



VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
Odjel strojarstva



ZAŠTITA MATERIJALA

Tihana Kostadin

Tihana Kostadin

ZAŠTITA MATERIJALA

UDŽBENIK

ZAŠTITA MATERIJALA

Udžbenik

Izdavač: Veleučilište u Karlovcu

Za izdavača: Ivan Štedul, v. pred.

Recenzenti:

doc. dr. sc. Srđan Medić

izv. prof. dr. sc. Sunčana Smokvina Hanza

Lektorica: Maja Kličarić, prof.

Grafičko oblikovanje i tisak:

Tiskara Pečarić i Radočaj d. o. o.

ISBN (*online*) 978-953-8213-27-4

Objavljivanje ovog veleučilišnog udžbenika
odobrilo je Povjerenstvo za izdavačku
djelatnost Veleučilišta u Karlovcu Odlukom
o izdavanju publikacije br. 7.5-13-2024-1

Tihana Kostadin

ZAŠTITA MATERIJALA

UDŽBENIK

Karlovac, 2024.

PREDGOVOR I ZAHVALA

Ovaj je udžbenik zamišljen kao pomoć u svladavanju gradiva prvenstveno iz kolegija Tehnologija II (dio koji se odnosi na zaštitu površine materijala) i kolegija Materijali II koji se izvode na stručnom prijediplomskom studiju Strojарstva prema programu Veleučilišta u Karlovcu.

Ideja za ovaj udžbenik nastala je nakon višegodišnjeg rada u ovom području na Veleučilištu u Karlovcu, i to zato što ne postoji jedinstveni udžbenik koji bi povezao gradivo navedenih kolegija iz područja materijala i tehnologija u strojarstvu.

Kako bi se razumjeli postupci zaštite materijala od korozije, potrebno je dobro poznavati korozijske procese, odnosno mehanizam korozije, kao i korozijski postojane materijale.

Preduvjet za razumijevanje ovog dijela gradiva iz kolegija Tehnologija II (zaštita površine) je poznavanje materijala, točnije njihovih svojstava. Kolegiji iz područja materijala i tehnologija u strojarstvu su stoga međusobno jako povezani i zajedno čine smislenu cjelinu.

Na prvoj godini stručnoga prijediplomskog studija Strojарstva na Veleučilištu u Karlovcu, u sklopu kolegija Materijali I, uče se strukture i svojstva materijala, a u drugoj godini prijediplomskog studija u sklopu kolegija Materijali II uče se pojedine skupine materijala i njihova svojstva. Također se u sklopu kolegija Materijali II studenti susreću s pojmom korozije materijala i korozijski postojanim čelicima i drugim materijalima otpornim na djelovanje korozijskih procesa.

Dio kolegija Tehnologija II, koji se odnosi na površinsku zaštitu (također na drugoj godini stručnog prijediplomskog studija strojarstva), logičan je slijed gradiva sa stajališta tehnologija u strojarstvu.

U okviru tog dijela Tehnologije II potrebno je znanje o korozijskim procesima dopuniti metodama zaštite materijala, a to se prvenstveno odnosi na zaštitu od korozije, a također i na postizanje odgovarajuće otpornosti na trošenje, postizanje traženih svojstava površine te estetskog dojma.

Ovaj je nastavni materijal zamišljen kao poveznica spomenutih kolegija jer dosad nije napisan udžbenik koji bi objedinio razmatrane cjeline i tako omogućio bolje razumijevanje gradiva.

Ovaj će udžbenik biti koristan i studentima diplomskog studija Strojарstva na Veleučilištu u Karlovcu koji nastavljaju s učenjem kolegija u području materijala i tehnologija u strojarstvu na višoj razini.

Nadam se da će ovaj nastavni materijal biti dobar vodič kroz gradivo, kako studentima Veleučilišta u Karlovcu koji imaju u programu ranije navedene i srodne kolegije (na prijediplomskom i diplomskom studiju Strojарstva) tako i ostalim studentima tehničke struke, posebno u području strojarstva.

Ovaj je nastavni materijal većim dijelom nastao tijekom mog dugogodišnjeg iskustva nastavničkog rada na predavanjima i vježbama, kao i tijekom izrade moje doktorske disertacije, gdje sam temeljem konkretnih rezultata ispitivanja i istraživanja potvrdila već poznate i dokazala neke nove činjenice vezane za korozijske procese i ponašanje korozijski postojanih materijala, posebno vezano za suvremene tehnologije obrade, što se može primijeniti u zaštiti materijala, a implementirano je i u ovaj udžbenik.

Pri pisanju udžbenika koristila sam se i literaturom čiji su autori cijenjeni profesori i stručnjaci, a čije su skripte i nastavni materijali odličan temelj za teorijsko prezentiranje gradiva i daljnji praktični, odnosno eksperimentalni rad.

Ponajviše su to nastavni materijali autora s Tehničkog fakulteta Sveučilišta u Rijeci i Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu koji su dali vrijedan doprinos u području izučavanja materijala i tehnologija u strojarstvu. Svi su literaturni izvori navedeni kako u tekstu tako i na kraju u popisu literature.

Veliki dio ovog udžbenika nastao je temeljem mog dugogodišnjeg rada u Laboratoriju za ispitivanje materijala Veleučilišta u Karlovcu s višom laboranticom Anom Tomašić (mag. ing. stroj.), pa je većina slika i proizašla iz toga rada. Za ilustracije i skice zaslužan je kolega dr. sc. Nikola Šimunić, kojemu se na tome posebno zahvaljujem.

