrjavaju boju, ali je sloj zato ravnomjerniji i glatkiji. Razrjeđivač se ne treba dodavati, a gubici su minimalni.

Lopaticice služe za nanošenje premaza i kitova koji su pastozni s velikim udjelom suhe tvari. Nanose se prevlake koje su neravnomjerno nanosene i hrapave, debljine od preko 0,1 mm. U odnosu na četkanje postiže se slabije utrjavanje.

Prskanje ili štrcanje boja i lakova je varijabilan postupak. Prskanje se može obavljati komprimiranim zrakom, bezračnim ili elektrostatičkim postupkom.

Prilikom postupka zračnog prskanja upotrebljavaju se pištolji u koje se uvodi zrak pod tlakom 0,12 do 0,50 MPa, i drugim vodom premazno sredstvo koje se pod utjecajem zraka raspršuje na komade. Ovim se postupkom mogu nanositi i višekomponentni naliči. Iz spremnika se premazno sredstvo nasisava u pištolj.

Za razliku od prethodnih postupaka nanošenja potrebno je prilagoditi viskoznost boje. Za hladno zračno prskanje, viskoznost se snižava dodavanjem razrjeđivača u boje. Sušenje se produžuje, dobivaju se tanji porozniji slojevi, te se povećava opasnost od požara uz nepovoljno ekološko djelovanje. Prednost postupka je ravnomjernost nanošenog sloja prevlake, produktivnost i estetski dojam. Nedostatak postupka je gubitak boje 20 do 50 %. Nedostatak se smanjuje provođenjem vrućeg zračnog prskanja. Postupak se provodi pri temperaturama od 35 do 80 °C. Smanjuje se viskoznost, pa nam upotreba razrjeđivača nije potrebna.

Nedostatak postupka je nemogućnost primjene za višekomponentne boje, te velike opasnosti od požara koja je potaknuta visokom temperaturom boje koja se grije u spremniku.

Postupak uranjanja se temelji na nanošenju boje na male predmete jednostavnog oblika. Boja se razrjeđuje, a višak se naknadno cijedi s predmeta. Prednost ovog postupka je minimalan gubitak boje, dok nedostaci uključuju nemogućnost dobivanja jednolično debele prevlake na predmetima koji su kompliciranog oblika.

Preljevanje je postupak pogodan za veće predmete, gdje se premazi po površini lako razlijevaju. Premazi se razrjeđuju zbog ravnomjernog prekrivanja površine. Prednost ovog postupka su mali gubici boje koja se nije primila na premet jer se višak boje skuplja u spremnike koji se nalaze ispod predmeta. Nakon toga se premet drži 10 minuta iznad posude sa razrjeđivačem, čime se usporava hlapljenje premaza što olakšava razlijevanje. Tako postižemo da nam je prevlaka ujednačena.

Elektrofereza je postupak kojim se premazuju metali u vodenim disperzijama ili otopinama boja i lakova. U tim otopinama ili disperzijama postoje pozitivno i negativno nabijene čestice polimernog veziva s pigmentima, pri čemu je voda negativno nabijena. Djelovanjem istosmjernog električnog polja čestice premaza putuju prema suprotno nabijenom obratku, a voda u suprotnom smjeru.

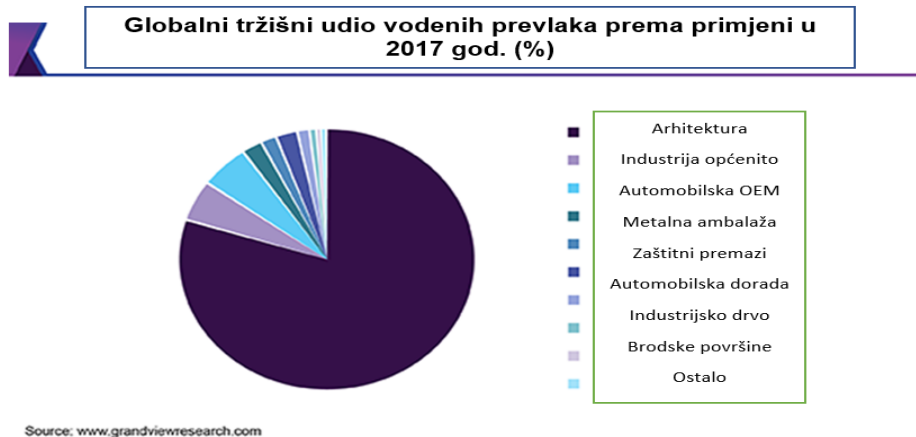
Dobivamo skoro suh nalič. Postupak traje 1-5 minuta, a prevlake koje dobivamo su jednolike debljine.

Postupak dobar za temeljne premaze debljine 20-35  $\mu\text{m}$ . Temeljni premazi mogu biti i profilirani (karoserije) [29].

## **2.6. Vodorazrijedivi premazi**

Tehnologije u proizvodnji premaza se neprestano razvijaju uslijed određenih zahtjeva krajnjih korisnika koji se odnose na kvalitetu proizvoda, konkurentskih firmi koje također razvijaju proizvode u funkciji zaštite metalnih površina, te utjecaja proizvoda na ljudsko zdravlje i okoliš. Vodorazrijedivi premazi se stoga sve više primjenjuju, jer ne sadrže lako hlapljiva, otrovna i zapaljiva otapala, koji će tijekom stvaranja filma onečistiti okoliš i ugroziti ljudsko zdravlje, a uz to pružaju jako dobra antikorozivna svojstva. To su premazi koji se sastoje od tvari odnosno veziva niže molekulske mase, koja imaju sposobnost dobrog otapanja u vodi. Međutim, vodorazrijedivi premazi ne pružaju toliko dobru zaštitu protiv korozije kao što su oni konvencionalni premazi na bazi organskih otapala, pa se ova tehnologija još uvijek treba razvijati. Vodorazrijedivi premazi nalaze primjenu u bojanju čeličnih konstrukcija izloženih negativnim utjecajima na samu konstrukciju, mostova, spremnika, cjevovoda, transportnih kontejnera, strojeva u poljoprivredi, automobilska industrija itd. Vodorazrijedivi premazi se skladište u plastične posude umjesto u čelične, da ne dođe do pojave korozije. Potrebno je koristiti demineraliziranu vodu s antibakterijskim aditivima zbog potrebe dobivanja određenog stupnja viskoznosti. Mješalice prilikom miješanja treba izbjegavati zbog pojave pjenjenja, koje otežava nanošenje. Vodorazrijedivi premazi su jako osjetljivi na temperaturu skladištenja. Zbog osjetljivosti na niske temperature u prijevozu se koriste grijani kamioni.





Slika 22: Globalna upotreba vodorazrjedivih premaza u pojedinim djelatnostima [30]

Tablica 3: Povijesni pregled razvoja vodorazrjedivih premaza [31]

Povijesni pregled razvoja vodorazrjedivih premaza	
1950.	Vodorazrjedivi anorganski cink silikat
1960.	Vodorazrjedivi premazi na bazi akrila
1970.	Vodorazrjedivi epoksi premazi
1980.	Vodorazrjedive dvokomponentne poliuretanske boje
2000.- danas	Cinkom bogati epoksidi, 2-K akrili, butadien stiren, uretan, epoksi-estri, poliesteri

Vodorazrjedivi premazi koji se koriste danas, te se se smatraju ekološkim [32]:

- premazi sa visokom suhom tvari (engl. High solid coatings)
- praškasti premazi (engl. Powder coatings)
- premazi koji otvrdnjavaju zračenjem (engl. Radiation curing coatings)
- vodotopivi i vodorazrjedivi premazi (engl. Waterborne coatings)

U tablici prikazane kategorije premaza prema postotku sadržaja otapala u premazu.

*Tablica 4: Sadržaj otapala kod različitih tipova premaza [31]*

Kategorija premaza	Sadržaj otapala (%)
Vodorazrjedivi premazi	<20
Praškasti premazi	0
Premazi s visokim udjelom suhe tvari	<30
Premazi s niskim udjelom otapala	<10
Konvencionalni premazi	40 do 70

### 2.6.1. Vrste vodorazrjedivih premaza

Podjela vodorazrjedivih premaza se zasniva na tome kako je vezivo fluidizirano:

Prema tome razlikujemo tri vrste premaza:

- Vodene otopine
- Vodene disperzije
- Vodene emulzije (lateks)

#### 2.6.1.1. Vodene otopine

Molekule veziva su u potpunosti topive u vodi, a povezivanje molekula moguće je uz dodatak organskog otapala polimerizacijom ili polikondenzacijom. Takvi premazi stoga sadrže i pomoćna organska otapala. Ta otapala mogu biti alkoholi, glikol-estri, te razna druga otapala koja sadrže kisik, a koja se ili miješaju ili su topiva u vodi. Postotak pomoćnih organskih otapala je između 10-15%. Sadržaj suhe tvari iznosi od 30-40 %, te u cilju osiguranja vodotopivosti i stvaranja filma postotak organskih otapala će biti relativno visok do 15%. Široko područje sušenja (fizikalno, oksidacijsko, pri povišenoj temperaturi) i širok niz mogućnosti primjene (uranjanje, polijevanje, elektrotaloženje, štrcanje) su neke od prednosti ovih otopina. Također, pružaju visoku kvalitetu sjaja i antikorozijsku zaštitu [33].

