

**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO - TEHNOLOŠKI FAKULTET U SPLITU**

Zavod za elektrokemiju i zaštitu materijala

Maja Kliškić i Ladislav Vrsalović

VJEŽBE IZ TEHNOLOGIJE POVRŠINSKE ZAŠTITE

Interna skripta

Split, 2005.

Sadržaj:

	Stranica
Predgovor	2
Uvod	3
Vježba 1. Priprema površine i nanošenje premaza	6
Vježba 2. Određivanje fizičkih i mehaničkih osobina organskih premaza	20
Vježba 3. Primjena polarizacijskih tehnika za određivanje zaštitnih osobina premaza	35
Vježba 4. Terenske vježbe u Brodograđevnoj industriji Split	40
Literatura	41

PREDGOVOR

Skripta je napisana u skladu s nastavnim programom predmeta „Tehnologija površinske zaštite“, koji se predaje na sveučilišnom diplomskom studiju Kemijske tehnologije Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Sveučilišta u Splitu.

Laboratorijske vježbe organizirane su tako da se student upozna s osnovnim postupcima provođenja površinske zaštite te s načinima kontrole kvalitete uspostavljenog sustava zaštite.

Budući da će studenti nakon diplomiranja rješavati realne probleme, kroz vježbe će se upoznati i s postupcima koji se provode u praksi.

Posebna zahvalnost prof. dr. sc. Jagodi Radošević koja je svojom djelatnošću omogućila da se nastava iz predmeta „Tehnologija površinske zaštite“ dovede na potrebnu razinu. Također se zahvaljujemo i recenzentima.

AUTORI

UVOD

Konstruktivski materijali podložni su štetnim promjenama tj. nenamjernim pojavama i procesima koji smanjuju njihovu uporabnu vrijednost. Te promjene slijede izvjesni kontinuitet i zahvaćaju materijale od trenutka njihovog dobivanja, pa sve do odlaganja na otpad ili recikliranja. Takvo propadanje konstruktivskih materijala nastoji se spriječiti ili usporiti postupcima i mjerama posebne tehnološke discipline koja se obično naziva *površinskom zaštitom*, budući da štetne pojave i procesi uglavnom i počinju na samoj površini materijala.

Razvoj industrije i sve veća proizvodnja željeza i čelika te potreba njihove zaštite od korozije potakli su sve veću primjenu prevlaka i premaza.

Svrha je zaštitnih prevlaka i premaza da dovoljno dugo štite konstruktivski materijal na koji su nanese od štetnih utjecaja okoline, tj. od trošenja korozijom, abrazijom, erozijom ili kavitacijom, od pojava zamora, pukotina, loma i puzanja, od bubrenja i izluživanja, razaranja biološkim čimbenicima, oštećivanja svjetlošću ili radijacijom itd. Zaštitna funkcija prevlaka i premaza ostvaruje se prvenstveno odvajanjem materijala podloge od okoline, pa one same moraju biti dovoljno postojane i trajne u uvjetima eksploatacije. Stoga je najvažnije tehničko svojstvo prevlaka i premaza njihova trajnost, tj. vijek trajanja. Za tzv. trajnu zaštitu u tijeku eksploatacije traženi vijek trajanja varira do 10 godina. Samo za tzv. privremenu zaštitu, tj. za međuoperacijsko, transportno, skladišno i sezonsko konzerviranje, trajnost prevlake je od 0.5 do 2 godine.

Mnogim prevlakama osnovna svrha nije zaštita materijala, već poboljšanje estetskog izgleda (dekorativne prevlake) ili promjena električnih, toplinskih, optičkih i drugih svojstava površine konstrukcije (funkcionalne prevlake). Neke se prevlake i premazi primjenjuju u svrhu popravka pohabanih ili škartnih dijelova povećanjem dimenzija do propisanih vrijednosti (reparaturne prevlake). Treba naglasiti da je i za te prevlake vrlo značajna njihova trajnost, pa prema tome i zaštitna uloga, budući da bi bez nje svi ostali korisni efekti nanošenja prevlaka i premaza bili kratkog vijeka.

Prema jednoj klasifikaciji, prevlake za zaštitu od korozije mogu se podijeliti na:

1. **metalne prevlake**
2. **konverzijske prevlake**
3. **nemetalne prevlake**

Metalne prevlake sa stanovišta zaštite od korozije mogu biti:

- plemenite prevlake (katodne)
- žrtvovane prevlake (anodne)

Plemenite prevlake su prevlake metala čiji je elektrodni potencijal u promatranim uvjetima pozitivniji od elektrodnog potencijala metala koji se zaštićuje. Ovdje spadaju npr. prevlake od nikla, srebra, bakra, olova i kroma na čeliku.

Prevlake metala čiji je elektrodni potencijal u promatranj sredini negativniji od elektrodnog potencijala metala koji se zaštićuje, nazivaju se ***žrtvovane prevlake***. To su npr. prevlake Zn, Cd, Al na čeliku.

Konverzijske prevlake nastaju na površini metala uslijed kemijskih ili elektrokemijskih reakcija. Najčešće su to fosfatne i oksidne prevlake. U otopini koja sadrži metalne fosfate i fosforu kiselinu, metal korodira stvarajući netopljive fosfate, kao i korozijske produkte koji čvrsto prijanjaju uz metal i tako ga štite od korozije.

Oksidne prevlake na metalima mogu nastati kontroliranom oksidacijom, uranjanjem u odgovarajuće otopine npr. lužine te elektrokemijski – anodnom oksidacijom npr. kod aluminijsa. Prilikom nastajanja oksidnih prevlaka metal se prevodi iz aktivnog u pasivno stanje. Metali posjeduju povećanu kemijsku otpornost sve dotle dok konverzijske prevlake održavaju metal u pasivnom stanju, tj. dok je manja površina metala u kontaktu s elektrolitom.

Od **nemetalnih prevlaka** za zaštitu metala od korozije najviše se koriste organske prevlake na bazi polimera, tzv. premazi. Nemetalne prevlake mogu još biti metalni oksidi i keramike.

Difuzija vode i kisika kroz premaze na površini metala se ne može spriječiti, pa prema tome, zaštita metala pomoću premaza se u takvim slučajevima ne može ostvariti usporavanjem katodne reakcije.

Međutim, anodna reakcija u korozijskom procesu, koja se sastoji od prijelaza iona metala iz njegove rešetke u otopinu i oslobađanja elektrona, može se usporiti ili spriječiti na dva načina:

1. nanošenjem premaza koji čini elektrodni potencijal metala dovoljno negativnim (katodna zaštita);
2. pomoću filmova koji su za ione metala nepropusni, pri čemu se sprječava ili usporava prijelaz iona u otopinu (anodna pasivacija).

Principi zaštite metala od korozije pomoću ostalih kemijski postojanih nemetalnih prevlaka temelje se na njihovoj sposobnosti prijanjanja uz metal i nepropusnosti za plinove i elektrolite.

Vježba 1. PRIPREMA POVRŠINE I NANOŠENJE PREMAZA

Uvod

Metalne konstrukcije izložene atmosferskom djelovanju često se zaštićuju organskim premazima. Postoji niz definicija premaza, a neke od njih su:

- „Lakovi i boje (prekrivna sredstva – premazi) su tvari tekuće, pastozne ili praškaste konzistencije koje, nanosene u tankom sloju na podlogu, stvaraju čvrstu prevlaku. Takva prevlaka mijenja svojstva površine na koju se nanosi, npr. boju, sjaj, otpornost na habanje i koroziju“.
- „Premazi su suspenzije netopljivih pigmentata (TiO_2 , Pb_3O_4 , Fe_2O_3 , BaSO_4 i dr.) u organskim otapalima“.
- „Premazi su tekući ili praškasti proizvodi u kojima su sadržani pigmenti, a nanoseni u vrlo tankim slojevima na podlogu prelaze u tvrd, dobro prijanjajući film, koji služi u zaštitne i/ili dekorativne svrhe“.
- „Premaz je sloj polimernog veziva u kome su sadržani pigmenti i drugi dodaci“.

Osnovne komponente premaza su: veziva, pigmenti, punila, otapala te dodaci kao što su inhibitori, razrjeđivači, plastifikatori i očvršćivači.

Veziva su neisparljivi dio premaznih sredstava, a odgovorna su za stvaranje koherentnog, neprekidnog sloja, koji potpuno prijanja uz podlogu. Značajno određuju mehanička i kemijska svojstva prevlake te povezuju sve druge komponente sustava u optimalni proizvod. Također, određuju principe i tehnike pripreme površine te nanošenja zaštitnog sustava. Kao veziva koriste se biljna sušiva i polusušiva ulja, celulozni derivati, klor-kaučuk, asfalt, voskovi, gumene smjese, silikoni, cement, emajl, metali i dr.

Pigmenti su praškaste fino dispergirane anorganske ili organske tvari s velikim indeksom loma koje, osim što premazu daju boju i neprozirnost, mogu povećati njegovu kemijsku i toplinsku postojanost te poboljšati mehanička svojstva.

Punila su minerali koji se često dodaju vezivu umjesto jednog dijela pigmenata u cilju poboljšanja mehaničkih i termičkih svojstava premaza te sniženja njegove cijene. Punila, također, poboljšavaju kemijsku i korozijsku otpornost premaza te pojačavaju otpornost na abraziju i udarce i sl.

Otapala i razrjeđivači otapaju veziva premaznih sredstava te smanjuju viskoznost premaza. Osim na viskoznost, otapalo utječe i na tečljivost premaza, brzinu sušenja, karakteristike nanošenja premaza te sjaj. Ukoliko je viskoznost premaza viša od one koja je prikladna za nanošenje premaza na podlogu, premazu se neposredno prije nanošenja dodaju *razrjeđivači*. Razrjeđivači su smjese različitih otapala i organskih kapljevina pomoću kojih se podešava željena viskoznost premaza. Nije rijedak slučaj da se jedan spoj u nekim slučajevima primjenjuje kao otapalo, a u drugim kao razrjeđivač. Osim osnovne primjene, otapala se koriste za skidanje starih premaza.