Zahvaljujem svima koji su pomogli u realizaciji ovog nastavnog materijala, a naročito recenzentima: izv. prof. dr. sc. Sunčani Smokvina Hanza (s Tehničkog fakulteta Sveučilišta u Rijeci) i doc. dr. sc. Srđanu Mediću (s Veleučilišta u Karlovcu).

Posebno zahvaljujem profesoru dr. sc. Goranu Cukoru s Tehničkog fakulteta Sveučilišta u Rijeci, svome mentoru pri izradi doktorske disertacije,

koji mi je usadio kako inženjerski tako i znanstveni način razmišljanja, razrade i rješavanja problema pri nastavnom, stručnom i znanstvenom radu i istraživanju.

Također zahvaljujem mojim nekadašnjim profesoricama i mentoricama dr. sc. Loreti Pomenić s Tehničkog fakulteta Sveučilišta u Rijeci i mr. sc. Alemki Žagar-Maričić s Veleučilišta u Karlovcu.

Hvala Tomislavu Božiću, dipl. ing. s Veleučilišta u Karlovcu, koji je odigrao posebnu ulogu tijekom mog školovanja u području strojarstva i koji je sasvim sigurno najveći „krivac” što sam nastavila sa školovanjem i ostala u nastavničkom poslu.

Na kraju hvala mojoj obitelji na podršci, posebno kćeri Luciji, mojoj najvećoj životnoj motivaciji.

Karlovac, 2024.

dr. sc. Tihana Kostadin

SADRŽAJ

PREDGOVOR I ZAHVALA	4
SADRŽAJ	5
UVOD	7
1. TEHNIČKI MATERIJALI	11
1.1. PODJELA TEHNIČKIH MATERIJALA	11
1.2. SVOJSTVA I OSNOVNE METODE ISPITIVANJA TEHNIČKIH MATERIJALA	12
1.3. ČELICI	13
1.3.1. KONSTRUKCIJSKI ČELICI	14
1.3.2. ALATNI ČELICI	19
1.4. ŽELJEZNI LJEVOVI	21
1.5. LAKI I OBOJENI METALI I NJIHOVE LEGURE.	23
1.6. TEHNIČKA KERAMIKA I TVRDI METALI	24
1.7. POLIMERNI MATERIJALI	26
1.8. KOMPOZITNI MATERIJALI	27
1.9. DRVO	28
1.10. SUVREMENI MATERIJALI	28
2. KOROZIJA MATERIJALA	30
2.1. DEFINICIJA I PODJELA KOROZIJE	30
2.2. KOROZIJSKI POSTOJANI (NEHRĐAJUĆI) ČELICI	33
3. ZAŠTITA MATERIJALA OD KOROZIJE.	39
3.1. POSTUPCI ZAŠTITE MATERIJALA	39
3.2. IZBOR MATERIJALA	39
3.3. ZAŠTITA LEGIRANJEM	39

3.4. KONSTRUKCIJSKO-TEHNOLOŠKE MJERE ZAŠTITE	40
3.5. ELEKTROKEMIJSKE MJERE	42
3.6. ZAŠTITA PREVLAKAMA	44
3.6.1. NANOŠENJE METALNIH PREVLAKA URANJANJEM	46
3.6.2. METALIZACIJA GALVANIZACIJOM	47
3.6.3. METALIZACIJA BEZ STRUJE	49
3.6.4. CVD POTUPAK	49
3.6.5. PVD POSTUPAK	51
3.6.6. KONVERZIJSKE PREVLAKE	52
3.6.7. ORGANSKE PREVLAKE	56
3.7. ZAŠTITA INHIBITORIMA	60
3.8. PRIVREMENA ZAŠTITA	61
4. ISPITIVANJE KOROZIJE	62
4.1. OSNOVNE METODE OTKRIVANJA KOROZIJSKIH OŠTEĆENJA	62
4.2. ODREĐIVANJE BRZINE KOROZIJE	63
5. EKOLOŠKI ASPEKTI POVRŠINSKE ZAŠTITE	67
POPIS SLIKA	68
POPIS TABLICA	70
POPIS FIZIKALNIH VELIČINA I MJERNIH JEDINICA.	71
POPIS OZNAKA (KRATICA)	72
KRATKA BIOGRAFIJA AUTORICE	73
LITERATURA.	74

UVOD

Materijali su svuda oko nas. Mogu biti prirodni i umjetno stvoreni materijali. Ono što zanima inženjere strojarstva su tehnički konstrukcijski materijali. Tehnički materijali su oni materijali od kojih se izrađuju tehnički proizvodi i koji imaju povoljna tehnička svojstva.

Da bi se neki materijal mogao nazvati tehničkim, on mora zadovoljiti dva osnovna uvjeta: prvi je da se nekim od tehnoloških postupaka obrade može dovesti u željeni oblik, a drugi je da je ekonomski prihvatljiv (prihvatljiv cijenom) jer ako to nije, teško će ući u širu uporabu.

Materijale karakteriziraju njihova svojstva: mehanička, fizikalna, kemijska, tehnološka i eksploatacijska.

Temeljna svojstva materijala s gledišta strojarstva su mehanička svojstva.

Jeste li ikad razmišljali o tome da su razdoblja u razvoju civilizacije dobila imena upravo po materijalima koji su otkriveni u nekom povijesnom razdoblju?