### 2.6.1.2. Vodene disperzije

Vodorazrjedivi sustavi koji nastaju disperzijom polimernih čestica u vodi nazivaju se vodene disperzije ili koloidni premazi. Čestice ovih koloida su polimeri visoke molekularne mase (stiren, butadien, akrilat). Disperzije sadrže male količine otapala (<5 masenih %), koji imaju ulogu u stvaranju filma, te će sušenjem djelomično hlapiti.

Tablica 5: Polimerne disperzije [34]

Polimerne disperzije				
Primarne disperzije		Sekundarne disperzije		
Prirodni lateks	Sintetički lateks	Umjetni lateks	Blok kopolimerne disperzije	PCC

Postupak stvaranja filma se dijeli u 3 faze [33]:

1. Hlapljenje vode i vodotopivih otapala, koji ostavljaju gusto pakirani sloj lateks čestica
2. Deformacija čestica iz njihovog sfernog oblika, što ima za posljedicu kontinuirani, ali slabi film
3. Koalescenciju, relativno spor proces u kojem se polimerne molekule raspršuju i stvaraju mrežu, jačajući film. Veoma je važan podatak minimalna temperatura stvaranja filma, tj. najniža temperatura pri kojoj koalescent dovoljno djeluje da stvori kontinuirani film. Glavni čimbenik kontrole minimalne temperature stvaranja filma je  $T_s$  (temperatura staklenja) polimera u česticama. Većina boja ovog tipa formira filmove koalescencijom pri sobnoj temperaturi.

### 2.6.1.3. Vodene emulzije

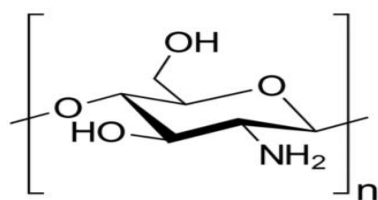
Emulzije ili lateks boje su slične vodenim disperzijama. Veziva u emulziji imaju tendenciju stvaranja nakupina i zbog toga je potreban emulgator da drži nakupine u suspenziji. Proizvode se koristeći razna veziva uključujući butadien-stiren kopolimer, polivinil acetata, akril, alkide i polistiren. Povećana propustljivost lateks boja omogućava im da „dišu“ smanjujući šansu za stvaranje mjehura i ljuštenje [33].

## 2.7. Kitozan

Razvoj materijala visokih performansi, koji će uz to i udovoljavati uvjetima očuvanja okoliša i isplativosti predstavlja velik izazov za znanstvenu zajednicu. Cilj je imati „aktivnu“ prevlaku koja se sastoji od pasivne polimerne matrice u kojoj su aktivni kemijski spojevi, kao što su inhibitori korozije. Prednost ovog načina je upotreba relativno male količine inhibitora, kao i ta da se inhibitori „imobiliziraju“ u premazu, pa se smanjuje mogućnost ispiranja inhibitora u okoliš, te dobivanje dugotrajnijih zaštitnih filmova. Iz tog razloga nam je cilj dobiti prirodni polimer koji je topljiv u vodi, da se izbjegne upotreba štetnih otapala (toulen, ksilen, aceton), koji su neophodni za primjenu i uklanjanje komercijalnih premaza. Tu svoju primjenu nalazi kitozan, koji je alternativa konvencionalnim premazima. Odlikuje se biokompatibilnosti, te vrhunskim prijanjanjem na metalnu podlogu [35].

Sirovina za dobivanje kitozana je hitin, koji je drugi najrasprostranjeniji prirodni polimer. Izolira se iz mekušaca kao što su lignje te egzoskeleta člankonošaca kao što su jastozi, rakovi škampi. Kitozan je jedan od derivata hitina koji je dobiven reakcijom deacetilacije hitina. Reakciju je prvi opisao francuski kemičar Charles Rouget 1859. godine.

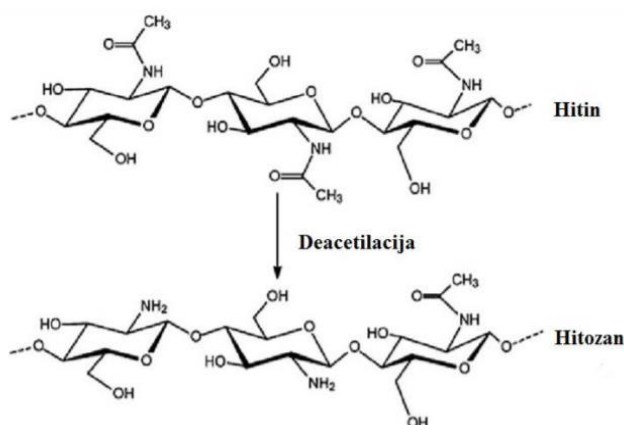
Kitozan je linearni polisaharid koji je sastavljen od D-glukozamina i N-acetil-D-glukozamina, deacelitrani je derivat hitina. Kitozan se dobiva termokemijskim deacetiliranjem hitina u prisutnosti lužine a prirodno se javlja samo kod određenih gljivica (Mucoraceae). Topljiv je u razrijeđenim jakim kiselinama, osim u sumpornoj i fosfornoj kiselini, te razrijeđenim slabim kiselinama kao što su octena, mravlja, jabučna, laktidna kiselina [36].



Slika 23: Kemijska struktura kitozana [37]

Proces pripreme kitozana kreće tako da ćemo isprati oklop raka, gdje dolazi do otapanja određenih organskih spojeva, proteina i nečistoća s oklopa.

Osušeni oklop se melje u prah. Prah se deprotonira s dodatkom 3% otopine natrijeve lužine 1h, pri temperaturi od 60 C° uz konstantno mješanje. Skuhanu sirovinu ostavljamo na hlađenje do sobne temperature. Ohlađena smjesa se filtrira uz konstantno ispiranje vodom 30 minuta, te se nakon završetka procesa ostavlja na sušenje u sušionik. Klorovodičnom kiselinom se 1h uzorak demineralizira, te se smjesa vakuum filtrira uz ispiranje vodom 30 minuta i sušenja u sušioniku. Postupak uklanjanja boje je završni korak. Acetonom se djeluje na uzorak 10 minuta, nakon čega slijedi sušenje 2h na sobnoj temperaturi. Nakon sušenja uzorak se izbjeljuje 0,315% otopinom natrijeva hipoklorita 5 minuta na sobnoj temperaturi. Dobiveni hitin se ispere vodom i suši vakuumom 2-3 h. Uklanjanjem acetilnih skupina hitina (deacetilacijom) dobije se kitozan. Deacetilacija se provodi s dodatkom otopine natrijeva ili kalijeve hidroksida, pri temperaturi 90°C na 2h [36].



Slika 24: Postupak deacetilacije [38]

## **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

### **3.1. Cilj rada**

Eksperimentalni dio diplomskog rada sastoji se od pripreme premaza na bazi prirodnog polimera kitozana uz dodatak ekološki prihvatljivog inhibitora korozije eukaliptola. Da bi se poboljšala svojstva zaštitnog premaza u otopinu je dodavan i titanijev (IV) oksid ( $\text{TiO}_2$ ).

Laboratorijska ispitivanja provedena su u laboratorijima Veleučilišta u Karlovcu. U kemijskom laboratoriju pripremljene su otopine kitozana i ispitivani premazi i ispitana je brzina korozije gravimetrijski i određen sadržaj željeza u otopinama kiselina spektrofotometrijski.

U strojarskom laboratoriju vršilo se brušenje i poliranje uzoraka čelika i ispitane su površine uzoraka optičkim metalografskim mikroskopom.

Cilj rada bio je ispitati zaštitno djelovanje premaza na bazi kitozana uz dodatak eukaliptola i  $\text{TiO}_2$  na koroziju čelika u 5% otopini solne kiseline koja se koristi za dekapiranje ugljičnih i niskolegiranih čelika na temperaturama do  $25^\circ\text{C}$ .

### **3.2. Materijali**

#### **3.2.1. Uzorci čelika**

Sva ispitivanja provedena su na uzorcima čelika č.4230, promjera 19 mm i prosječne debljine 5 mm. S obzirom da obrada i čišćenje površine metala utječu na konačna svojstva premaza u radu je ispitano nanošenje premaza na uzorke čelika koji su bili samo brušeni (brusni papir granulacije 800) i na uzorke istog čelika koji su nakon brušenja i polirani i odmašćeni u etanolu.

Sastav ispitivanog čelika prikazan je u Tablici 6.