Dodaci su tvari koje se dodaju premazima u cilju poboljšanja nekih njihovih svojstava. To su razni omekšivači (homogeniziraju film premaza), sikativi (ubrzavaju sušenje veziva), sredstva za sprječavanje sedimentiranja te sredstva za kvašenje.

Klasifikacija premaza

Razvrstavanje premaza može se provesti prema različitim kriterijima: broju komponentata, načinu sušenja, trajnosti, generičkim tipovima itd.

Organska premazna sredstva mogu se razvrstati na nekoliko načina, ali ni jedan od njih ne daje potpunu definiciju dotičnog sredstva. Uobičajeni načini razvrstavanja premaznih sredstava su:

- prema sastavu, pri čemu se podjela obično temelji na vrsti veziva, ali ponekad i na vrsti pigmenta ili razrjeđivača/otapala,
- prema osnovnoj namjeni (sredstva za zaštitu od korozije, od mehaničkog oštećivanja, biološkog obraštaja, požara, za dekoraciju, za električnu izolaciju itd.),
- prema izgledu (bezbojne i obojene, mutne i sjajne, prozirne i neprozirne),
- prema podlogama na koje se nanose (crni i obojeni metali, građevinski materijali, drvo itd.),
- prema broju komponentata koje se miješaju prije nanošenja, pa mogu biti jednokomponentni (1K), dvokomponentni (2K) ili višekomponentni.
- prema ulozi u premaznom sustavu (temeljna, međuslojna i pokrivna premazna sredstva, kitovi itd.),
- prema načinu očvršćivanja (sušenja), mogu se podijeliti na konvertibilne i nekonvertibilne. *Konvertibilni premazi* su oni koji očvršćivaju oksidacijom ili polimerizacijom. Oba načina su nepovratna budući da je nastali sloj mrežaste strukture i netopljiv u originalnom otapalu. *Nekonvertibilni premazi* su premazi koji se suše isparavanjem otapala i koji nakon nanošenja ne prolaze kroz neke značajnije kemijske promjene.
- prema normi ISO 12944-5, zavisno o trajnosti zaštite, premazi mogu biti: kratkotrajni - do 5 godina, srednje trajni - 5 do 10 godina, dugotrajni - 10 do 20 godina.

Međusobna kompatibilnost pojedinih vrsta premaza značajna je pri odabiru sustava premaza koji se sastoji od više slojeva ili kod zaštite prethodno zaštićenih površina s kojih nije u potpunosti uklonjen stari zaštitni sloj. Tablica kompatibilnosti premaza navedena je u švicarskoj normi SN 555 011.

Uspostavljanje sustava za zaštitu od korozije premazima uključuje izradu projektne dokumentacije, pripremu površine, nanošenje premaza i kontrolu kvalitete tog sustava zaštite.

Projektna dokumentacija određuje tip premaznog sredstva, način pripreme površine, metodu nanošenja premaza, postupke kontrole provedenih radova, načine otklanjanja uočenih nedostataka, mjere zaštite okoliša i zdravlja, potvrde o svojstvima i kvaliteti korištenih materijala od strane proizvođača i nezavisnih institucija te način održavanja sustava zaštite od korozije.

Priprema metalne površine za nanošenje premaza

Da bi se postiglo što čvršće prijanjanje premaza neophodno je provesti dobru pripremu površine konstrukcije. Nanošenje boje na nepripremljenu ili loše pripremljenu površinu rezultira nekvalitetnom prevlakom. Priprema podloge obuhvaća čišćenje i kondicioniranje, jer površina koja se štiti mora biti čista i točno definirane hrapavosti kako bi se uspostavila dobra prionjivost premaza. Zbog toga je na početku potrebno provesti vizualno ocjenjivanje stanja površine. Čišćenjem se s podloge uklanjaju onečišćenja kao što su masnoće, korozijski produkti, oštećene prevlake, prašina, čađa, pepeo itd. Kondicioniranjem se postiže tražena hrapavost, tj. glatkoća površine.

Za dobro provođenje predobrade površine potrebno je više operacija, a obično su to operacije odmašćivanja te mehaničke i kemijske pripreme podloge.

Odmašćivanjem se odstranjuju mineralne i biološke masne tvari, tj. teški ugljikovodici iz nafte, odnosno trigliceridi masnih kiselina iz biljaka, životinja ili ljudi. Te tvari potječu od sredstava za podmazivanje i hlađenje pri mehaničkom oblikovanju predmeta, od masnih prevlaka za privremenu zaštitu (za konzerviranje) ili od ljudskog faktora. Postupak odmašćivanja može se provesti otapanjem masnoća s hlapljivim organskim otapalima koji se naknadno otpare s odmašćenih površina. Također su prikladni i razrjeđivači organskih premaznih sredstava, tj. smjese hlapljivih organskih kapljevina, najčešće ugljikovodika, estera, ketona i alkohola. Postupak se može provesti trljanjem natopljenom tkaninom, uranjanjem predmeta u otapalo, a može se primijeniti i odmašćivanje prskanjem te tzv. parno i ultrazvučno odmašćivanje. Parno odmašćivanje sastoji se u izlaganju hladnih predmeta pari otapala koje ključa u

donjem dijelu uređaja. Para se na metalnoj površini kondenzira, kondenzat otapa masne tvari i otkapljuje u vrelo otapalo. Također se za odmašćivanje mogu koristiti i lužnate otopine koje se pripremaju iz natrijevog ili kalijevog hidroksida, karbonata, silikata, borata ili fosfata. Postupak se provodi na temperaturama između 50 °C i 100 °C, uranjanjem uz miješanje ili prskanjem. Kako je pH-vrijednost takvih otopina veća od 11, one su agresivne prema amfoternim metalima (Al, Pb, Sn, Zn) pa prilikom korištenja ove metode treba biti oprezan. Masne naslage mogu se ukloniti i pomoću deterđentata i sapuna. Potpunost odmašćivanja ispituje se pri ispiranju pomoću tzv. *vodenog testa*. Ukoliko na metalnoj površini nastane jednolični vodeni film koji se zadržava barem 30 s, površina je adekvatno odmašćena. U suprotnom, ako se voda povlači s dijela površine uz nastajanje suhih „otoka“ ili ako se skuplja u kapljice, površina je još uvijek masna.

Za pripremu čeličnih površina nakon odmašćivanja, a prije nanošenja zaštitnih premaza, primjenjuju se različite metode:

- *mehaničko čišćenje* (strojna i ručna obrada),
- *kemijsko čišćenje*
- *termičko čišćenje*.

Mehaničkom pripremom površine uklanjaju se korozijski produkti i druga nemasna onečišćenja, a postiže se i određeni oblik te stupanj hrapavosti površine.

Čišćenje čeličnih površina mlazom abraziva je najdjelotvornija metoda, nakon koje se dobiva optimalno pripremljena površina za nanošenje zaštitnih premaza. Uglavnom se koriste dvije glavne skupine abraziva: metalni abrazivi i mineralni abrazivi. Kao mineralni abraziv koristi se kvarcni pijesak, a kao metalni čestice lijevanog željeza i čelika različitog oblika, koji se još nazivaju i sačma. U novije vrijeme sve se više koristi metoda čišćenja mlazom mokrog abraziva, tj. kombinacijom suhog abraziva i vode. Ovim postupkom se izbjegava štetan utjecaj prašine na zdravlje rukovatelja, smanjuje se potrošnja abraziva i uklanjaju čestice topljive u vodi. U vodu se dodaju inhibitori za sprječavanje korozije nakon čišćenja. Inhibitori moraju biti kompatibilni s temeljnim premazom koji se nanosi na očišćenu površinu. Vrsta, oblik i veličina abraziva opisani su u međunarodnim normama ISO 11124 – ISO 11127.

Često se za obradu površine koriste i rotacijski alati, kojima se obavlja brušenje i poliranje površine. Sve glađa površina postiže se stupnjevitom obradom sa sve finijim zrcima abraziva. Ukoliko je potrebno, obrada se nastavlja poliranjem površine, pri

čemu se primjenjuju finija zrnca s većim polumjerom zakrivljenosti na bridovima, ili rotacijski kolotovi s pastama za poliranje. Kod ručnog skidanja hrđe primjenjuju se različite čelične četke, strugala, čekić za skidanje hrđe, pištolj s iglom i sl. Ovakav način skidanja hrđe zbog velike količine potrebnog rada je neekonomičan za čišćenje velikih površina, a također ne daje visok stupanj čistoće, pa se primjenjuje samo lokalno te u slučaju malih korozivskih opterećenja.

Kemijsko čišćenje i uklanjanje hrđe s metalne površine provodi se uranjanjem predmeta u razrijeđenu sulfatnu ili kloridnu kiselinu uz dodatak inhibitora radi sprječavanja nagrizanja slobodne metalne površine. Postupak je poznat pod nazivom *kiselo dekapiranje (nagrizanje)*. Ponekad se umjesto kiselog dekapiranja provodi *lužnato dekapiranje*, uranjanjem u vruću 10-20%-tnu otopinu NaOH uz dodatak oksidansa, reducensa ili liganada koji daju topljive komplekse. Za dekapiranje mogu poslužiti i paste (kaše) koje se pripremaju od netopljivih praškova (npr. gline, infuzorijske zemlje i sl.) ili od želatinoznih tvari tj. od tvari koje otapaju korozivske produkte. Nanose se pomoću četki i nakon određenog vremena ispiru vodom uz eventualno četkanje.

Termičko čišćenje provodi se oksiacetilenskim plamenom, pri čemu, zbog različitog toplinskog koeficijenta rastezanja metala i oksida slabi njihova međusobna veza, pa se nastali korozivski produkti mogu lako ukloniti naknadnim mehaničkim čišćenjem. Ova se metoda često koristi za uklanjanje starih zaštitnih prevlaka i premaza. Nakon čišćenja potrebno je ustanoviti da li je postignuta odgovarajuća čistoća površine. Kontrola se najčešće provodi uspoređivanjem površine s referentnim fotografijama.

Najpoznatiji način utvrđivanja stupnja očišćenosti površine je prema normi ISO – SIS 8501–1 (tablica 1). Ova ISO norma također sadrži niz fotografija čeličnih površina očišćenih i s plamenom.