Prvi materijal koji je čovjek poznao bio je kamen pa su prvi alati u davna vremena bili izrađeni od kamena. Čovjek tada nije poznao tehnološke postupke obrade materijala, pa su alati bili vrlo primitivni. Kasnije su otkriveni keramika i glina, a potom bakar, zlato, bronca i željezo. Nakon toga su se razvili i ostali materijali: aluminij i njegove legure, polimerni materijali i kompozitni materijali. U početku je razvoj materijala i tehnologija bio empirijski, a tek se u 19. stoljeću počela razvijati znanost o materijalima.

Danas materijali nude široke mogućnosti primjene zbog svojih svojstava. Također, danas se gotovo svaki konstrukcijski materijal površinski zaštićuje. Koriste se brojni postupci površinske obrade, odnosno zaštite materijala, u svrhu zaštite od korozije te radi dobivanja traženih svojstava površine, na primjer povećane tvrdoće i otpornosti na trošenje.

U ovom će nastavnom materijalu biti obrađen dio postupaka zaštite materijala. Pri tome je u najvećoj mjeri obrađena zaštita metalnih materijala, najviše čelika i ljevova.

Tehnologija površinske zaštite obuhvaća niz postupaka i mjera za zaštitu materijala od korozije i za postizanje traženih svojstava.

Postupci površinske obrade dijele se na: postupke modificiranja (mehanički, toplinski i toplinsko-kemijski postupci) i postupke prevlačenja (mehanički, toplinski, postupci u parnoj fazi, elektrokemijski, kemijski i toplinsko-mehanički postupci).

Na početku ovoga nastavnog materijala je uvod.

Prvi dio obuhvaća sistematizaciju i kratki pregled svojstava pojedinih skupina materijala koji su u tehničkoj primjeni.

Drugi dio obrađuje koroziju, temeljne pojmove i korozijski postojeće čelike.

Treći dio obuhvaća postupke zaštite materijala (uglavnom metala) od korozije u kojemu su najviše obuhvaćeni neki od postupaka zaštite materijala prevlakama.

Četvrti dio obrađuje ispitivanje korozije, a uključuje metode otkrivanja korozijskih oštećenja i određivanje brzine korozije.

U petom su dijelu obrađeni ekološki aspekti površinske zaštite.

Na kraju uvodnog dijela ovog udžbenika treba istaknuti važnost postupaka zaštite materijala od korozije, jer korozija troši prije svega metalne materijale, uzrokuje velike štete i troškove, a onečišćuje i okoliš.

Upravo to u središte stavlja ekološke aspekte korozije jer je očuvanje okoliša i ljudskog zdravlja veoma važno u suvremenom društvu.

Osim zdravlja ljudi i zaštite okoliša, treba uzeti u obzir i troškove. Sve zajedno je potrebno promatrati kao cjelinu i tako dolazimo i do vrlo važnog pojma: „zelene proizvodnje”, koja itekako ističe ekološku komponentu.

Održivi razvoj pak znači da se trebaju kvalitetno zadovoljiti ljudske potrebe, a da se pritom vodi briga o tome da se generacijama koje dolaze omogući kvalitetan rad, život i zadovoljenje njihovih potreba. Drugim riječima, novim generacijama treba ostaviti ugodno mjesto za život.

Tome i mi, inženjeri strojarstva, moramo i možemo dati svoj doprinos.

1. TEHNIČKI MATERIJALI

1.1. PODJELA TEHNIČKIH MATERIJALA

Najčešća podjela materijala je ona prema sastavu, mikrostrukтури i načinu dobivanja. Materijali su svrstani u tri osnovne skupine:

1. METALI

- metali na bazi željeza – konstrukcijski i alatni čelici, željezni ljevovi
- neželjezni metali i legure – laki i obojeni metali i legure

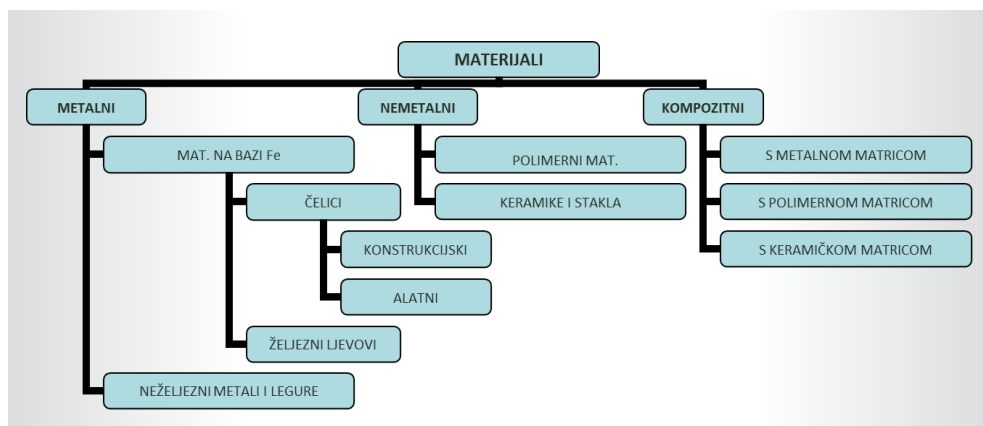
2. NEMETALI

- polimerni materijali
- keramike i stakla

3. KOMPOZITI

- kompoziti s metalnom matricom
- kompoziti s polimernom matricom
- kompoziti s keramičkom matricom.

Ova je podjela prikazana shematski na slici 1.



Slika 1. Sistematizacija materijala [11]

Danas se razvijaju i sve više koriste i drugi novi materijali: pjenasti materijali, aerogelovi, biomimetički i nanomaterijali kako bi se postigla tražena svojstva materijala za tehničku primjenu, ali i za primjenu u svim drugim granama ljudske djelatnosti. Ipak, u središtu strojarske struke su svakako tehnički materijali, njihova svojstva i primjena.