Tablica 6: Sastav ispitivanog čelika Č.4230 [39]

C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe
0,68-0,77	0,90-1,10	0,40-0,60	max 0,025	0,01-0,03	0,60-0,80	ostalo

### 3.2.2. Priprema premaza na bazi kitozana i TiO<sub>2</sub>

Premazi su pripremani tako da se određena količina kitozana (Sigma Aldrich) otopi u 0,05% otopini octene kiseline uz konstantno miješanje na magnetskoj mješalici u vremenu od 24 sata da bi se dobila 1,5% otopina kitozana. Nakon miješanja u otopinu kitozana čija je pH vrijednost iznosila 3,5 dodavana je otopina NaOH da bi se pH vrijednost povisila na 6,5. U takvu otopinu dodano je 2% glicerola kao plastifikatora te 25% etanola (98%) te su iz takve osnovne otopine pripremani premazi.

U radu su ispitane sljedeće otopine odnosno premazi na uzorcima čelika 4230 i to redom kako slijedi:

**Premaz 1:** osnovna otopina kitozana (prethodno opisani postupak)

**Premaz 2:** u osnovnu otopinu kitozana dodan je eukaliptol kao inhobitor korozije u količini od 100 µL na 100 mL otopine.

**Premaz 3:** u osnovnu otopinu kitozana dodano je 5% praha TiO<sub>2</sub>

**Premaz 4:** otopini kitozana uz dodatak 5% TiO<sub>2</sub> dodano je 100 µL eukaliptola na 100 mL pripremljene otopine.

### 3.2.3. Otopine kiseline

U radu se za ispitivanje korozije koristila 5% otopina solne kiseline (HCl).

### 3.3. Metode rada

#### 3.3.1. Nanošenje premaza

Pripremljeni premazi nanosili su se na uzorke čelika metodom lijevanja kapljice pomoću mikropipete tako da se na površinu uzorka nanese 300  $\mu\text{L}$  ispitivanog premaza. Nakon nanošenja premazi su sušeni 24 sata na sobnoj temperaturi nakon čega se pristupilo ostalim metodama.



*Slika 25: Nanošenje premaza na površinu uzorka čelika*

#### 3.3.2. Određivanje debljine premaza

Debljina premaza određena je na temelju razlike debljine uzorka čelika prije i nakon nanošenja i sušenja ispitivanog premaza pomoću digitalnog mikrometra Insize, 3109-50A tako da se za svaki uzorak čelika debljina mjerila na nekoliko različitih mjesta.

#### 3.3.3. Gravimetrijsko određivanje brzine korozije

Ova metoda određivanja brzine korozije zasniva se na mjerenju mase uzorka prije i nakon izlaganja djelovanju korozivnog medija, da bi se odredio gubitak ili prirast mase uzorka nakon djelovanja korozivnog medija.

Uzorci čelika bez premaza (polirani ili samo brušeni) i s premazima nakon sušenja vagani su na analitičkoj vagi točnosti  $\pm 0,0001$  g, te su uranjeni u otopinu 5% solne kiseline u vremenu od 2 h. Provodila su se paralelna mjerenja na 2 uzorka.



Nakon navedenog vremenskog perioda, uzorci čelika su izvađeni iz otopina, osušeni i vagani na analitičkoj vagi da se utvrdi razlika s obzirom na početnu masu.

### 3.3.3.1. Određivanje brzine korozije

Brzina korozije se može izračunati prema sljedećem izrazu:

$$v = \frac{\Delta m}{S \Delta t} \quad (1)$$

gdje je:  $\Delta m$  – razlika u masi uzorka prije i nakon izlaganja solnoj kiselini (mg)

$v$  – brzina korozije ( $\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )

$S$  – površina uzorka ( $\text{cm}^2$ )

$\Delta t$  – vrijeme trajanja pokusa (sati)

### 3.3.4. Određivanje sadržaja željeza u otopinama spektrofotometrijski

Sadržaj željeza u otopini 5% HCl određen je spektrofotometrijski i to nakon što su otopinama kiselina bili izloženi uzorci čelika 2 sata.

Sadržaj željeza određen je metodom s otopinom kalijevog tiocijanata (KSCN) na spektrofotometru Hach Lange (DR 1900) prikazanim na slici 26.



Slika 26: Prijenosni spektrofotometar Hach Lange

Metoda se bazira na tome da željezo u obliku  $\text{Fe}^{3+}$ -iona reagira u kloridno kiselom mediju sa  $\text{SCN}^-$ -ionom (tiocijanat ionom) i stvara kompleksni ion  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$  koji je crveno obojen. Nastali kompleksni ion ima maksimum apsorpcije elektromagnetskog zračenje kod valne duljine od  $\lambda = 480 \text{ nm}$ .

Prvo se pripreme standardne otopine  $\text{Fe}^{3+}$  različitih koncentracija, dodaje im se 4 mL otopine 1 M KSCN (kalijev-tiocijanat) i mjeri vrijednost apsorpcije na 480 nm. Na osnovu dobivenih vrijednosti apsorpcije dobije se standardna krivulja, a koncentracija željeza u ispitivanom uzorku očita se iz pravca linearne regresije.



Slika 27: Pripremljene otopine za određivanje sadržaja željeza spektrofotometrijski

### **3.3.5. Snimanje površina uzoraka čelika metalografskim mikroskopom**

Površine uzoraka čelika bez premaza i s premazima, kao i nakon djelovanja 5% otopine solne kiseline snimljene su metalografskim optičkim mikroskopom Olympus Tokio, Epityp II, Type MO21 pri uvećanju 250 X.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Nanošenje premaza



Slika 28: Uzorci čelika prije (sp1-polirani) i nakon nanošenja i sušenja premaza 1 (1a), premaza 2 (2a), premaza 3 (3a) i premaza 4 (4a)



Slika 29: Uzorci čelika prije (sp2-brušeni) i nakon nanošenja i sušenja premaza 1 (1b), premaza 2 (2b), premaza 3 (3b) i premaza 4 (4b)

Na slikama 28. i 29. vidljiv je izgled uzoraka poliranog i brušenog čelika 4230 prije i nakon nanošenja ispitivanih prevlaka kitozana i sušenja na sobnoj temperaturi u trajanju od 24 sata. Na slici 28. koja prikazuje uzorke poliranog čelika vidljivo je da je kod prevlake koja je sadržavala samo kitozan bez dodanog inhibitora (eukaliptola) došlo do određene reakcije s površinom čelika, dok u slučaju prevlake s dodatkom inhibitora takva promjena nije uočena. Također je došlo i do vidljive promjene boje i na uzorcima koji su sadržavali  $\text{TiO}_2$  što također upućuje da nakon 24 sata dolazi do reakcije sastojaka prevlake i površine čelika.

Slično se može primjetiti i na slici 29. kod uzoraka čelika koji su bili samo brušeni, iako je vidljivo da je reakcija na uzorku s prevlakom čistog kitozana puno manjeg intenziteta, dok su površine uzoraka čelika s  $\text{TiO}_2$  značajnije promijenile boju, odnosno izreagirale s primjenjenim prevlakama.

## 4.2. Izračunate vrijednosti debljine premaza

Tablica 7: Debljine premaza na poliranim uzorcima čelika Č. 4230

Debljina premaza ( $\mu\text{m}$ )			
Premazi	Maks. Vrijednost	Min. vrijednost	Srednja vrijednost
Premaz 1	108	88	94
Premaz 2	132	120	125
Premaz 3	215	193	210
Premaz 4	216	190	208

Tablica 8: Debljine premaza na brušenim uzorcima čelika Č. 4230

Debljina premaza ( $\mu\text{m}$ )			
Premazi	Maks. Vrijednost	Min. vrijednost	Srednja vrijednost
Premaz 1	115	90	102
Premaz 2	138	126	131
Premaz 3	197	175	189
Premaz 4	212	196	201

U tablicama 6. i 7. dane su izračunate vrijednosti debljina premaza kitozana, iz kojih je vidljivo da najdeblje premaze tvori otopina kitozana uz dodatak  $\text{TiO}_2$  (oko  $200 \mu\text{m}$ ) dok su premazi kitozana bez  $\text{TiO}_2$  manje debljine oko  $100 \mu\text{m}$ . Iz navedenih rezultata se može zaključiti da dodatak  $\text{TiO}_2$  očito utječe na proces umrežavanja polimerne strukture, te da sušenjem dolazi do stvaranja kompaktnijeg sloja.

### 4.3. Gravimetrijska određivanja

Na temelju dobivenih rezultata mjerenja mase čistih uzoraka čelika i uzoraka čelika s ispitivanim premazima mogli su se dobiti podaci o masi prevlake na površini metala. Izračunate mase prevlaka na uzorcima čelika prikazane su u tablici 8.