Tablica 1. Priprema površine prema ISO 8501-1

Priprema površine mlazom abraziva		
Oznaka	Naziv-pojam	Definicija
Sa 2	Temeljito čišćenje mlazom	Površina mora biti (gledano bez povećala) čista, bez vidljivih tragova ulja, masti i prljavštine te gotovo potpuno bez okujine, hrđe, premaza i stranih nečistoća. Svi preostali ostaci moraju čvrsto prijanjati. Vidi usporedne uzorke: B Sa 2, C Sa 2 i D Sa 2 u ISO 8501-1.
Sa 2 ^{1/2}	Vrlo temeljito čišćenje mlazom	Površina mora biti (gledano bez povećala) čista, bez vidljivih tragova ulja, masti i prljavštine te skoro potpuno bez okujine, hrđe, premaza i stranih nečistoća tako da možda preostali tragovi mogu izgledati kao blage mrlje ili sjene. Vidi usporedne uzorke: A Sa 2 ^{1/2} , B Sa 2 ^{1/2} , C Sa 2 ^{1/2} i D Sa 2 ^{1/2} u ISO 8501-1.
Sa 3	Čišćenje mlazom, do odstranjivanja svih nečistoća s čelika	Površina mora biti (gledano bez povećala) čista, bez vidljivih tragova ulja, masti i prljavštine te potpuno bez okujine, hrđe, premaza i stranih nečistoća. Površina mora biti jednoličnog metalnog izgleda. Vidi usporedne uzorke: A Sa 3, B Sa 3, C Sa 3 i D Sa 3 u ISO 8501-1.
Priprema površine ručnim skidanjem hrđe		
St 3	Ručno uklanjanje hrđe	Površina mora biti (gledano bez povećala) čista od vidljivih tragova ulja, masti i prljavštine, te bez okujine, hrđe, premaza i stranih onečišćenja, tako da pokazuje slabi metalni sjaj. Vidi usporedne uzorke: B St 3, C St 3 i D St 3 u ISO 8501-1.

POSTUPAK RADA

a) Priprema površine

Na radnom stolu nalaze se metalne pločice koje će se zaštititi od korozije primjenom premaza. Potrebno je najprije vizualno ocijeniti stanje površine, a zatim je adekvatno pripremiti prije nanošenja premaza. Mehanička priprema provodi se brušenjem metalne površine brusnim papirima različite finoće (250, 400) kako bi se odstranili korozijski produkti. Nakon brušenja metalna površina se ispere vodovodnom vodom, a zatim slijedi kemijska obrada uranjanjem u 5 – 15% otopinu H₂SO₄ zagrijanu na oko 50°-60°C, u trajanju od 15-20 sekunda. Nakon toga je površinu potrebno isprati vodom, a potom etanolom te ostaviti da se potpuno osuši. Prije nanošenja boje površina mora biti čista i suha.

b) Određivanje klimatskih uvjeta

Za vrijeme provođenja zaštite premazima posebna pažnja se mora pokloniti klimatskim uvjetima. Pri definiranju utjecaja klimatskih uvjeta treba razlikovati mjesnu (makroklima) i lokalnu (mikroklima) klimu. Pod mikroklimom se podrazumijevaju utjecaji u neposrednoj blizini konstrukcije, a određuju je relativna vlažnost zraka, temperatura zraka, izloženost atmosferilijama te mjestimice povećani agresivni utjecaji. Utjecaj makroklimе usko je vezan s vrstom atmosfere, što je prikazano u tablici 2.

Tablica 2. Sprega makroklimе i vrste atmosfere

Osnovna vrsta	Razred korozivnosti	Opis	Dosadašnja vrsta atmosfere
Normalna atmosfera	1 i 2	Malo korozijsko opterećenje: Atmosfera bez spomena vrijedne količine sumpornog dioksida i drugih štetnih tvari: npr. seoska područja i mali gradovi.	Selo
	2 i 3	Umjerenom korozijsko opterećenje: Atmosfera s umjerenim sadržajem sumpornog dioksida i drugih štetnih tvari: npr. gusto naseljena područja bez jake koncentracije industrije.	Grad
Agresivna atmosfera	3 do 5	Jako korozijsko opterećenje: Atmosfera s visokim sadržajem sumpornog dioksida i drugih štetnih tvari: npr. područje s nagomilanom industrijom i zone koje leže u smjeru glavnih vjetrova tih područja.	Industrija
	4 do 5	Vrlo jako korozijsko opterećenje: Atmosfera onečišćena korozijski posebno štetnim tvarima: npr. kloridima i/ili sa slanom visokom relativnom vlagom u zraku.	More

Relativna vlažnost i temperatura okolnog zraka određuju točku rosišta zraka. Temperatura zraka i temperatura objekta mogu značajno varirati te tako bitno utjecati na vrijeme izvođenja površinske zaštite. Pri tome treba obratiti pažnju na minimalnu razliku temperature objekta i okolne temperature kako bi se izbjeglo orošavanje. Ukoliko je temperatura površine metala jednaka ili niža od točke rosišta zraka, na površini će se pojaviti kondenzirana voda. Zbog toga se prije primjene premaznog sredstva provjerava da li su klimatski uvjeti pogodni za njegovo nanošenje.

Za mjerenje klimatskih uvjeta te računanje i pohranu izmjerenih vrijednosti koristi se praktičan elektronski uređaj DeFelsko DPM (slika 1).



Slika 1. DeFelsko DPM

Uređaj mjeri sljedeće parametre:

Ta – temperaturu zraka

RH – relativnu vlažnost

Td - točku rosišta

Ts – temperaturu objekta

Δ - razliku temp. površine objekta i točke rosišta (Ts - Td)

Uređaj se uključuje pritiskom na tipku „+” ili „-“, a isključuje automatski nakon 10 minuta ili dugim pritiskom (5 sekunda) obje funkcijske tipke istovremeno.

Mjerenje temperature i vlažnosti zraka ostvaruje se pomoću sonde priključene na mjerni uređaj. Temperatura objekta također se mjeri pomoću mjerne sonde. Kada se svjetlosni pokazivač (lampica) na uređaju počne naizmjenice paliti i gasiti te oglasi zvučni signal, lagano pristonimo vrh mjerne sonde na površinu objekta i mjerimo njegovu temperaturu. Kada se temperatura stabilizira, lampica prestane treperiti i

izmjerena vrijednost se pokaže na displeju. Za ponavljanje mjerenja potrebno je pritisnuti i držati stisnutu tipku „+“.

Uz pomoć mjerača atmosferskih uvjeta DeFelsko DPM potrebno je odrediti relativnu vlažnost zraka, temperaturu zraka i temperaturu površine objekta.

c) Nanošenje premaza

Premazna sredstva treba ispravno skladištiti na temperaturi od 0°C do 30°C. Prvi temeljni premaz potrebno je nanijeti odmah nakon pripreme površine, po mogućnosti još istog dana kad je priprema provedena.

Nanošenje premaznih sredstava na podloge redovito se obavlja višeslojno uz potpuno ili djelomično sušenje prethodnog sloja, a ponekad i uz njegovu mehaničku obradu. Potrebno je pridržavati se minimalnih i maksimalnih vremena međusušenja da ne bi došlo do zadržavanja otapala, odvajanja slojeva, smanjenja postojanosti i sličnih pojava. Veziva slojeva koji se dodiruju moraju biti istovrsna ili kompatibilna tj. međusobno podnošljiva, a također je nužna i kompatibilnost između podloge i temeljnog premaza.

Premazna sredstva se nanose četkama (kistovima), lopaticama i valjcima te prskanjem, uranjanjem i elektroforezom.

Prije nanošenja premaza potrebno je upoznati se s premaznim sredstvom koje će se nanositi. To znači dobro proučiti sve upute i upozorenja koja se nalaze na poleđini ambalaže premaza. Osnovna svojstva koja se obično navode u uputama proizvođača su: vrsta polimerne osnove, vrsta pigmenta, volumni ili maseni udio krutih čestica, gustoća u isporučenom stanju, viskozitet, pokrivna moć, tipična debljina mokrog i suhog sloja, količina hlapljive komponente, brzina sušenja, boja, stupanj sjaja, trajnost, uvjeti skladištenja i dr. Često se u tim uputama navodi i svojstvo *tiksotropnosti*. To je reološko svojstvo ili svojstvo tečenja premaza. Kod tiksotropnih premaza se prilikom miješanja značajno snizuje viskoznost, koja po prestanku miješanja eksponencijalno raste. Zbog toga se mijenja i ponašanje premaza prilikom nanošenja na vertikalnu površinu. Prednosti tiksotropnih premaza su sljedeće: nema gubitaka materijala uslijed kapanja, bolje je prijanjanje, postoji mogućnost uzimanja veće količine boje na četku, nanošenje debljih slojeva bez curenja te postizanje istog stupnja zaštite s manjim brojem slojeva u kraćem vremenu i s manjim troškovima.

Prije samog nanošenja premazno sredstvo je potrebno dobro promiješati. Ukoliko se radi o jednokomponentnim premazima, oni se isporučuju već spremni za nanošenje kistom, valjkom ili raspršivačem. Ako se radi o dvokomponentnom premazu, u staklenu posudu je potrebno zamiješati komponente u odgovarajućem omjeru. Poželjno je da mješavina odstoji desetak minuta prije uporabe.

Nanošenje četkom mora biti provedeno na pravilan način kako bi sloj premaza bio što ravnomjerniji i što jednoličnije debljine. Prilikom nanošenja premaza četku je potrebno držati pod pravim kutom prema površini koja se zaštićuje. Boja se nanosi horizontalnim pokretima četke na manju površinu, a zatim ponovo vertikalno. Na ovaj način moguće je izbjeći curenje boje. Sva osjetljiva mjesta mogu se posebno premazati prije nanošenja boje na ostale dijelove, kako bi se što bolje zaštitila. Nakon nanošenja primarnog sloja premaza pristupa se određivanju debljine tog mokrog sloja. Nanošenje valjkom provodi se na većim površinama konstrukcije. Ukoliko se koristi neka od tehnika prskanjem (prskanje komprimiranim zrakom, bezračno prskanje ili termoprskanje) potrebno je voditi računa o zaštiti okoliša.