1.2. SVOJSTVA I OSNOVNE METODE ISPITIVANJA TEHNIČKIH MATERIJALA

Svojstva tehničkih materijala vrlo su važna, pa su tako važna i ispitivanja tih svojstava.

Ispitivanja materijala prema vrsti opterećenja mogu biti: statička i dinamička, a prema trajanju kratkotrajna i dugotrajna, što je prikazano shematski na slici 2.



Slika 2. Metode ispitivanja materijala

Za provođenje razornih ispitivanja materijala izrađuju se iz odabranog materijala probni (ispitni) uzorci ili epruvete (na primjer ispitivanje statičke vlačne čvrstoće ili udarnog rada loma). Ako samim ispitivanjem ne utječemo na integritet površine materijala, onda su to ispitivanja bez razaranja (na primjer ispitivanje ultrazvukom, magnetskom ili penetrantskom metodom) koja se mogu raditi na gotovom proizvodu. Posebno treba navesti ispitivanje tvrdoće materijala, kao jednog od najvažnijih mehaničkih svojstava. Pri ovom ispitivanju vidljiv je otisak na površini materijala, ali ne dolazi do loma.

Ispitivanja materijala važan su dio rada u strojarstvu, pa tako i u području zaštite materijala, posebno čelika, jer čelici danas predstavljaju jedan od najvažnijih materijala u strojarstvu.

Za inženjere tehničke struke posebno su važna mehanička svojstva materijala. Svojstva su posljedica mikrostrukture materijala, a metalografija se bavi istraživanjem strukture metala i legura pomoću svjetlosnog (metalografskog) i elektronskih mikroskopa.

Pri tome treba reći da je makrostruktura vidljiva golim okom ili uz malo povećanje, dok promatranje mikrostrukture zahtijeva pomoć mikroskopa.

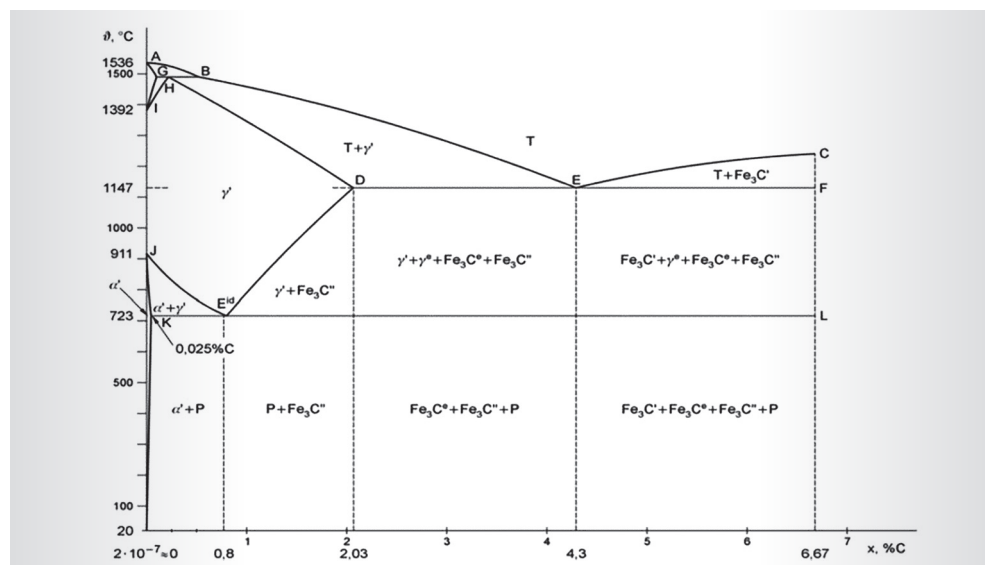
Metalografska analiza mikrostrukture može dati informacije o veličini zrna, prisutnim fazama, kemijskoj homogenosti, raspodjeli faza, debljini i strukturi površinskih prevlaka te određivanju pukotina i načinu loma.

Za kvalitetnu metalografsku analizu, poseban značaj ima kvalitetna metalografska priprema uzoraka.

1.3. ČELICI

Čelik je metastabilno kristalizirana legura željeza i ugljika (do 2,03 % C), uz prisutne pratioce i nečistoće i uz eventualni dodatak jednog ili više legirnih elemenata. [5]

Slika 3 prikazuje dijagram željezo – ugljik za metastabilnu kristalizaciju.



Slika 3. Dijagram željezo – ugljik za metastabilnu kristalizaciju [11]

Prema dijagramu željezo – ugljik za metastabilnu kristalizaciju, konstrukcijski čelici sadrže postotak ugljika do 0,8 % (podeutektoidni čelici). Alatni čelici imaju postotak ugljika u rasponu od 0,8 do 2,03 % (nadeutektoidni čelici).

Željezni ljevovi sadrže više od 2 % ugljika (osim čeličnog), a kristaliziraju metastabilno ili mješovito.