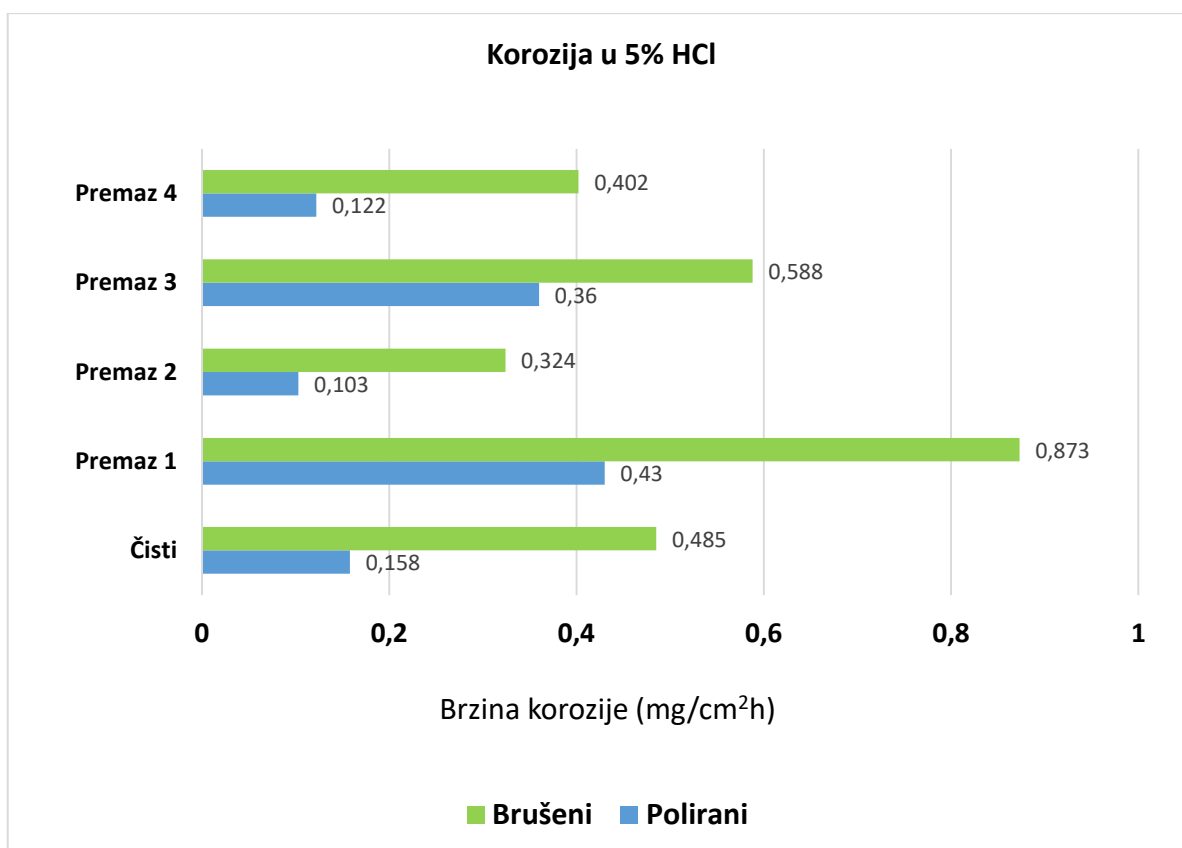
*Tablica 9: Mase suhih premaza na uzorcima poliranog i brušenog čelika Č.4230*

<b>Premaz</b>	<b>Mase prevlake (mg)</b>	
	<i>Polirani čelik</i>	<i>Brušeni čelik</i>
<b>Premaz 1</b>	13,6	15,8
<b>Premaz 2</b>	20,6	21,5
<b>Premaz 3</b>	30,2	27,8
<b>Premaz 4</b>	29,4	28,3

Kao što je bilo i za očekivati s obzirom na debljine dobivenih premaza, i mase premaza su potvrdile da dodatak TiO<sub>2</sub> značajnije utječe na svojstva prevlake kitozana, a dobiveni rezultati su u korelaciji s izračunatim debljinama premaza kitozana.

#### 4.3.1. Određivanje brzine korozije u otopini 5% HCl

Da bi se ispitala mogućnost zaštinog djelovanja prevlaka na bazi kitozana, uzorci brušenog i poliranog čelika 4230 s ispitivanim premazima izloženi su djelovanju 5% solne kiseline u trajanju od 2 sata. Uzorci su izvagani prije uranjanja u kiselinu, a nakon 2 sata izlaganja solnoj kiselinu, isprani su u destiliranoj vodi i osušeni na zraku do konstante mase. Na temelju razlike u masi prije i poslije izlaganja solnoj kiselinu, izračunate su vrijednosti brzina korozije i prikazane na slici 30.



Slika 30: Brzine korozije uzoraka čelika u 5% otopini solne kiseline pri 25°C

Iz slike 30. vidljivo je da uzorci čelika koji su samo brušeni, no ne i polirani pokazuju znatno veću vrijednost brzine korozije u odnosu na uzorke koji su i polirani, što ukazuje na to da premazi na nepoliranim uzorcima nemaju takav stupanj zaštite kao i na poliranim uzorcima čelika. Ako se usporede vrijednosti brzina korozije čelika bez premaza kitozana i s premazom koji je sadržavao samo kitozan bez inhibitora eukaliptola, vidljivo je da ovaj premaz nema zaštitno djelovanje na površini čelika, već suprotno, dolazi do značajne korozije kako brušenog tako i poliranog čelika. Ovaj rezultat je u korelaciji s vidljivom promjenom na površini čelika s premazom 1 nakon

sušenja, gdje je uočeno, a sada i potvrđeno da navedeni premaz kitozana dovodi do ubrzane korozije čelika. Ovakav rezultat mogao bi biti posljedica toga da se kitozan mora otapati u octenoj kiselini da bi se mogao polimerizirati, a sama octena kiselina djeluje korozivno na ispitivani čelik.

Dodatkom inhibitora eukaliptola u otopinu kitozana (Premaz 2) dolazi do značajnijeg smanjenja vrijednosti brzine korozije u odnosu na brzinu korozije koja je dobivena za čelik s premazom 1. Također, vrijednosti brzina korozije su manje u odnosu na brzinu korozije nezaštićenog čelika, što ukazuje da premaz kitozana s eukaliptolom ima zaštitno djelovanje i mogao bi se primjeniti u zaštiti čelika od korozije.

Premaz 3 koji je sadržavao i  $\text{TiO}_2$  ali bez inhibitora također nije pokazao dobra zaštitna svojstva na ispitivanim uzorcima čelika, jer su dobivene brzine korozije veće u odnosu na brzine korozije čelika bez premaza. I kod ovog premaza, odnosno premaza kitozana s dodatkom  $\text{TiO}_2$  zaštitno djelovanje se može postići dodatkom eukaliptola (Premaz 4) čime se brzine korozije smanjuju i postižu manje vrijednosti i u odnosu na one koje su dobivene za čelik bez prevlake. Ovakvi rezultati ukazuju da i ova prevlaka ima zaštitno djelovanje na ispitivanom čeliku 4230.



Slika 31: Uzorci poliranog čelika nakon 2h djelovanja 5% otopine HCl



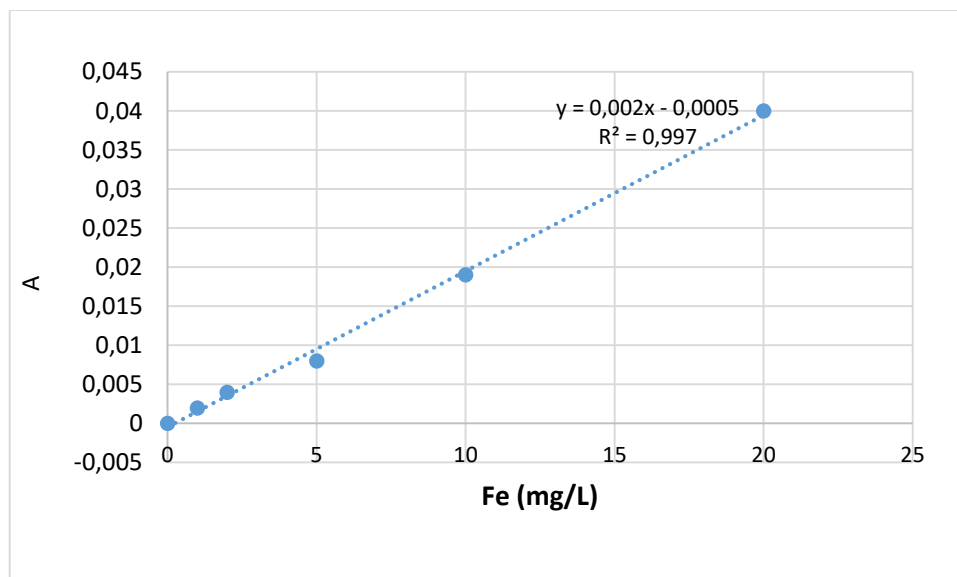
Slika 32: Uzorci brušenog čelika nakon 2h djelovanja 5% otopine HCl