Kontrola za vrijeme i nakon postupka nanošenja uključuje vizualni pregled površine na koju je nanesen premaz, mjerenje debljine mokrog sloja, mjerenje debljine suhog sloja, ispitivanje prionjivosti i poroznosti premaza. Sva zapažanja, izmjerene vrijednosti te uvjeti na mjestu izvođenja radova moraju biti dokumentirani zbog čega je potrebno voditi kontrolne liste (tablica 3).

Tablica 3. Kontrolna lista pri uspostavljanju sustava zaštite premazima

RADNI UVJETI	
Temperatura okoline (°C)	
Relativna vlažnost zraka (%)	
KARAKTERISTIKE METALNE POVRŠINE	
Temperatura metala (°C)	
Stupanj očišćenosti metalne podloge	
KARAKTERISTIKE PREMAZA	
Vrsta premaza	
Broj slojeva	
Vizualna zapažanja	
Debljina mokrog sloja premaza (µm)	
Debljina suhog sloja premaza (µm)	
Prionjivost premaza	
Poroznost premaza	
Datum:	Kontrolirao:

d) Određivanje debljine mokrog sloja premaza

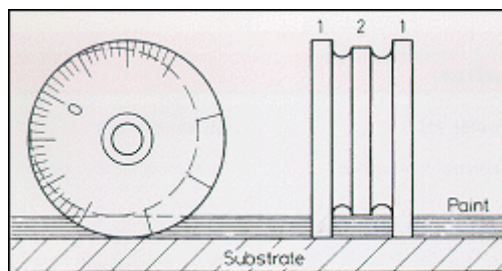
Debljina sloja mjerodavna je za zaštitno djelovanje, trajnost zaštite, učestalost pora, tvrdoću i elastičnost premaza. Dok pretanki sloj, zbog mogućih pora ili nedovoljne pokrivenosti površine, najčešće ne daje zadovoljavajuće zaštitno djelovanje, predebeli sloj može dovesti do pogrešaka u premazu. Zbog toga je potrebno izvršiti mjerenja debljine mokrog i suhog sloja premaza.

Vrlo je važno da se mjerenje debljine vlažnog filma izvrši upravo kada je premaz nanesen da bi se izbjegla greška koja može nastati zbog gubitka otapala tijekom procesa sušenja. Prilikom mjerenja potrebno je znati tehničke podatke o volumenu otapala u premazu da bi se ustanovio omjer vlažnog i suhog filma tj. da bi se vrijednost debljine vlažnog filma mogla prevesti u odgovarajuću debljinu suhog filma, a prema jednadžbi:

$$\text{debljina vlažnog filma} = \frac{\text{debljina suhog filma}}{\% \text{ otapala}} \quad (1)$$

Postoji više različitih tipova uređaja za mjerenje debljine vlažnog filma, kao što su: „Inmont“ mjerac za mjerenje debljine vlažnog filma (ili kolo za mjerenje debljine vlažnog filma), „Pfund“ mjerac, iglični mikrometar te urezani mjeraci ili kako se još nazivaju „češljevi“.

Inmont mjerac debljine vlažnog filma sastoji se od tri diska, dvaju vanjskih te unutarnjeg ekscentričnog diska manjeg promjera. Mjerenje se provodi okretanjem diskova po podlozi na kojoj je nanesen vlažni film. U trenutku kada središnji disk dodirne film mjerenje se prekida i vrijednost debljine očita na skali instrumenta. Mjerenje debljine pomoću ovog uređaja provodi se prema normama ISO 2808-7A, ASTM D 1212-91-A, BS 3900-C5-7A.



Slika 2. Inmont mjerac debljine vlažnog filma

Pfund mjerac za mjerenje debljine vlažnog filma sastoji se od dva koncentrična cilindra (cijevi) u kojima se nalazi konveksna staklena leća. Uređaj se postavlja na premazanu površinu i leća pritisne o vlažni film sve dok se ne zaustavi uslijed dodira s podlogom. Nakon prestanka djelovanja pritiska mjeri se promjer mrlje premaza nanesenog na leću, koji ovisi o debljini mokrog filma. Mjerenje ovim uređajem odvija se u skladu s normom ASTM D 121-D.

Iglični mikrometar za određivanje debljine vlažnog filma koristi iglu koja je smještena vertikalno u držač objektiva na mikroskopu. Mjerenje se provodi spuštanjem igle kroz vlažni sloj premaza sve do metalne površine. Kontakt igle s metalnom površinom detektira se otklonom galvanometra koji je vezan u seriji s podlogom, suhom ćelijom i iglom. Debljina filma računa se prema broju okretaja koji napravi vijak za fokusiranje mikroskopa i to između dvije točke kontakta, prilikom dodira s premazom i s podlogom. Ova tehnika je primjenjiva samo u laboratoriju.

Urezani mjeraci (češljevi) su jednostavni i jeftini uređaji za mjerenje debljine vlažnog filma premaza koji se koriste u slučajevima kada zadovoljavaju aproksimativne vrijednosti debljine. Mogu biti izrađeni od različitog materijala kao što su nehrđajući čelik, aluminij i plastika te mogu biti različitih oblika: kvadratni, pravokutni, trokutasti, šesterokutni itd. Postupak mjerenja debljine mokrog sloja premaza sastoji se u okomitom postavljanju mjeraca na površinu na koju je nanoseno premazno sredstvo, tako da se dva krajnja zuba mjeraca oslone na podlogu na kojoj se vrši mjerenje. Očitavanje debljine mokrog sloja premaza odnosi se na vrijednost očitane između prvog nižeg zuba koji nije uprljan bojom i prvog višeg uprljanog bojom. Mjerenja se provode u skladu sa normama ISO 2808-7B, ASTM D 4414-A te BS 3900-C5-7B.

Za određivanje debljine vlažnog filma u ovoj vježbi koristit će se češalj izrađen od tvrdog nehrđajućeg čelika u obliku šesterokuta s numeracijskim skalama na svakoj stranici i to sljedećih mjernih područja: 25-150; 175-300; 350-600; 650-900; 950-1400; 1500-2000 μm (slika 3). Ovaj češalj spada u neophodan pribor kod postupka nanošenja premaza, kako bi se u svakom trenutku tijekom nanošenja mogla procijeniti debljina budućeg suhog sloja. Za mjerenja će se koristiti skala mjernog područja od 25 do 150 μm , a po potrebi i veća. Odmah nakon određivanja debljine mokrog sloja

potrebno je češalj očistiti od ostataka boje brisanjem suhom tkaninom, a po potrebi i korištenjem odgovarajućeg otapala.



Slika 3. Češalj za mjerenje debljine mokrog sloja premaza

Zadatak

1. Izvršiti pripremu površine metalnih uzoraka uz kontrolu „vodenog testa“.
2. Pomoću mjerača atmosferskih uvjeta DeFelsko DPM odrediti relativnu vlažnost zraka, temperaturu zraka i temperaturu površine uzorka.
3. Nanijeti prvi sloj premaza i odrediti debljinu mokrog filma.

Prikaz rezultata:

Dobivene rezultate prikazati u slijedećoj tablici:

RADNI UVJETI	
Temperatura okoline (°C)	
Relativna vlažnost zraka (%)	
KARAKTERISTIKE METALNE POVRŠINE	
Temperatura metala (°C)	
Stupanj očišćenosti metalne podloge	
KARAKTERISTIKE PREMAZA	
Vrsta premaza	
Broj slojeva	
Vizualna zapažanja	
Debljina mokrog sloja premaza (3 mjerenja) (µm)	1. 2. 3.

Vježba 2. ODREĐIVANJE FIZIČKIH I MEHANIČKIH OSOBINA ORGANSKIH PREMAZA

Tehnički prijem zaštićenih predmeta obavlja se na osnovu kontrole kvalitete premaza, koja se redovito temelji na zapažanjima prilikom vizualnog pregleda i na rezultatima mjerenja debljine premaza. Ovakvo kontrolno ispitivanje se provodi neposredno nakon nanošenja premaza. Zatim se ocjenjuje kvaliteta premaza u skladu sa standardima, internim normama ili ugovornim obvezama prema naručiocu. Ako izgled premaza i njegova debljina zadovoljavaju te propise, zaštićeni predmet se upućuje na montažu i u eksploataciju. Ovakav postupak pri tehničkom prijemu uvjetovan je činjenicom da praktično iskustvo ukazuje na povezanost izgleda i debljine premaza s jedne strane i njegovog vijeka trajanja kao najvažnije tehničke karakteristike s druge strane. U nekim slučajevima za ocjenu trajne kvalitete premaza nije dovoljno provesti vizualni pregled i izmjeriti debljinu, već uvesti i dodatno ispitivanje poroznosti, koja je naročito štetna ako je zaštićeni predmet predviđen za korištenje u korozivnim okolnostima. Uz ova, propisana su i druga ispitivanja premaza, kao npr. ispitivanje čvrstoće prijanjanja, korozivne postojanosti i drugih specifičnih svojstava.

Kod vizualnog pregleda moguće je uočiti eventualne defekte u premazu, koji se mogu javiti uslijed pogrešaka pri nanošenju, zbog djelovanja unutarnjih faktora u premazu ili zbog vanjskih utjecaja. Najčešće pogreške u premazu koje mogu nastati pri nanošenju su:

- *Slijevanje premaza*, koje nastaje zbog nedovoljno pripremljene površine podloge ili uslijed pogrešaka u postupku nanošenja premaznog sredstva.
- *Povlačenje premaza* nastaje nanošenjem premaznog sredstva na masnu površinu ili u slučaju nekompatibilnih premaza, a očituje se povlačenjem premaza s nekih dijelova površine ili nastajanjem premaza veće ili manje debljine.
- *Pukotine* mogu nastati zbog nanošenja neodgovarajućeg premaznog sredstva, suviše kratkog vremena sušenja pojedinih komponenti u premazu te naglog pada temperature.
- *Plikovi* nastaju kao posljedica lokalnog gubitka adhezije praćenog podizanjem premaza od površine. Uzrok ovoj pojavi može biti neodgovarajuće premazno

sredstvo ili ukoliko je premaz nanošen alatom koji je bio uronjen u vodu, a nakon čega nije osušen.