Iz dijagrama na slici mogu se vidjeti faze, pseudofaze i konstituenti na pojedinim temperaturama i uz određeni postotak ugljika. Pri metastabilnoj kristalizaciji (realni sustav kristalizacije), ugljik se izlučuje u obliku željeznog karbida – cementita (Fe_3C), dok se pri stabilnoj kristalizaciji (ohlađivanje beskonačno sporo) izlučuje u obliku grafita (čisti ugljik, C_g). [16]

1.3.1. KONSTRUKCIJSKI ČELICI

Svojstva koja se traže od konstrukcijskih čelika su:

MEHANIČKA SVOJSTVA – posebno su važna, a obuhvaćaju: visoku granicu razvlačenja, čvrstoću kod povišenih temperatura, dovoljno visoku granicu puzanja, žilavost i čvrstoću kod normalnih, sniženih i niskih temperatura te dinamičku izdržljivost. Vrlo je bitno poznavati, odnosno ispitati navedena mehanička svojstva konstrukcijskih čelika.

OTPORNOST NA TROŠENJE – predstavlja što manji gubitak mase, to jest što manju promjenu stanja površine uslijed međusobnog djelovanja onih dijelova koji su u dodiru.

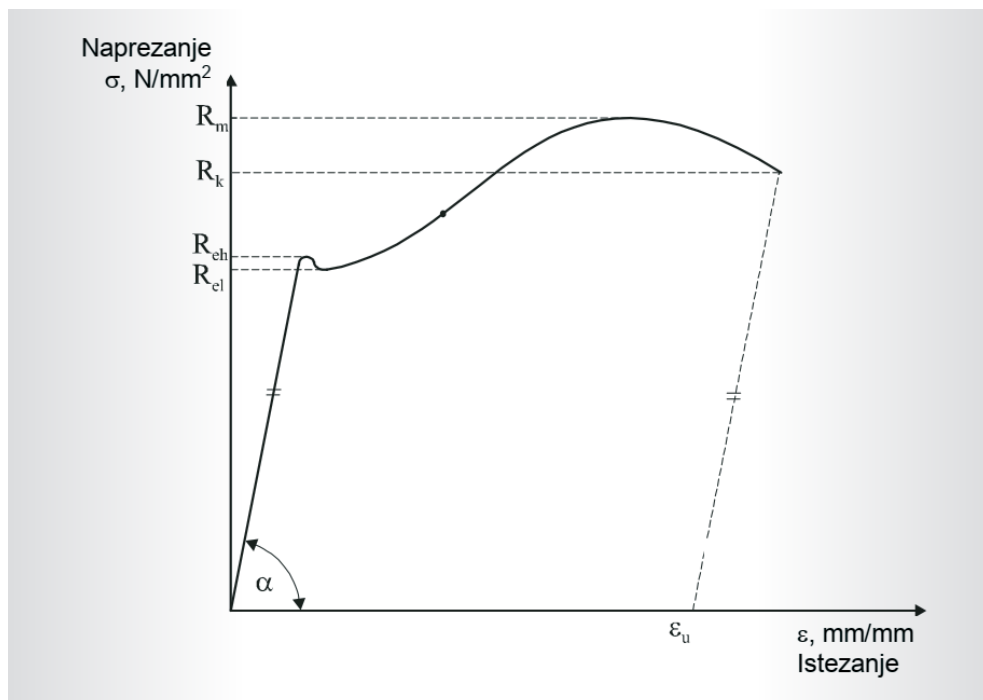
OTPORNOST NA KOROZIJU – bitna je dobra otpornost na koroziju, kako u atmosferi tako i u agresivnim medijima, te otpornost na oksidaciju kod visokih temperatura.

TEHNOLOŠKA SVOJSTVA – pokazuju obradivost materijala nekim od tehnoloških postupaka. [11]

Opći konstrukcijski čelici koriste se za nosive konstrukcije u visokogradnji, mostogradnji, gradnji vozila, brodogradnji i slično. Od mehaničkih svojstava bitno je da imaju visoku granicu razvlačenja, visoku čvrstoću (vlačnu, tlačnu i savojnu) i visoku žilavost. [1] [5]

Zbog navedenih svojstava, bitno je da je površina ispod dijagrama „naprezanje/deformacija” što veća.

Primjer dijagrama „naprezanje/istezanje” prikazuje slika 4.



Slika 4. Dijagram „naprezanje/istezanje” za konstrukcijski čelik [6]

U dijagramu na slici prikazana je zavisnost naprezanja i deformacije (istezanja). U elastičnom području vrijedi linearna zavisnost naprezanja i deformacije, odnosno vrijedi Hookeov zakon definiran formulom:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} ; [\text{N/mm}^2] \quad (1)$$

gdje je E = modul elastičnosti, σ = naprezanje, dok je ε = istezanje. Navedena relacija vrijedi sve do dostizanja granice razvlačenja. Drugi dio dijagrama je područje plastičnih deformacija. Za razliku od elastične, plastična je deformacija trajna.

Opći konstrukcijski čelici uobičajeno su svrstani u dvije podskupine prema namjeni: opći konstrukcijski čelici za nosive konstrukcije i čelici za strojogradnju.

Čelici povišene čvrstoće imaju višu granicu razvlačenja i vlačnu čvrstoću, a primjenom ove vrste čelika može se smanjiti masa, odnosno volumen

konstrukcije, što utječe na smanjenje ukupnih troškova materijala.

Kod čelika povišene čvrstoće zadržana je „plastična rezerva“, tako da kod eventualnog preopterećenja prvo dolazi do plastične deformacije (preveniraju se iznenadni lomovi).

Mehanizmi očvršnuća temeljeni su na otežavanju gibanja dislokacija zaprekama.

U nastavku se navode osnovni mehanizmi očvršnuća (za povećanje granice razvlačenja):

- očvršnuće kristalima mješancima (legiranjem)
- očvršnuće martenzitnom transformacijom (kaljenjem)
- očvršnuće unošenjem novih dislokacija (hladnom deformacijom)
- očvršnuće granicama zrna (usitnjenjem zrna)
- precipitacijsko očvršnuće.