#### 4.4. Određivanje sadržaja željeza u otopinama

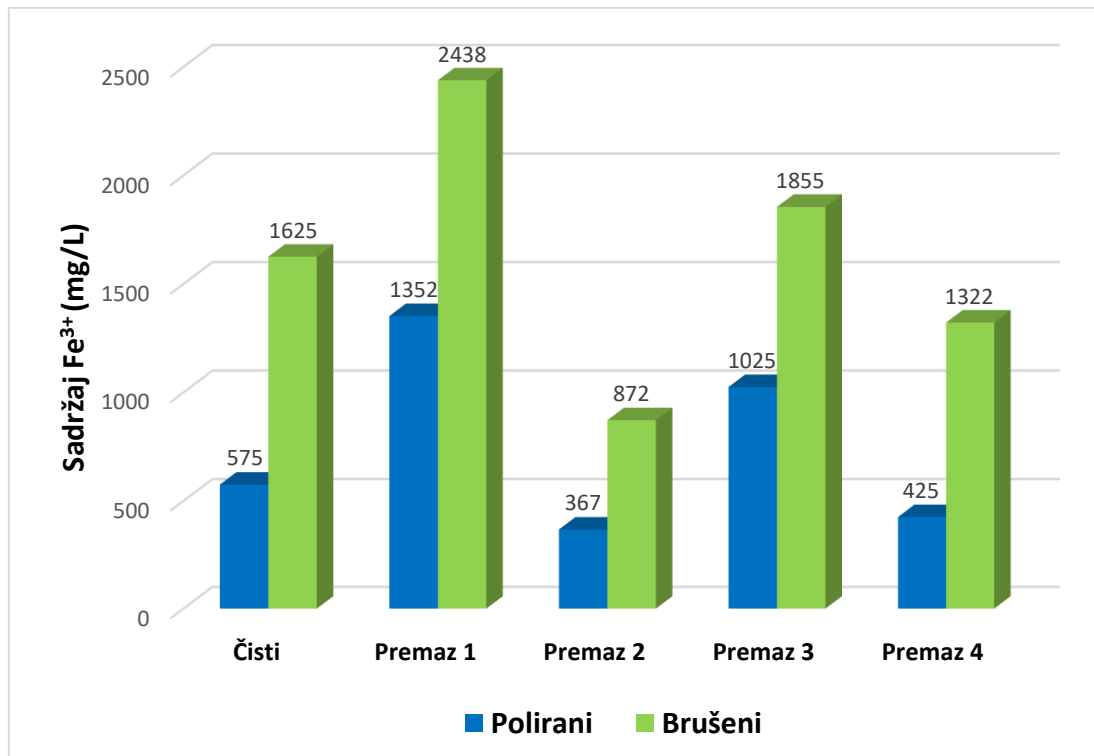
Sadržaj željeza u otopinama kiselina kojima su bili izloženi uzorci čelika bez i s ispitivanim premazima u vremenu od 2 h na 25°C određen je spektrofotometrijski.

Po dva kontrolna uzorka čelika stavljeni su u 100 mL 5% otopine solne kiseline, te je nakon 2 h izlaganja uziman 1 mL otopine kiseline u odmjernu tikvicu od 100 ml, dodano 4 mL otopine kromogenog reagensa (KSCN) i nadopunjeno destiliranom vodom do oznake. Iz baždarnog dijagrama, očitane su vrijednosti sadržaja željeza za svaku otopinu, a dobivena vrijednost preračunata je na ukupni volumen otopine kiseline odnosno na sadržaj željeza u 100 ml otopine.



Slika 33: Baždarni dijagram za određivanje sadržaja  $Fe^{3+}$  u uzorcima kiselina

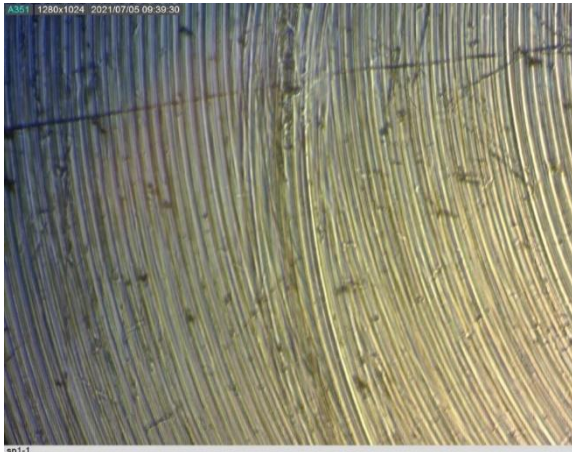
Sadržaj željeza u otopinama kiselina nakon izlaganja uzoraka čelika u vremenu od 2 h prikazan je na slici 34.



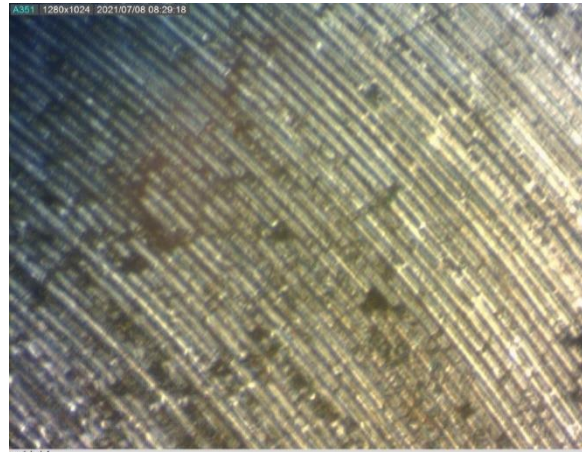
Slika 34: Sadržaj  $Fe^{3+}$  u otopinama kiselina nakon izlaganja uzoraka čelika u vremenu od 2h na 25 °C

Da bi se potvrdili rezultati dobiveni gravimetrijskim određivanjem brzine korozije čelika 4230 u 5% otopini solne kiseline, u otopinama kiselina određen je sadržaj otopljenog željeza spektrofotometrijski. Rezultati koji su prikazani na slici 34. potvrđuju dobivene rezultate gravimetrijske analize i ukazuju na to da premazi kitozana koji ne sadrže inhibitor eukaliptol (Premaz 1 i 3) nemaju zaštitno djelovanje na čelik. Sukladno tome u otopinama kojima su bili izloženi došlo je do značajnijeg otapanja čelika što je i rezultiralo visokim vrijednostima količine željeza u istim otopinama. S druge strane, one otopine kiselina kojima je bio izložen čelik s premazima koji su sadržavali eukaliptol (Premaz 2 i 4) sadržavale su znatno manju količinu otopljenog željeza, ukazujući na potencijalno zaštitno djelovanje ovih premaza.

#### 4.5. Površine uzoraka snimljene optičkim metalografskim mikroskopom

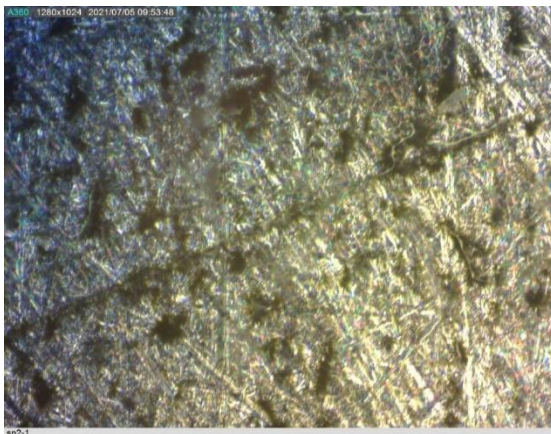


Polirani čelik

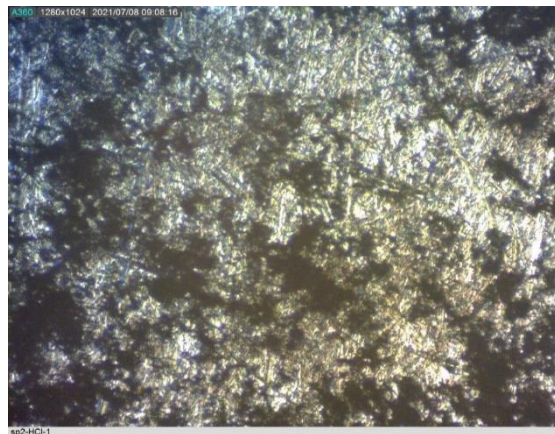


Nakon 2 h u 5% HCl

*Slika 35: Površine poliranog čelika snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije i nakon izlaganja djelovanju 5% otopine u HCl u trajanju od 2 h na 25 °C*



Brušeni čelik



Nakon 2 h u 5% HCl

*Slika 36: Površine brušenog čelika snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije i nakon izlaganja djelovanju 5% otopine HCl u trajanju od 2 h na 25 °C*