- *Mjehuri* se mogu pojaviti ukoliko se premazuje porozna podloga, u slučaju suviše energičnog premazivanja četkom ili zbog izravnog sunčevog zračenja. Prskanjem mjehura nastaju krateri ili točkasti otvori.
- *Narančina kora* nastaje nanošenjem premaznog sredstva sa suviše isparljivim razrjeđivačem.
- *Odslojavanje* se događa prilikom nanošenja premaznog sredstva na vlažne ili nedovoljno očišćene površine, a manifestira se spontanom odvajanjem premaza od podloge u vidu traka ili listova.

Određivanje debljine suhog sloja premaza

Debljina suhog sloja premaza vrlo je važan parametar za određivanje kvalitete izolacije metalne površine. Pri ocjenjivanju premaza treba mjeriti njegovu lokalnu debljinu i to na onim mjestima mjerodavne plohe gdje se očekuje najmanja debljina, s obzirom da je kvaliteta premaza definirana upravo tom minimalnom debljinom. Takvo mjesto je lako odrediti mjerenjem debljine prevlake na nekoliko mjesta, pri čemu pomaže i načelno poznavanje raspodjele debljina koje ovisi o profilu predmeta i o načinu nanošenja premaza. Korozijska otpornost raste kod većine premaza povećanjem debljine, ali također rastu i proizvodni troškovi, pa je pouzdano poznavanje minimalne vrijednosti debljine premaza potrebno iz ekonomskih razloga. Pri izboru metode za mjerenja debljine premaza treba voditi računa o tome da svaka metoda daje dovoljno točne rezultate samo u određenom intervalu, koji se može ustanoviti eksperimentalno, a često ga navode i proizvođači mjernih uređaja.

Postoje brojne metode za testiranja debljine filma, a izbor ovisi o:

- lokaciji (laboratorij ili teren),
- materijalu koji se premazuje – metal (magnetični ili nemagnetični), drvo, žbuka, cigla i plastika,
- uvjetima premazivanja (suhi ili vlažni),
- stanju površine (gruba ili glatka, ravna ili oblikovana, debela ili tanka, itd.)

Mjerači debljine filma premaza najčešće mjere debljinu filma na metalnoj podlozi koja se premazivanjem zaštićuje od korozije. Za magnetske podloge, kao što su čelične i od lijevanog željeza mjerači se baziraju na magnetskim svojstvima. Za nemagnetske podloge, kao što su aluminij i mjed koriste se električni mjerači debljine filma premaza. Prvi korak pri izboru mjerača je odrediti koja će se premazana podloga ispitivati, a zatim je klasificirati u magnetske ili nemagnetske. Tablica 4. daje primjere najčešće korištenih metalnih podloga i njihovu klasifikaciju.

Tablica 4. Podjela najčešće korištenih podloga za premazivanje

Najčešći tipovi metalnih podloga	
Magnetske metalne podloge	Nemagnetske metalne podloge
Čelik	Aluminij
Lijevano željezo	Bakar
Blago prekaljeni čelik	Cink
Magnetski nehrđajući čelik	Nemagnetski nehrđajući čelik

Ako nije moguće unaprijed odrediti o kakvoj je metalnoj podlozi riječ potrebno je izvršiti test s magnetom. Magnet se postavi blizu premazane podloge i ako ga ona privuče debljina filma premaza može se mjeriti magnetskim mjeračem debljine. Ako podloga ne privuče magnet potrebno je koristiti mjerače za nemagnetske podloge. Ovaj mali test može se napraviti bez bojazni od oštećenja premaza.

Mjerači debljine filma su tvornički označeni sa oznakom (F) za magnetske metalne podloge i s (N ili NF) za nemagnetske metalne podloge. Također postoje i kombinirani mjerači označeni s oznakom (F/N ili F/NF) koji automatski prepoznaju tip podloge i prilagođavaju joj metodu mjerenja.

Jedan od zahtjeva pri odabiru mjerača debljine premaza je i očekivana debljina filma, na osnovu koje se mora odrediti mjerno područje mjerača.

Noviji suvremeni instrumenti su najčešće izvedeni s nekoliko mjernih područja s tim da se performanse mogu optimizirati unutar jednog mjernog područja. Dobro pravilo pri izboru prikladnog mjernog područja mjerača je da se napravi proba na određenom premazu, a da pri tome očekivana debljina premaza ne prelazi 80% od mjernog područja mjerača, npr. ako je očekivana debljina premaza 500 μm mjerno područje mjerača mora biti najmanje do 625 μm za preciznija mjerenja. Sve češće se koriste i kombinirani višeslojni premazi gdje se kombiniraju pojedini premazi da bi se postigla

ukupna željena debljina premaza i što bolja zaštita od korozije. Također treba naglasiti da nanošenje premaza vrlo često nije precizno, npr. pa se može dogoditi da debljina mokrog filma premaza na čeliku varira čak 20% oko predviđene debljine. Tablica 5. često se koristi kao pomoć pri izboru mjerača debljine, a pokazuje mogućnosti mjerenja pomoću različitih mjerača. U svakom slučaju, mora postojati fizička razlika između svojstava podloge i premaza, npr. magnetska podloga s nemagnetičnim premazom i vodljiva podloga s nevodljivim premazom.

Tablica 5. Izbor mjerača debljine

	P O D L O G A									
PREMAZ	Aluminij	Mjed	Bronca	Bakar	Čelik	Magnezij	Nehrđajući čelik	Titan	Uran	Cink
Aluminij					F					
Anodizacija	N					N				
Mjed					F					
Bronca					F					
Kadmij					F					
Keramika					F					
Krom (tvrđi)	N?			N?	F					
Krom (dekorativni)										
Bakar					F					
Eloxal	N									
Epoksid	N	N	N	N	F		N	N		N
Galvanizacija					F					
Lakiranje	N	N	N	N	F		N			N
Molibden disulfid					F		N			
Boja	N	N	N	N	F	N	N	N	N	N
Plastika	N	N	N	N	F	N	N	N	N	N
Platiniranje					F					
Gumiranje	N				F				N	
Nehrđajući čelik										
Kositar					F					
Cink					F					
N: koristi mjerače za nemagnetične metalne podloge			F: koristi mjerače za magnetske metalne podloge				?: poznati uzorci potrebni za kalibraciju			

Metode za mjerenje debljine suhog filma podijeljene su u dvije osnovne skupine:

- destruktivne (razorne) metode
- nedestruktivne (nerazorne) metode

Kod *destruktivnih metoda* dolazi do fizičkog uništenja uzorka, te je postupak dugotrajniji i skuplji. Zbog toga se u operativnoj kontroli i mjerenju češće koriste *nedestruktivne metode*, koje omogućavaju dobivanje brze informacije s vrlo jednostavnim postupkom mjerenja.

U *destruktivne metode* spadaju metode mjerenja pomoću mikrometra, mjerenja igličnim mjeracima, mikroskopske metode, metoda mjerenja Sabergovim svrdlom itd. Kad se mala ploha ili listić oljušti s površine premazanog objekta, njegova debljina se može direktno mjeriti uporabom *mikrometra*. Alternativno, ukupna debljina podloge i premaza se može mjeriti, a zatim podloga može biti izmjerena nakon uklanjanja premaza strugačem ili otopinom. Debljina premaza je razlika između ova dva mjerenja.

Princip mjerenja debljine suhog filma *igličnim mjeracima* zasniva se na prodiranju igle mjerača kroz suhi film sve do metalne podloge. U mnogim slučajevima slojevi premaza su tako tvrdi da se opiru penetraciji igličnih mjeraca, pa se igla zamjenjuje *svrdlom* ili *dlijetlom*.

Kod upotrebe *mikroskopa* za mjerenje debljine filma, pripremi se presjek uzorka, a debljina premaza mjeri se pomoću mjerne skale u okularu mikroskopa. Postoje različite metode mjerenja debljine suhog filma pomoću mikroskopa:

Kod *Brighweelove metode*, na filmu se napravi mala brazda ili se otkine mala krhotina. Snop svjetla projicira se na odabranu površinu pod kutom od 45° . Lom zrake svjetlosti ispituje se mikroskopom koji ima mikrometar u vidnom području okulara. Aparatura za ovu metodu dostupna je u obliku Schmaltz optičkog analizatora površine (Carl Zeiss).

Kod *Stopped metode*, na uzorku se oštrim nožem napravi rez, a zatim se mikroskopom fokusiraju naizmjenice gornji i donji rubovi reza. Debljina filma računa se iz vertikalnih podešavanja mikroskopa.

Tooke inspeksijski uređaj za mjerenje debljine suhog filma utvrđuje debljinu filma iz geometrije V – žlijeba urezanog u film pomoću specijalnog alata. Ovaj V – žlijeb se

promatra vertikalno kroz svjetlosni mikroskop. Operator mjeri bočnu udaljenost od gornjeg ruba žlijeba te projekcije presjeka žlijeba i podloge.

Metoda koja koristi *Sabergovo svrdlo* slična je prethodno opisanoj Tookovoj metodi, s tom razlikom da se za penetraciju u film koristi okruglo svrdlo. Nastala rupa se ispituje mikroskopom koji posjeduje skalu, a daje uvećanje $\times 50$. Širina reza od vanjskog ruba do otiska gdje svrdlo penetrira u podlogu je izmjerena debljina filma premaza.

Nerazorni postupci ili metode određivanja debljine suhog filma premaza temelje se na razlikama fizikalnih svojstava prevlake i podloge, a dijele se na:

- magnetske metode
- metodu vrtložnih struja
- metodu povratne disperzije β -zraka
- metodu rendgenske fluorescencije
- kapacitivnu metodu
- optičke i druge metode.

Mjerenje *magnetskim metodama* je moguće ako se magnetska svojstva prevlake i podloge dovoljno razlikuju.