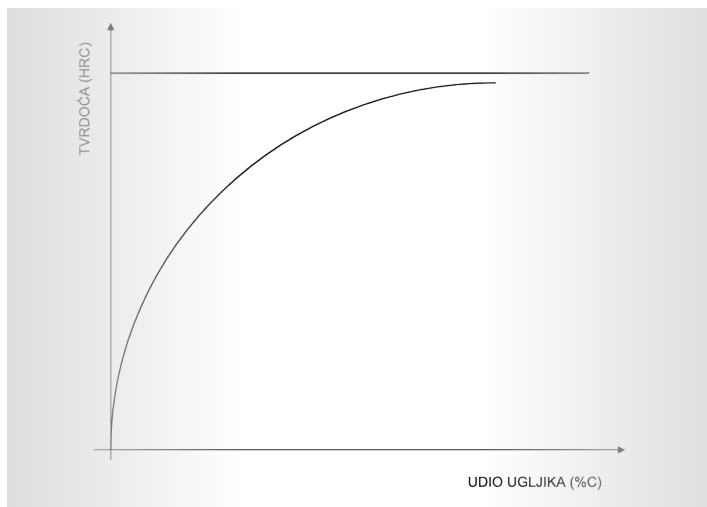
Na kraju treba zaključiti da se negativan učinak svih mehanizama očvršnuća može nadomjestiti usitnjenjem zrna. [5]

Čelici za cementiranje sadrže $< 0,25$ % ugljika. To su nelegirani i niskolegirani čelici koji se prema masenom udjelu nečistoća ubrajaju u kvalitetne i plemenite čelike.

Postupak cementiranja je toplinska obrada sastavljena od pougličanja, kaljenja i niskotemperaturnog popuštanja, pa se kod čelika za cementiranje nakon obrade odvajanjem čestica pougličava rubni sloj kako bi se povećao sadržaj ugljika na oko 0,8 %, nakon čega slijedi kaljenje radi postizanja otpornosti na trošenje površinskih slojeva, dok je niskouglična jezgra nosilac žilavosti, odnosno otpornosti na dinamičko (udarno) opterećenje.

Čelici za cementiranje se zato koriste za dijelove koji moraju imati odgovarajuću tvrdoću i otpornost na trošenje (nosilac ovih svojstava je površinski sloj) te istovremeno podnositi i dinamička opterećenja (nosilac ovih svojstava je niskouglična jezgra).

Tvrdoća jezgre je niža, dok se prema rubnim slojevima, kako raste udio ugljika, i tvrdoća povećava. Odnos udjela ugljika i tvrdoće se vidi iz Burnsovog dijagrama, prikazanog na slici 5.



Slika 5. Burnsov dijagram [11]

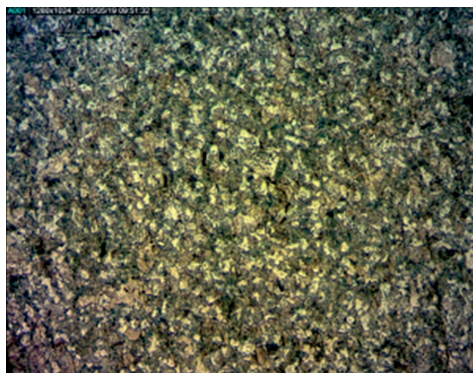
Čelici za poboljšavanje imaju u svom sastavu od 0,2 do 0,6 % ugljika. Čelici iz ove skupine ubrajaju se u kvalitetne i plemenite čelike, a zahtijevana svojstva granice razvlačenja, čvrstoće i žilavosti postižu se postupkom toplinske obrade – poboljšavanjem.

Postupak poboljšavanja sastoji se od kaljenja i visokotemperaturnog popuštanja.

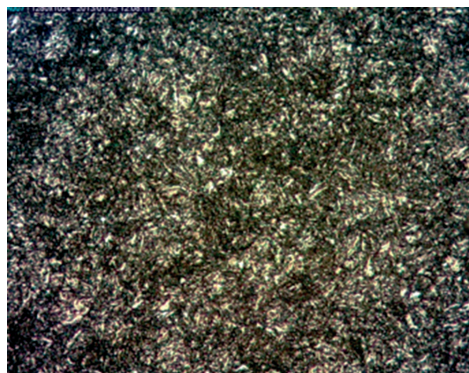
Čelici za poboljšavanje obuhvaćaju:

- čelike za površinsko kaljenje
- čelike za velike otkovke.

Na slikama 6 i 7 prikazane su mikrostrukture čelika za poboljšavanje.



Slika 6. Mikrostruktura čelika za poboljšavanje C45 (nagriženo) [9]



Slika 7. Mikrostruktura čelika za poboljšavanje 34CrNiMo6 (nagriženo) [9]

Čelici za opruge su konstrukcijski čelici kod kojih je najvažnije svojstvo visoka granica razvlačenja, a potrebna je i sigurnost protiv krhkog loma te dinamička izdržljivost i žilavost.

Kako bi se postigla viša granica razvlačenja, ovi čelici trebaju imati viši udio ugljika te dodane legirne elemente od kojih je na prvom mjestu silicij, a zatim mangan, krom i vanadij.