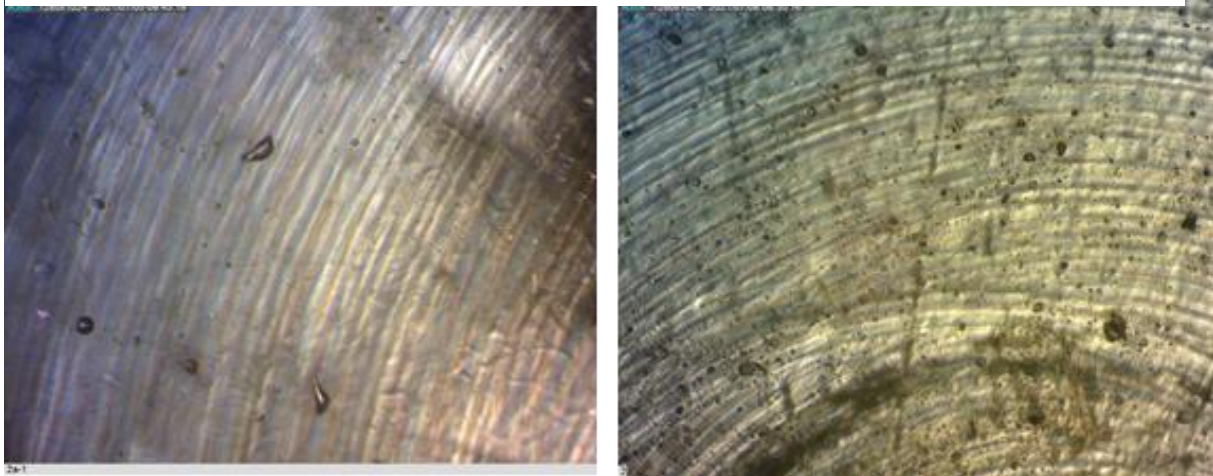
Površine uzoraka čelika snimljene su optičkim metalografskim mikroskopom pri povećanju od 250X da bi se dobio uvid u stanje površine čelika prije i nakon izlaganja uzoraka otopini solne kiseline i potvrdili prethodno dobiveni rezultati. Slika 35. prikazuje površine poliranog čelika 4230 prije i nakon izlaganja 5% otopini solne kiseline. Iz slike je vidljivo da solna kiselina ne uzrokuje značajnije oštećenje površine poliranog čelika, dok su oštećenja čelika koji je samo brušen no ne i poliran daleko opsežnija (Slika 36.). Također je vidljivo da su oštećenja u vidu sitnih rupica, odnosno u 5% otopini HCl dolazi



do pojave tzv. pitting korozije čelika. Na temelju ovih rezultata jasno je da priprema površine itekako utječe na konačan rezultat i na brzinu odvijanja samog korozijskog procesa.



*Slika 37: Površine poliranog čelika s Premazom 1 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije i nakon izlaganja djelovanju 5% otopine HCl u trajanju od 2 h na 25 °C*



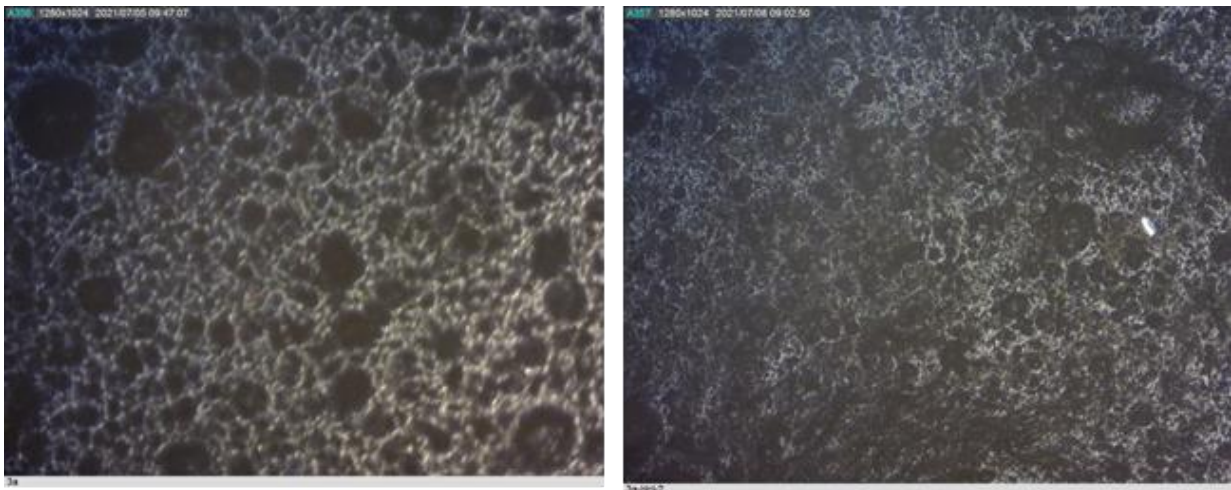
*Slika 38: Površine poliranog čelika s Premazom 2 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije i nakon izlaganja djelovanju 5% otopine HCl u trajanju od 2 h na 25 °C*

Na slici 37. vidljivo je da je premaz kitozana bez inhibitora (Premaz 1) nehomogen, odnosno vidljivi su mjehurići zraka na površini čelika nakon sušenja, dok s druge strane izlaganje solnoj kiselini dovodi do pojave većih rupičastih oštećenja, a ono što je interesantno da su ta oštećenja vidljiva ispod površine premaza, ukazujući na to da

sami premaz uzrokuje pojavu korozije ovog čelika, najvjerojatnije kao što je već prethodno rečeno uslijed sadržaja octene kiseline u kojoj je kitozan otapan.

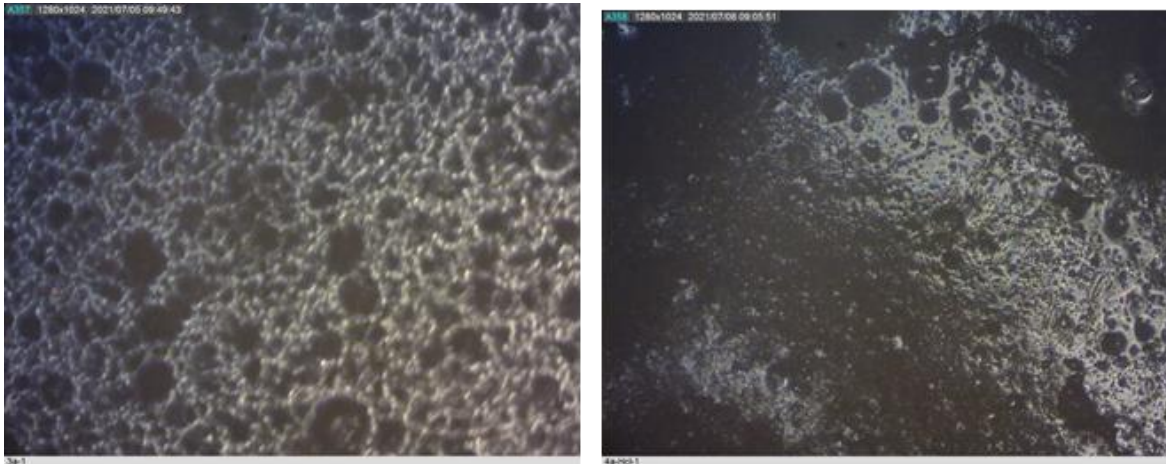
Slika 38. prikazuje površine poliranog čelika s premazom 2 (kitozan + eukaliptol), te je kod ovog premaza vidljivo da je sami premaz homogen i da izlaganje solnoj kiselini ne dovodi do značajnijeg razaranja površine (vidljiva vrlo mala oštećenja u obliku sitnih rupica).

Slika 39. prikazuje površine poliranog čelika s premazom koji je sadržavao  $\text{TiO}_2$ , prije i nakon izaganja solnoj kiselini, te se može uočiti da premaz kitozana ima poroznu strukturu te također da nije homogen. Na slici 40. prikazana je površina poliranog čelika s premazom koji je sadržavao  $\text{TiO}_2$  i eukaliptol, gdje je nakon izlaganja djelovanju solne kiseline došlo do znatno manjeg oštećenja površine u odnosu na oštećenja s premazom 3 bez inhibitora.

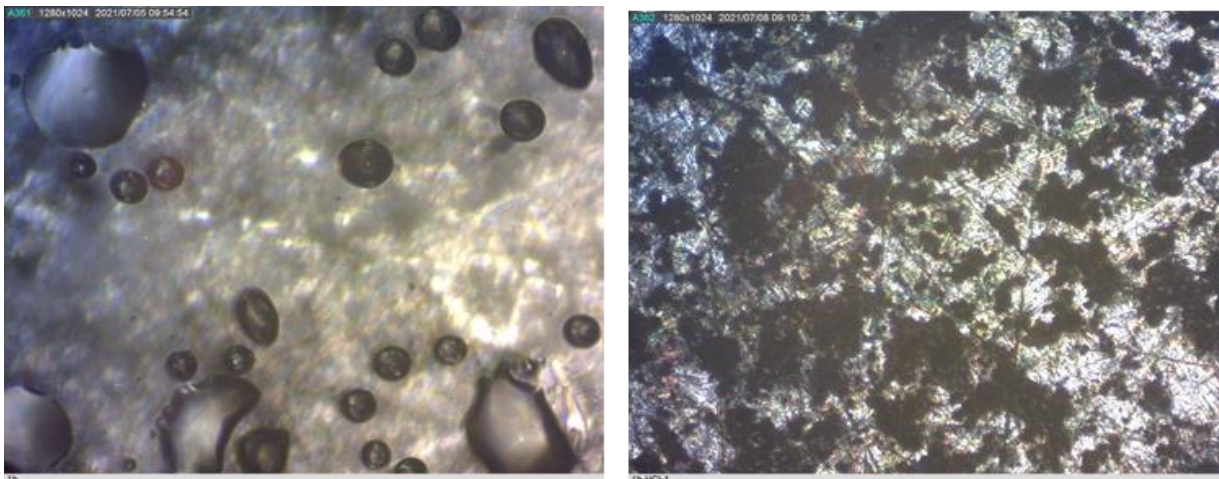


*Slika 39: Površine poliranog čelika s Premazom 3 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije i nakon izlaganja djelovanju 5% otopine HCl u trajanju od 2 h na 25 °C*