Uređaji za mjerenje debljine premaza sa permanentnim magnetom mogu se upotrebljavati za određivanje debljine filmova premaza koji su nanoseni na magnetske podloge kao što su čelik, željezo, magnetski nehrđajući čelik, itd. osiguravajući da je premaz nemagnetičan. Materijali kao što su nikel i kobalt koji su prirodno magnetski trebaju se posebno tretirati, dok boje koje sadrže magnetske čestice kao što su magnetski željezni oksid mogu uzrokovati grešku ukoliko se upotrebljavaju uređaji za mjerenje debljine sa permanentnim magnetom.

Ovi jednostavni magnetski uređaji za mjerenje debljine premaza koriste princip da je privlačna sila između permanentnog magneta i magnetske metalne podloge obrnuto proporcionalna s udaljenošću među njima.

Osnovna ograničenja kod primjene ovih uređaja su:

1. film mora biti dovoljno čvrst da se spriječi urezivanje i
2. film ne smije biti ljepljiv tako da sadrži magnet za površinu premaza.

Mjerenje debljine filma *metodom vrtložnih struja* temelji se na razlici u električnoj vodljivosti između prevlake i podloge. Metoda vrtložnih struja za mjerenje debljine filma premaza se primjenjuje na premazima nemagnetičnih metala. Ne može se koristiti za mjerenje debljine filma na neravnim površinama, kao ni na platiniranim materijalima. Bazira se na efektu da visoko frekventno izmjenično polje (3 MHz) postaje električki vodljiva površina uzrokujući vrlo lokaliziran strujni tok vrtložnih struja. Ove struje kreiraju svoju vlastitu impedanciju u zavojnici stvarajući visoko frekventno polje. Veličina impedancije je funkcija udaljenosti mjerne sonde od površine metala, odnosno debljine premaznog filma. Skala instrumenta je kalibrirana u jedinicama debljine premaza. Prilikom ispitivanja uzorak se ne oštećuje.

Za osiguranje točnosti vrlo je važna kalibracija instrumenta, odnosno podešavanja nule na pomoćnom komadu metala istog tipa, istog oblika i debljine, kao i uzorak koji će se mjeriti. Mjerna sonda se postavi na površinu za ispitivanje pomoćnog uzorka i odredi nul-točka. Dostupni instrumenti koriste analogni, digitalni ili mikroprocesorski dizajn. Mnogi mikroprocesorski instrumenti nude dvostruku mogućnost za elektromagnetsku indukciju na željeznim (F) i neželjeznim (N) materijalima s instrumentom koji koristi princip vrtložnih struja i koji ima dva različita dizajna sonde. Ovaj tip mjerača je opisan ASTM (D1400) normom.

Metoda povratne disperzije β -zraka služi za mjerenje debljine prevlaka na temelju ovisnosti refleksije tih zraka (tj. mlaza elektrona) od nekog materijala o rednom (atomskom) broju njegovih atoma. Elektroni se pri refleksiji odbijaju u različitim smjerovima pa se ta pojava naziva povratnom disperzijom.

Metoda rendgenske fluorescencije služi za kontrolu gotovo svih kombinacija prevlaka/podloga, a temelji se na izlaganju uzorka X-zrakama, što izaziva sekundarno zračenje s valnom duljinom ovisnom o rednom broju prisutnih atoma. Kako X-zrake prodiru kroz film i jednim dijelom kroz podlogu, u spektru fluorescentnog zračenja biti će valnih duljina karakterističnih za oba materijala. Što je debljina filma veća, intenzitet njene fluorescencije je veći, a intenzitet fluorescencije podloge manji. Maksimalne mjerljive debljine iznose obično od 8 do 80 μm , ali je donja granica mjerljivosti čak 0.02 μm .

Kapacitivna metoda može poslužiti za mjerenje debljine nevodljivih prevlaka s poznatom dielektričnošću na vodljivim (obično metalnim) podlogama. Mjeri se kapacitet kondenzatora C koji čini uzorak s prevlakom i prislonjenom metalnom pločicom površine S . Tada je debljina prevlake:

$$\delta = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 S}{C} \quad (2)$$

gdje je ϵ_r relativna dielektričnost prevlake (npr. za $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 7,5$), ϵ_0 dieletrična konstanta vakuuma ($8,85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$) i C izmjereni kapacitet.

Nerazorne optičke metode koriste se za kontrolu debljine prozirnih prevlaka, pri čemu se mjeri:

- pomak optičkog sustava mikroskopa kada se slika fokusira na površinu prevlake (obično označene mekom olovkom), odnosno podloge
- razmak između brazda nastalih izlaganjem uzorka monokromatskom svjetlu poznate valne duljine, tj. interferencijom zraka odbijenih od površine prevlake sa zrakama odbijenim od podloge
- razmak između dviju interferencijskih brazda nastalih iz zrake što pod kutom od 45° pada na uzorak dajući zraku koja se odbija od prevlake i zraku koja se odbija od podloge (metoda svjetlosnog presjeka)
- promjena ponašanja polariziranog svjetla pri refleksiji od osvijetlenog uzorka na kojem se nalazi prozirna prevlaka (elipsometrija)
- intenzivnost refleksije svjetla s obojenog uzorka anodiziranog aluminija (fotoelektrički postupak mjerenja dubine nijanse).

Značajka optičkih metoda je usko ograničena primjenjivost.

Za ispitivanja debljine suhog filma u laboratoriju Zavoda za elektrokemiju i zaštitu materijala koristi se uređaj za mjerenje debljine premaza na magnetičnim i nemagnetičnim podlogama Defelsko 6000 FSN2, koji je prikazan na slici 4:



Slika 4. Uređaj za mjerenje debljine suhog filma DeFelsko 6000 FSN2.

Uređaj funkcioniše po principu magnetske indukcije (prema normi ISO 2178) i metode vrtložnih struja (prema normi ISO 2360). Ukoliko se ispitivanja provode na magnetskim podlogama, koristi se princip elektromagnetske indukcije, gdje veličina indukcije ovisi o udaljenosti metalne podloge i sonde instrumenta. Vrijednosti se očitavaju na pokazivaču instrumenta. Kod nemagnetskih podloga inducira se mali strujni tok u vodljivom materijalu čija veličina ovisi o udaljenosti sonde od osnovnog materijala, što je zapravo mjera za debljinu premaza. Na magnetskim podlogama željeza ili čelika moguće je mjeriti debljine lakova, boje, plastike, emajla, gume, keramike i galvanskih prevlaka. Kod ovih mjerenja na pokazivaču uređaja prisutna je oznaka (F) koja označava magnetsku podlogu. Na nemagnetskim podlogama aluminija, bakra, bronce, cinka ili nemagnetičnog čelika, na pokazivaču stoji oznaka (N), a moguće je mjeriti debljine svih lakova, boja, plastike i sl. Mjerno područje uređaja je od 0 do 1500 μm .

Mjerenje se provodi pritiskanjem sonde na mjernu površinu. Kada je debljina izmjerena uređaj se oglasi dvostrukim zvučnim te svjetlosnim signalom. Način mjerenja mora biti takav da se sonda ne vuče po mjernom objektu prilikom mjerenja kako se ne bi oštetila, već ju je nakon svake izmjerene vrijednosti potrebno podignuti s objekta par sekunda i odmaknuti od metalne površine minimalno 55 mm zbog ponovnog aktiviranja (brzina mjerenja je oko 35 točaka u minuti). Za ispravnost i točnost mjerenja potreban je dobar kontakt između površine objekta koji mjerimo i mjerne sonde, što znači da mjerna površina mora biti čista, a sonda postavljena na

površinu potpuno okomito. Prije mjerenja se može, ukoliko je potrebno, provesti kalibracija uređaja pomoću mjernih folija za mjerno područje koje se očekuje.

Ispitivanje prionjivosti premaza

Prionjivost je jedno od najvažnijih svojstava premaza, a ovisi o kvaliteti pripreme površine i o kompatibilnosti premaznih sredstava. U slučaju 2-K premaza ovisi o odnosu korištenih komponenti.

Čvrstoću prionjanja (adheziju) prevlake na podlogu nije jednostavno izravno mjeriti. Zato se u proizvodnji većinom određuju neka mehanička svojstva povezana s adhezijom, pri čemu se uzorak s prevlakom redovito razara, tj. metode određivanja prionjivosti premaza su destruktivne metode.

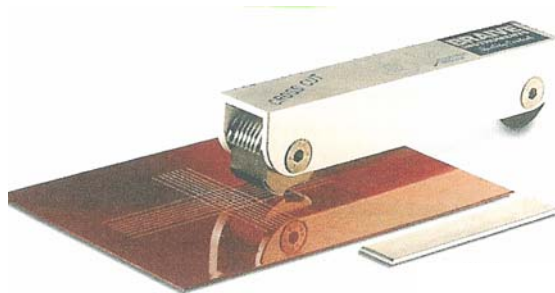
Jedna od metoda za određivanje adhezije je mjerenje sile koja je potrebna za odvajanje metalnog valjčića koji se specijalnim ljepljivom zalijepi za površinu na kojoj se nalazi premaz kojem želimo odrediti adheziju. Valjak na površini ostaje zalijepljen određeno vrijeme, a zatim se primjenjuje sila kako bi se odvojio od površine. U trenutku odvajanja valjka s površine moguće je očitati numeričku vrijednost adhezije izraženu kao vrijednost sile u N mm^{-2} potrebne za uklanjanje valjka. Primjer ovakvog uređaja je Elcometar 106 ispitivač adhezije, te PosiTest ispitivač adhezije tvrtke Defelsko (slika 5). Mjerenje se provodi u skladu s normama ISO 4624, ASTM D451 te BS EN 24624.



Slika 5. PosiTest uređaj za ispitivanje prionjivosti

Druga metoda koja se koristi za određivanje prionjivosti premaza sastoji se u zarezivanju mrežice pomoću specijalnog uređaja (slika 6.) koji sadrži više usporednih noževa međusobno podjednako udaljenih jedan od drugog. Njihova udaljenost ovisi o debljini suhog sloja premaza, tako da se za debljine premaza do 60 μm koriste noževi čija je međusobna udaljenost 1 mm; za premaze debljine do 120 μm međusobna udaljenost je 2 mm, dok je za premaze preko 120 μm udaljenost noževa je 3 mm.