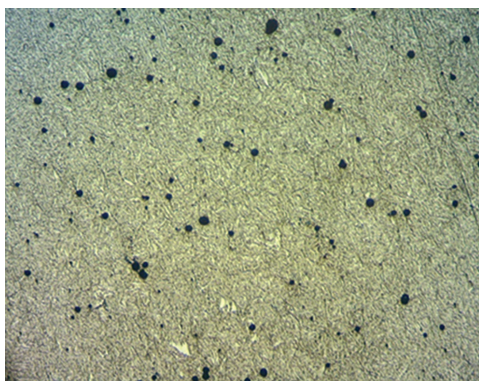
Čelici za automate koriste se za izradu raznih sitnih dijelova na visokoproduktivnim automatima, po čemu su i dobili ime.

Kod ove skupine čelika važno je da su dobro obradivi odvajanjem čestica, odnosno da imaju dobru rezljivost, pa se često nazivaju i čelicima poboljšane rezljivosti.

Zbog niže žilavosti i dinamičke izdržljivosti u odnosu na ostale konstrukcijske čelike, koriste se za dijelove koji su slabije mehanički opterećeni.

Korozijski postojani (nehrđajući) čelici obuhvaćaju (prema mikrostrukтури) feritne, austenitne, martenzitne i dupleks čelike koji su obrađeni u posebnom poglavlju.

Na slici 8 prikazana je mikrostruktura korozijski postojanog čelika X20Cr13, gdje se vidi karakteristična igličasta martenzitna mikrostruktura.



Slika 8. Mikrostruktura korozijski postojanog čelika X20Cr13 (nagriženo) [12]

Čelici za rad pri visokim temperaturama koriste se kod povišenih i visokih temperatura koje su prisutne na primjer u termoenergetskim postrojenjima, metalurškim pogonima i slično.

Kod čelika se povišenim temperaturama smatraju radne temperature u rasponu od 180 °C do 450 °C, dok su temperature preko 450 °C visoke jer iznad te temperature počinje puzanje čelika.

Zato su kod ove skupine čelika vrlo bitna mehanička svojstva, kao što je to granica razvlačenja i vlačna čvrstoća, te istežljivost (pri radnoj temperaturi), a također granica puzanja i statička izdržljivost.

Dobro je da čelici za rad pri visokim temperaturama imaju grubozrnatu mikrostrukturu, jer je tada površina granica zrna manja, što rezultira ukupno kraćim mjestima niže čvrstoće. [11]

Čelici za rad pri niskim temperaturama su konstrukcijski čelici koji moraju prije svega imati svojstvo žilavosti, jer snižavanjem temperature pada duktilnost i žilavost, a povećavaju se svojstva tvrdoće, granice razvlačenja i vlačne čvrstoće.

Iz tog je razloga potrebno ispitati vrijednosti udarnog rada loma, odnosno žilavosti za takve materijale pri sniženim i niskim temperaturama. [5] [11]

Visokočvrsti čelici obuhvaćaju skupinu čelika kod kojih se koristi kombinacija više mehanizama očvršnuća: usitnjenje zrna, martenzitna transformacija i precipitacija, kako bi se postigle najviše vrijednosti granice razvlačenja ($R_{p0,2} > 1000 \text{ N/mm}^2$) i čvrstoće od svih polikristaličnih materijala.

Međutim, osim postizanja visoke vlačne čvrstoće i granice razvlačenja, visokočvrsti čelici moraju imati i visoku žilavost, visoku dinamičku izdržljivost, otpornost na koroziju, čvrstoću pri povišenim i visokim temperaturama, potpunu prokaljivost te dobru obradivost odvajanjem čestica, a pogodni su i za zavarivanje i imaju mogućnost toplinske obrade. [5] [11]

1.3.2. ALATNI ČELICI

Alatni čelici sadrže veći postotak ugljika (0,8 – 2,03 %) u odnosu na konstrukcijske čelike (alatni čelici su nadeutektoidni čelici). Zahtjevi na svojstva alatnih čelika mogu se podijeliti u dvije grupe: primarni (temeljni) zahtjevi te tehnološki i ekonomski (sekundarni) zahtjevi.

Primarni zahtjevi su: otpornost na trošenje, žilavost i otpornost na popuštanje – specifično za čelike koji su namijenjeni za rad pri povišenim temperaturama.

Sekundarni zahtjevi su: obradivost odvajanjem čestica (rezljivost), otpornost na koroziju, prihvatljiva cijena i ostali tehnološki, odnosno ekonomski zahtjevi.

Alatni čelici prema radnoj temperaturi dijele se na: alatne čelike za hladni rad, alatne čelike za topli rad i brzorezne čelike. Danas su također razvijeni sinterirani alatni čelici. [11]

Alatni čelici za hladni rad su nelegirani i niskolegirani čelici, a koriste se za rad na temperaturama do 200 °C.

Alatni čelici za topli rad koriste se za radne temperature iznad 200 °C. Kod ove skupine alatnih čelika najvažnija je otpornost na popuštanje. Kod rada na visokim temperaturama pada tvrdoća te dolazi do toplinskog umora i promjena mikrostrukture.

Također je kod alatnih čelika za topli rad bitna i otpornost na trošenje, kao i na pojavu plastičnih deformacija, te otpornost na udarno opterećenje – žilavost.

Za postizanje dobre žilavosti pogodan je niži maseni udio ugljika, a otpornost na popuštanje dobiva se legiranjem. Glavni legirni elementi kod alatnih čelika za topli rad su: volfram, molibden, krom, vanadij i nikal. [5]

Brzorezni čelici imaju u svom sastavu legirne elemente koji su jaki karbidotvorci, a to su: krom, volfram, vanadij i molibden. Uz povišeni maseni udio ugljika tvore karbide, koji su postojani pri visokim temperaturama, jer je ova skupina alatnih čelika predviđena za takve uvjete rada, a koriste se za alate koji rade s velikim brzinama rezanja.