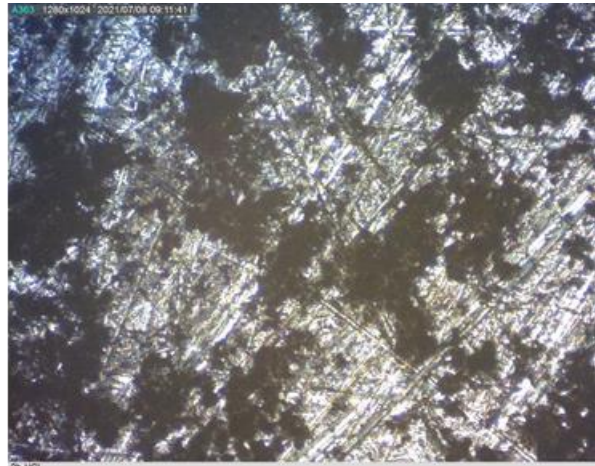


*Slika 40: Površina poliranog čelika s Premazom 4 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije i nakon izlaganja djelovanju 5% otopine HCl u trajanju od 2 h na 25 °C*

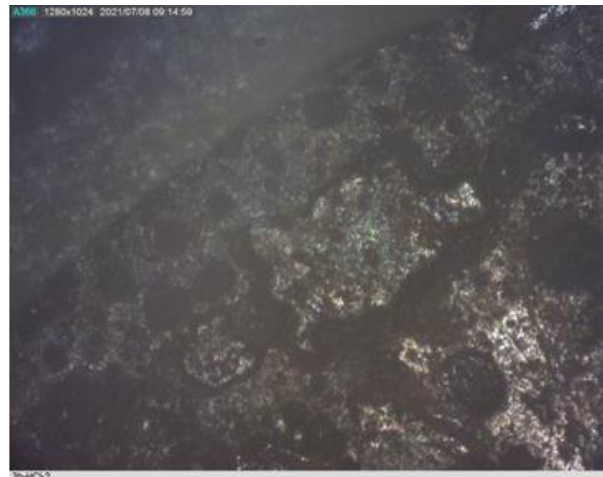
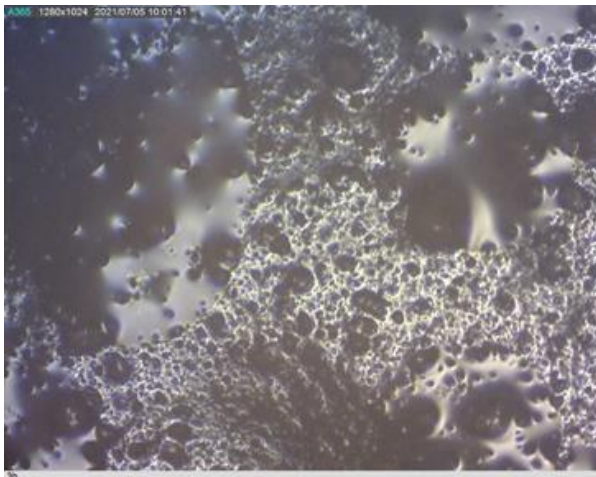


*Slika 41: Površine brušenog čelika s Premazom 1 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije i nakon izlaganja djelovanju 5% otopine HCl u trajanju od 2 h na 25 °C*

Premaz kitozana je nehomogen i na brušenom čeliku (slika 41.), no u odnosu na polirani čelik površina nakon izlaganja solnoj kiselini je daleko oštećenija, odnosno vidljivo je da premaz 1 koji ne sadrži eukaliptol tj. inhibitor ne pokazuje nikakva zaštitna svojstva na brušenom čeliku. Iako se na slici 42. gdje je prikazana površina brušenog čelika s premazom 2 nakon izlaganja HCl-u i ovdje može primjetiti oštećenje u vidu većih rupica, no ako se usporedi s površinom čelika s premazom 1 vidljivo je da su oštećenja znatno manja.



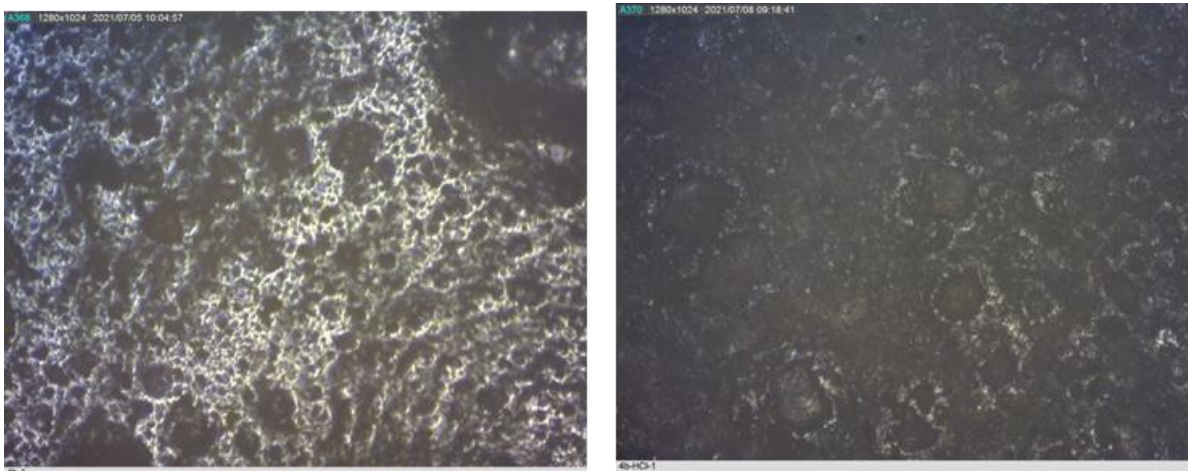
Slika 42: Površine brušenog čelika s Premazom 2 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije i nakon izlaganja djelovanju 5% otopine HCl u trajanju od 2 h na 25 °C



Slika 43: Površine brušenog čelika s Premazom 3 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije i nakon izlaganja djelovanju 5% otopine HCl u trajanju od 2 h na 25 °C

Slike 43. i 44. prikazuju površine brušenog čelika s premazom 3. i 4. odnosno s premazima kitozana s dodatkom  $\text{TiO}_2$ . I ovdje je vidljiva karakteristična morfologija površine za ovaj premaz, iako su oštećenja nakon izlaganja djelovanju 5% solne kiseline daleko opsežnija u odnosu na iste premaze na poliranom čeliku.





*Slika 44: Površine brušenog čelika s Premazom 4 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije i nakon izlaganja djelovanju 5% otopine HCl u trajanju od 2 h na 25 °C*

Nakon provedenih ispitivanja premaza kitozana u zaštiti čelika od korozije u solnoj kiselini, važno je napomenuti da su svi ispitivani premazi topivi u vodenim otopinama, odnosno u otopini solne kiseline, te je njihovo potencijalno zaštitno djelovanje zapravo kratkotrajno. Kod svih premaza primjećeno je da nakon 3 sata izlaganja solnoj kiselini dolazi do njihovog odvajanja s površine čelika, pa bi se ovaj način zaštite mogao primjeniti samo kao privremena zaštita. Slične zaključke dala su i prijašnja istraživanja koja također ukazuju na potencijalnu privremenu zaštitu premazima na bazi kitozana, kao i kitozana s dodatkom  $\text{TiO}_2$ , no isto tako i na mogućnost korištenja ovakvih premaza kao aktivne/pametne zaštite metala, no i premaza kitozana kao nositelja odnosno spremnika različitih inhibitora [40-42].