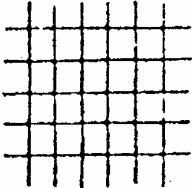
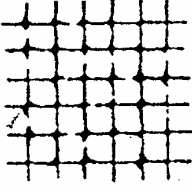
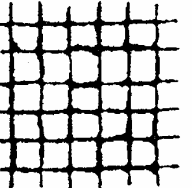
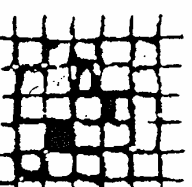
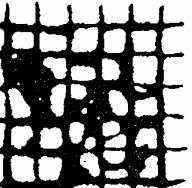
Ova ispitivanja obavljaju se u skladu s normom HRN EN ISO 2409. Može se koristiti i adhezivna ljepljiva traka, u skladu s normom ASTM D 1000, koja se naljepi preko urezane mrežice i naglo povuče te se promatra kvaliteta mrežnih očica nakon skidanja ljepljive trake.



Slika 6. Uređaj za ispitivanje prionjivosti premaza metodom urezivanja mrežice

Ispitivanje se provodi na način da se noževima uređaja urežu dva reda linija međusobno okomitih (90°). Dubina zarezivanja kvadrata mora biti takva da noževi prolaze kroz sloj premaza do metalne podloge. Nakon zarezivanja mrežice promatra se u kojoj mjeri je došlo do odvajanja premaza od podloge te se nalaz klasificira prema tablici 6.

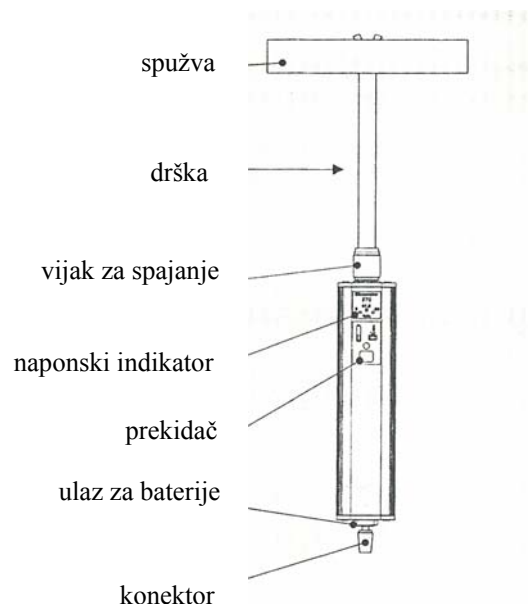
Tablica 6. Ocjena adhezije premaza prema normama ISO 2409 i DIN 53151

OPIS	IZGLED POVRŠINE	ISO 2409 i DIN 53151
Tragovi rezova su potpuno glatki, nijedan kvadratić mrežice nije otkinut.		0
Nešto premaza je oljušteno na sjecištima u mrežici, manje od 5% površine je oštećeno.		1
Dio premaza je oljušten na rubovima i sjecištima u mrežici. 5 do 15% površine je oštećeno.		2
Premaz je oljušten duž rubova i unutar kvadratića mrežice. 15 do 35% površine je oštećeno.		3
Premaz je oljušten duž rubova cijelog reza, neki kvadratići su potpuno oljušteni. 35 do 65% površine je oštećeno.		4
Više od 65 % površine je oljušteno.	Oštećenje veće od 65 %.	5

Određivanje poroznosti premaza

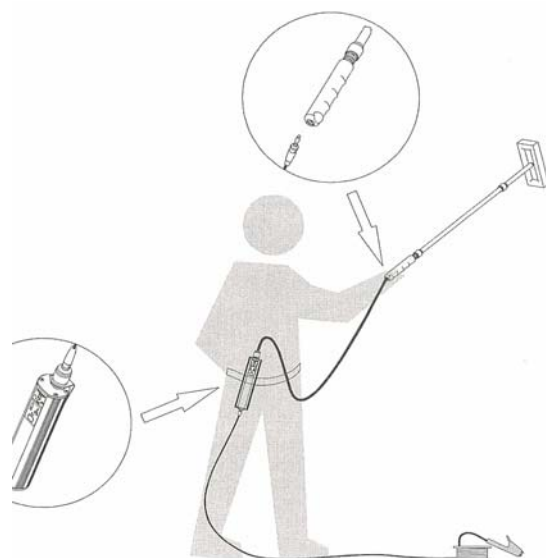
Poroznost bitno utječe na zaštitno djelovanje premaza, pogotovo kada se radi o agresivnim sredinama ili uvjetima visoke vlažnosti. Granična vrijednost poroznosti premaza određena je kao maksimalni broj pora po jedinici površine (npr. na 1 dm²), i to bez obzira na veličinu pora, što, bez sumnje, nedovoljno karakterizira poroznost. Propisani broj pora mora biti to niži, što su agresivniji uvjeti kojima će biti izloženi prevučeni predmeti.

Oštećenja premaza moguće je otkriti ispitivanjem poroznosti. Instrument pogodan za određivanje poroznosti naziva se *Holiday detector* (engl. *holiday* = oštećenje, rupa u izolacijskoj prevlaci, kod nas također prihvaćen naziv holidej detektor - HD). Općenito se koriste dva tipa detektora: visokonaponski, koji baca iskru na mjestu oštećenja i niskonaponski, koji mjeri otpor između elektrode i metalne konstrukcije kad je površina izolacije natopljena dobro vodljivim elektrolitom. Poroznost do debljine premaza od 300 μm se mjeri niskonaponskim detektorom, dok se za veće debljine koristi visokonaponski iskreći detektor.



Slika 7. Niskonaponski uređaj za ispitivanje poroznosti Elcometer 270.

Na slici 7. prikazan je niskonaponski uređaj za ispitivanje poroznosti Elcometer 270. Ovaj uređaj koristi metodu „moke spužve“ za određivanje poroznosti premaza. Prije samog mjerenja spužva uređaja namoči se vodom ili nekim vodljivim elektrolitom te se sa spužvom prelazi preko površine s premazom čiju poroznost želimo ispitati (slika 8). Kada mokra spužva pređe preko šupljine ili oštećenja u premazu, dolazi do toka struje iz detektora u šupljinu, zatvara se strujni krug i struja preko vodiča, koji je spojen na konstrukciju koja se ispituje i s uređajem preko konektora, dolazi do detektora što izaziva zvučni i svjetlosni signal na detektoru.



Slika 8. Određivanje poroznosti premaza pomoću uređaja Elcometer 270.

Zadatak

1. Odrediti debljinu suhog sloja premaza na površini gdje je premaz nanesen u jednom i u dva sloja. Na svakoj od navedenih površina provesti 5 do 10 mjerenja, te odrediti srednju vrijednost i standardno odstupanje.
2. Odrediti prionjivost premaza metodom urezivanja mrežice.
3. Odrediti poroznost premaza pomoću niskonaponskog detektora poroznosti.

Prikaz rezultata:

Rezultate ispitivanja prikazati tablično u obliku kontrolne liste.

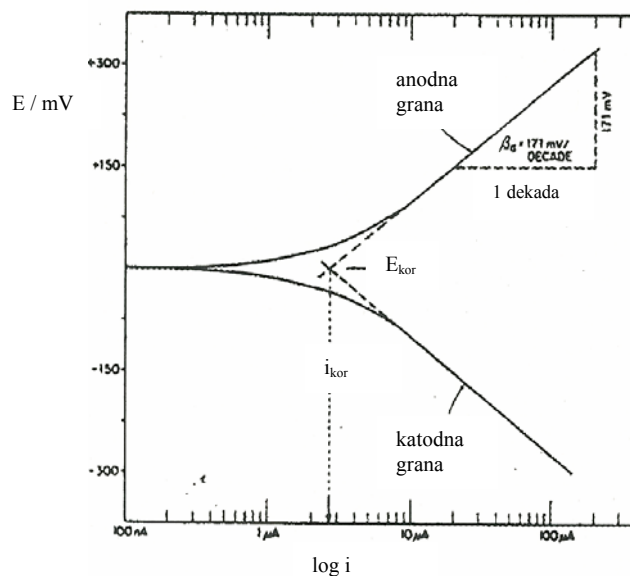
RADNI UVJETI	
Temperatura okoline (°C)	
Relativna vlažnost zraka (%)	
KARAKTERISTIKE METALNE POVRŠINE	
Temperatura metala (°C)	
KARAKTERISTIKE PREMAZA	
Vrsta premaza	
Broj slojeva	
Vizualna zapažanja	
Debljina mokrog sloja premaza (3 mjerenja) (μm)	1. 2. 3.
Debljina suhog sloja premaza (μm)	1. 2. 3. 4. 5.
Srednja vrijednost debljine suhog premaza (μm)	
Prionjivost premaza (prema tablici 6.)	
Poroznost premaza	

Vježba 3. PRIMJENA POLARIZACIJSKIH TEHNIKA ZA ODREĐIVANJE ZAŠTITNIH OSOBINA PREMAZA

Uvod

Ispitivanje kvalitete premaza na metalnim površinama može se provesti i elektrokemijskim metodama. To su ispitivanja kojima se određuje korozivna otpornost metala zaštićenog odgovarajućim premazom. Razlikujemo metode koje koriste istosmjernu struju, (DC), kao što su potenciodinamička polarizacija ili metoda linearne polarizacije te metode koje koriste izmjeničnu struju, (AC), kao što je elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS). Elektrokemijske DC metode pomoću kojih je moguće odrediti brzinu korozije i mehanizme korozivnih reakcija svode se na mjerenje polarizacijskih krivulja (struja – potencijal karakteristika) granice faza metal/korozivni elektrolit. Jedna od njih je potenciodinamička metoda koja se temelji na linearnoj promjeni potencijala s vremenom, koju karakterizira brzina promjene potencijala dE/dT (posmik potencijala) - engl. *scan rate*.