## 5. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenih istraživanja zaštitnog djelovanja premaza na bazi kitozana i eukaliptola, kao i premaza uz dodatak  $\text{TiO}_2$  na koroziju čelika u 5% otopini solne kiseline došlo se do sljedećih zaključaka:

1. Najdeblje premaze tvori otopina kitozana uz dodatak  $\text{TiO}_2$  što ukazuje da dodatak  $\text{TiO}_2$  očito utječe na proces umrežavanja polimerne strukture.
2. Obrada površine utječe na brzinu korozije ispitivanih uzoraka, pa su tako uzorci čelika koji su samo brušeni, no ne i polirani pokazali znatno veće vrijednosti brzina korozije u odnosu na uzorke koji su i polirani.
3. Premaz koji je sadržavao samo kitozan bez inhibitora eukaliptola, kao i premaz uz dodatak  $\text{TiO}_2$  ne pokazuju zaštitno djelovanje na čeliku, već dolazi do značajne korozije kako brušenog tako i poliranog čelika. Ovakav rezultat najvjerojatnije je posljedica toga da se kitozan mora otapati u octenoj kiselini da bi se mogao polimerizirati, a sama octena kiselina djeluje korozivno na ispitivani čelik.
4. Dodatak inhibitora eukaliptola u otopinu kitozana, kao i premaz s  $\text{TiO}_2$  dovodi do smanjenja vrijednosti brzina korozije, odnosno premaz kitozana s eukaliptolom, kao i premaz kitozana s  $\text{TiO}_2$  i eukaliptolom pokazuju zaštitno djelovanje kako na poliranim, tako i na brušenim uzorcima čelika 4230.
5. Određivanjem sadržaja željeza u otopinama kiselina spektroskopskom metodom potvrđeni su rezultati gravimetrijske analize, odnosno premazi kitozana koji ne sadrže inhibitor eukaliptol nemaju zaštitno djelovanje na čeliku.
6. Optičkom metalografskom mikroskopijom utvrdilo se da premaz kitozana bez inhibitora na površini čelika dovodi do pojave rupičastih oštećenja koja su vidljiva ispod površine premaza, ukazujući na to da sami premaz uzrokuje pojavu pitting korozije ovog čelika. Dodatkom inhibitora eukaliptola navedena oštećenja su znatno manja.
7. Iako premazi na bazi kitozana uz dodatak eukaliptola pokazuju zaštitno djelovanje, ovi premazi topivi su u vodenim otopinama te je njihovo zaštitno djelovanje zapravo kratkotrajno, pa bi se ovaj način zaštite mogao primjeniti samo kao privremena zaštita čelika.

## 6. LITERATURA

1. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Korozija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=33255>, pristupljeno: 21.1.2021
2. <https://hr.strephonsays.com/difference-between-steel-and-stainless-steel>, pristupljeno: 21.1.2021
3. <http://www.recorr.eu/okoroziji.php>, pristupljeno: 21.1.2021
4. Stupnišek-Lisac E.: Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007.
5. Uhlig's Corrosion Handbook, Third edition. Edited by: R. Winston Revie
6. Aračić, S.: Prevencija, detekcija i sanacija korozijskih oštećenja čeličnih konstrukcija, Seminar o naprednim tehnologijama, 2007. <https://slideplayer.gr/slide/14249288/>, pristupljeno: 6.2.2021
7. Koren, D. : Osnove korozije i zaštita konstrukcije primjenom premaza, Završni rad, Sveučilište Sjever, 2016.
8. Alar, V., Šimunović, V., Juraga, I. : Teorijske osnove korozijskih procesa i metode zaštite, Autorizirana predavanja, 2011.
9. Alar, V.: Kemijska postojanost metala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2015.
10. Hilti Corporation, Corrosion Handbook, 2015. [https://www.hilti.com.ar/content/dam/documents/pdf/temp/Corrosion-Handbook\\_global\\_W4412\\_en.pdf](https://www.hilti.com.ar/content/dam/documents/pdf/temp/Corrosion-Handbook_global_W4412_en.pdf), pristupljeno: 6.2.2021
11. Jones, R.H.: Stress corrosion cracking, ASM International, Materials Park, 1992.
12. Habuš, A., Liber, S.: Digitalni obrazovni sadržaj za drugi razred gimnazije, Predmet Kemija, <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/15cf791a-4c97-4f29-84d9-17c1b47ceccc/kemija-2/m05/j05/index.html>, pristupljeno: 6.2.2021

13. Juraga, I., Alar, V., Stojanović, I.: Korozija i zaštita premazima, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2014.
14. <https://hrv.mentorbizlist.com/4127518-cathodic-protection-applications-and-standards>, pristupljeno: 17.2.2021
15. Generalić, E.: Katodna zaštita, *Englesko-hrvatski kemijski rječnik & glosar*, KTF-Split, 2018. <https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=katodna+zastita>, pristupljeno: 17.2.2021
16. Jarić B., Rešetić A.: Korozija: Elektrokemijske osnove i katodna zaštita, Korexpert, Zagreb, 2003.
17. Pavliša, S., Samaržija, J.: Katodna zaštita i prostori koji su potencijalno ugroženi eksplozivnom atmosferom, Ex-Bilten, Zagreb 2013.
18. Filetin T.: Izbor materijala pri razvoju proizvoda, FSB, Sveučilište u Zagrebu, 2000.
19. <https://hr.man-trailer.com/4044745-do-it-yourself-car-galvanization>, pristupljeno: 22.2.2021
20. <https://engineer.decorexpro.com/hr/santeh/tools/kak-vybrat-omal-dlya-restavracii-vann.html>, pristupljeno: 22.2.2021
21. Šimunović, V., Juraga, I. : Polimerne prevlake: osvrt namnogobrojne mogućnosti i načine primjene, Polimeri (26) 12-19, 2005.
22. Tehnička enciklopedija, Boje i lakovi, ur. Hrvoje Požar, Grafički zavod Hrvatske, 1987. [https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/lakovi\\_i\\_boje.pdf](https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/lakovi_i_boje.pdf), pristupljeno: 1.3.2021
23. Hrvatska enciklopedija: Pigmenti, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, [www.enciklopedija.hr](http://www.enciklopedija.hr), 2015., pristupljeno: 1.3.2021
24. Jamnicki Hanzer, S.: Koloranti tiskarskih boja, Predavanja iz kolegija tiskarske boje, [http://materijali.grf.unizg.hr/media/TB\\_koloranti\\_2016\\_17.pdf](http://materijali.grf.unizg.hr/media/TB_koloranti_2016_17.pdf), pristupljeno: 2.3.2021
25. Esih I., Dugi Z.: Tehnologija zaštite od korozije I, Školska knjiga, Zagreb, 1990.

26. <http://srla.flowwaterblast.com/high-pressure-cleaner/water-jet-machine/water-jet-cleaning-machine.html>, pristupljeno: 8.3.2021
27. <http://www.sital.hr/postupci/>, pristupljeno: 8.3.2021
28. <https://www.blasttehnika.com/hr/tehnologija/pjeskarenje>, pristupljeno 8.3.2021
29. Ivan Esih: Osnove površinske zaštite, FSB, Zagreb, 2003.
30. <https://www.grandviewresearch.com/static/img/research/global-waterborne-coatings-market.png>, pristupljeno 20.3.2021
31. Nikolov S.: Industrija premaznih sredstava-ekologija i pravci razvoja, XIX Simpozij o koroziji i zaštiti materijala, Tara, 2004.
32. Vaupotić R., Rački-Weihnacht N.: Suvremeni trendovi u razvoju premaza za zaštitu strojarskih i drugih konstrukcija od korozije, HDZZM, 2007
33. Rački-Weihnacht N.: Boje i lakovi - jučer danas sutra, Chromos boje i lakovi d.d., Zagreb, 2004.
34. Tauer, K. Polymer-Dispersionen,  
[https://www.mpikg.mpg.de/886847/Polymer\\_latexes.pdf](https://www.mpikg.mpg.de/886847/Polymer_latexes.pdf), pristupljeno: 23.3.2021
35. Giuliani, C., Pascucci, M., Riccucci, C., Messina, E., Salzano de Luna, M., Lavorgna, M., Ingo, G. M., Di Carlo, G.: Chitosan-based coatings for corrosion protection of copper-based alloys: A promising more sustainable approach for cultural heritage applications, Progress in Organic Coatings 122, 138-146, 2018.
36. Rabea, E. I., Badawy, M. E.-T., Stevens, C. V., Smagghe, G., Steurbaut, W.: Chitosan as Antimicrobial Agent: Applications and Mode of Action, Biomacromolecules 4, 1457-1465 (2003).
37. Strnad, S., Šauperl, O., Fras, L., Jazbec, A.: Hitozan - vsestransko uporaben biopolimer, Tekstilec. 50(10–12):243–261, 2007..
38. Pillai, C.K.S., Paul W., Sharma C.P.: Chitosan: manufacture, properties and uses. In: Chitosan: Manufacture, Properties and Usage, Nova Science Publishers, Inc.: New York, 133–216, 2011.

39. Fember, S.: Analiza svojstava konstrukcijskih i alatnih čelika, Diplomski rad, Veleučilište u Karlovcu, 2016.
40. John, S., Salam, A., Baby, A.M., Joseph, A.: Corrosion inhibition of mild steel using chitosan /TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings, Progress in Organic Coatings 129, 254-259, 2019.
41. Carniero, J., Tedim, J., Ferreira, M.S.G.: Chitosan as smart coating for corrosion protection of aluminum alloy 2024: A review, Progress in Organic Coatings, 2015.
42. Zheludkevich, M.L., Tedim, J., Freire, C.S.R., Fernandes, S.C.M., Kallip, S., Lisenkov, A., Gandini, A., Ferreira, M.G.S.: Self-healing protective coatings with green chitosan based pre-layer reservoir of corrosion inhibitor, Journal of Materials Chemistry 21, 4805, 2011.