Mjerenja metodom potenciodinamičke polarizacije provode se promjenom potencijala radne elektrode (polariziranjem ispitivane elektrode) od potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{OCP}), u katodnom i anodnom smjeru. Eksperimentalno izmjerene vrijednosti struje I i potencijala E prikazuju se semilogaritamski kao $E-\log |i|$ -Tafelov prikaz. Vrijednost korozivne struje dobiva se iz ekstrapolacije linearnih dijelova anodne i katodne polarizacijske krivulje na korozivni potencijal, a iz nagiba linearnih dijelova izračunavaju se β_a i β_k , (slika 9).



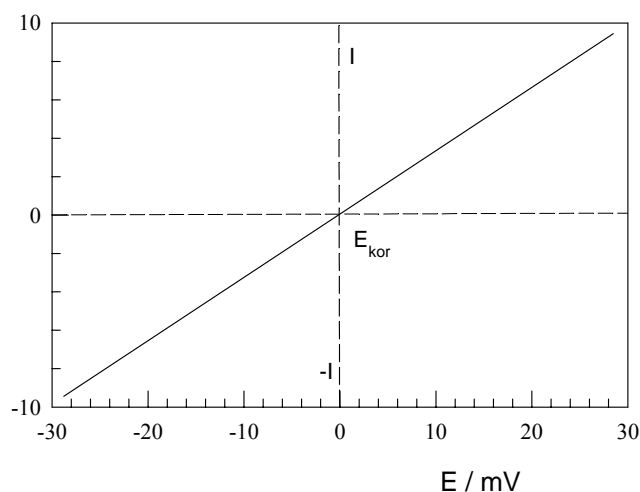
Slika 9. Tafelov dijagram

Drugi način određivanja brzine korozije elektrokemijskim tehnikama temelji se na određivanju korozijske struje iz nagiba polarizacijske krivulje u neposrednoj blizini korozijskog potencijala. Ova metoda naziva se metoda linearne polarizacije koju se teorijski prvi razradili Stern i Geary¹ na temelju definicije polarizacijskog otpora R_p . Polarizacijski otpor, R_p , je definiran kao nagib polarizacijske krivulje na korozijskom potencijalu. Eksperimentalno se potenciodinamički mjeri struja – potencijal odnos u blizini korozijskog potencijala (obično od $E_{poč} = -30\text{mV}$ do $E_{kraj} = +30\text{ mV}$ uz $s = 30\text{mV/min}$) u kojem je taj odnos linearan. Polarizacijski otpor izračunava se iz nagiba tangente (slika 10.) prema jednadžbi:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3 \times (i_{kor}) \times (\beta_a + \beta_c)} \quad (3)$$

gdje su β_a i β_c anodne i katodne Tafelove konstante, koje se određuju iz nagiba linearnih dijelova anodne i katodne grane Tafelovog dijagrama a i_{kor} je gustoća korozijske struje.

¹ M. Stern, A. Geary, J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 56.



Slika 10. Polarizacijska krivulja u blizini korozijskog potencijala

Što je veća vrijednost polarizacijskog otpora to je manja gustoća korozijske struje odnosno manja je brzina korozije. Tehnika linearne polarizacije omogućava direktno i trenutačno mjerenje brzine korozije s relativno jednostavnom komercijalnom elektroničkom laboratorijskom ili terenskom instrumentacijom. Ovo je nedestruktivna metoda zbog male polarizacije uzorka, pri čemu se površina uzorka bitno ne mijenja, pa se na njemu mogu provesti daljnja ispitivanja. Osim toga, mjerenja su brža od mjerenja potenciodinamičkom metodom. Nedostatak metode je što se Tafelovi nagibi moraju odrediti u odvojenom pokusu.

Postupak rada

Za ispitivanja metodom linearne polarizacije te potenciodinamičkom metodom koristit će se potenciostat/galvanostat PAR M273 vođen pomoću računala. Mjerenje se provodi u standardnom elektrokemijskom reaktoru opremljenom s tri elektrode (radnom, zasićenom kalomel elektrodom kao referentnom te platinskom protuelektrodom). Kao radna elektroda koriste se čelične pločice, jedna nezaštićena, a druga zaštićena odgovarajućim premazom. Ispitivanja se najprije provode na nezaštićenoj čeličnoj pločici, a potom na zaštićenoj. Prije samog mjerenja potrebno je izmjeriti površinu radne elektrode, a potom je, u slučaju nezaštićene pločice, adekvatno pripremiti. Postupak pripreme površine provodi se brušenjem pomoću brusnog papira različite finoće (od 200 do 600), odmaščivanjem u etanolu te

ispiranjem s destiliranom vodom. U elektrokemijski reaktor ulije se 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopina te se urone elektrode. Najprije se provodi mjerenje metodom linearne polarizacije, a zatim potenciodinamičkom metodom s istim uzorkom. Mjerenje metodom linearne polarizacije započinje nakon uspostave stabilne vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga, na potencijalu koji je 20 mV negativniji od E_{OCP} a završava kada je postignuta vrijednost potencijala 20 mV pozitivnija od E_{OCP} . Kod potenciodinamičke metode mjerenje započinje kada se uspostavi stabilna vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga, na potencijalu koji je 200 mV negativniji od E_{OCP} , a završava na potencijalu koji je 200 mV pozitivniji od E_{OCP} . Nakon izvršenog ispitivanja u 0.5

mol dm^{-3} NaCl otopini, isključi se dovod struje do elektroda, otopina se odlije i ulije svježa otopina NaCl te provede ispitivanje u kojem je radna elektroda čelična pločica zaštićena premazom. U ovom slučaju radna elektroda se priprema odmašćivanjem u etanolu te ispiranjem s vodom ali bez brušenja brusnim papirima da se ne ošteti zaštitni sloj premaza. Zatim se provodi identičan postupak ispitivanja. Dobiju se Tafelovi dijagrami iz kojih se određuje gustoća korozivne struje i korozivni potencijal. Preko vrijednosti gustoće korozivne struje može se dobiti uvid u intenzitet korozivnog procesa.

Zadatak

1. Metodom linearne polarizacije odrediti vrijednosti polarizacijskog otpora nezaštićene i zaštićene čelične pločice u otopini NaCl.
2. Odrediti gustoću korozivne struje, korozivni potencijal te Tafelove nagibe β_a i β_k nezaštićene i zaštićene čelične pločice u otopini NaCl potenciodinamičkom metodom.
3. Iz dobivenih vrijednosti polarizacijskog otpora te određenih nagiba Tafelovih pravaca izračunati gustoće korozivne struje za ispitivane uzorke.
4. Komentirati dobivene rezultate.

Prikaz rezultata:

Dobivene rezultate potrebno je prikazati u obliku tablica:

Linearna polarizacija		
	Nezaštićena elektroda	Zaštićena elektroda
Površina elektrode:		
Dobivena vrijednost R_p (Ω)		
Vrijednost R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)		
Izračunata vrijednost i_{kor} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)		

Potenciodinamička polarizacija		
	Nezaštićena elektroda	Zaštićena elektroda
Korozijski potencijal E_{kor} (V)		
Korozijska struja i_{kor} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)		
Anodni Tafelov nagib β_a (V dec^{-1})		
Katodni Tafelov nagib β_k (V dec^{-1})		

Vježba 4. TERENSKÉ VJEŽBE U BRODOGRAĐEVNOJ INDUSTRIJI – SPLIT

Za posjeta Brodograđevnoj industriji Split studenti će na jednom mjestu moći vidjeti praktički sve tehnološke postupke koji su u funkciji površinske zaštite, a o kojima su slušali na predavanjima iz ovog kolegija.

Na samom početku bit će upoznati s načinima pripreme površine čeličnih limova, koji se koriste pri gradnji brodova. Dominantan način mehaničke obrade površine limova je pjeskarenje s čeličnom sačmom u pogonu za pjeskarenje. Tako pripremljena površina spremna je za nanošenje prevlake ili premaznog sredstva – sustava premaza. Ukoliko se obrađeni limovi odmah ne koriste za gradnju različitih sekcija broda tada ih je potrebno zaštititi, što se vrši nanošenjem tzv. radioničkih premaza. Studenti će potom posjetiti pogone u kojima se provode postupci nanošenja premaza na površinu limova te će biti upoznati s metodama nanošenja premaza koje se primjenjuju u brodograđevnoj industriji. Brodske konstrukcije predstavljaju izuzetno složeni sustav čiji su pojedini dijelovi izloženi različitim korozivskim napadima, pa je od velikog značaja odabir odgovarajuće metode zaštite. Svaki segment brodske novogradnje zahtijeva drugačiji pristup i drugačiji način zaštite. Studenti će se upoznati s glavnim značajkama, temeljnim zahtjevima i specifičnostima tehnologija koje se koriste pri zaštiti od korozije u brodogradnji i to u različitim postupcima i fazama gradnje brodova te pri njihovom održavanju. Svaki segment proizvodnog procesa zahtijeva i primjerenu kontrolu. Stoga će se upoznati i s metodama praćenja kvalitete i djelotvornosti zaštite u brodograđevnoj industriji Split.

Zadatak

Sve viđene postupke i metode zaštite od korozije s kojima se bilo moguće upoznati prilikom posjete Brodograđevnoj industriji Split opisati i komentirati u referatu.

LITERATURA

- I. Esih, Tehnologija površinske zaštite, FSB Zagreb 2003.
- B. Jarić, H. Rešetić, Korozija elektrokemijske osnove i katodna zaštita, Korexpert, Zagreb 2003.
- J.V. Koleske, Paint and Coating Testing Manual: Fourteenth Edition of the Gardner-Sward Handbook, ASTM 1995.
- V.S. Sastri, Corrosion Inhibitors: Principles and Applications, John Wiley & Sons 2001.
- Coatings inspection equipment - www.elcometer.com.
- <http://www.defelsko.com>.
- <http://www.corrosion-club.com/historycoatings.htm>.
- S. Mladenović, M. Petrović, G. Rikovski, Hemijsko-tehnološki priručnik knjiga 6: korozija i zaštita materijala, Rad Beograd, 1985.