Glavna svojstva brzoreznih čelika su otpornost na trošenje i otpornost na popuštanje (pri radnim temperaturama od 500 °C do 600 °C), ali i niska žilavost. Brzorezni čelici najskuplji su među alatnim čelicima.

Razvoj suvremenih alatnih materijala, pa tako i brzoreznih čelika, je neminovan jer se u današnje vrijeme pri obradi odvajanjem čestica radi s visokim parametrima rezanja (prvenstveno su velike brzine rezanja).

Sinterirani alatni čelici dobili su ime prema postupku sinteriranja, odnosno metalurgiji praha (eng. *Powder Metallurgy*).

Tvrđi metali dobivaju se upravo sinteriranjem, gdje proces proizvodnje počinje izradom praha, pa slijedi miješanje, prešanje i sinteriranje.

Radi povećanja otpornosti na trošenje, alati od tvrdog metala prevlače se tvrdim prevlakama. [14]

1.4. ŽELJEZNI LJEVOVI

Lijev je metalna legura koja nakon ulijevanja u kalup i skrućivanja (kristalizacije) nije bila podvrgnuta toplom ili hladnom oblikovanju deformiranjem. Ljevovi se najviše upotrebljavaju za one dijelove koji imaju složeni oblik i velike dimenzije, kao što su to na primjer postolja i kućišta strojeva ili slično. [5] [11]

Također treba reći da su ljevovi jeftiniji od običnih čelika jer je cijena sirovog željeza za proizvodnju ljevova niža od cijene sirovine za dobivanje čelika.

Općenito, ljevovi se dijeli u skupine, kako je prikazano u nastavku.

Skupine željeznih ljevova:

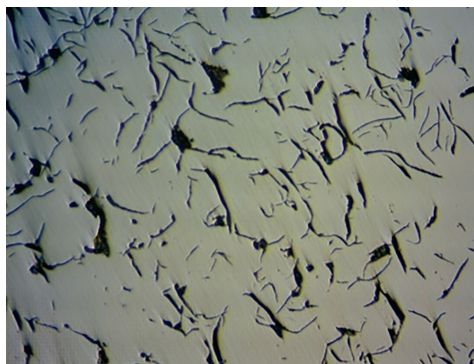
- a) čelični lijev (ČL)
- b) bijeli tvrdi lijev (BTL)
- c) sivi lijev (SL)
- d) nodularni – žilavi lijev (NL)
- e) temper – kovkasti lijev (crni feritni CTEL, crni perlitni PTEL i bijeli (BTEL). [5]

Čelični lijev je legura željeza i ugljika s manje od 2,03 % C. Ove metastabilno kristalizirane legure koriste se kod vrlo velikih dimenzija i masa, ali i onda kada nije dovoljno visoka čvrstoća sivog lijeva ili temper lijeva. Odljevci od čeličnog lijeva imaju grubu tzv. Widmannstättenovu mikrostrukturu pa je potrebno provesti postupak normalizacije.

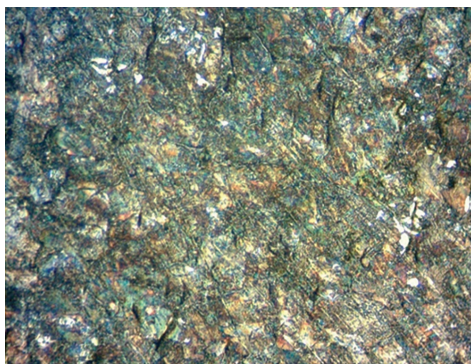
Bijeli lijev (bijeli tvrdi lijev) dobiva se metastabilnom kristalizacijom legura željezo – ugljik, s postotkom C većim od 2 %. U kemijskom je sastavu povišen maseni udio mangana, koji je cementator i pospješuje stvaranje karbida. Bijeli lijev koristi se za odljevke jednostavnijeg oblika kod kojih se traži tvrdoća i otpornost na abrazijsko trošenje.

Sivi lijev je željezna legura s više od 2 % C koja kristalizira mješovito: kod primarne kristalizacije i u prvom dijelu sekundarne kristalizira stabilno, a u drugom dijelu sekundarne kristalizacije metastabilno. Grafit se izlučuje u obliku listića, odnosno lamela. U kemijskom sastavu silicij je element koji je grafitizator. Sivi lijev je vrlo ekonomičan jer ima optimalan odnos cijene i svojstava pa je našao svoju primjenu u strojogradnji.

Na slikama 9 i 10 prikazana je mikrostruktura sivog lijeva u poliranom i nagriženom stanju, gdje se može vidjeti grafit izlučen u obliku listića (lamela).



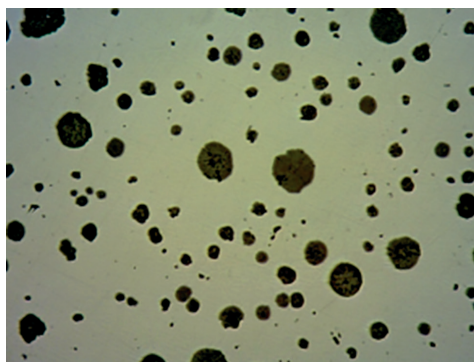
Slika 9. Mikrostruktura sivog lijeva
EN-GJL-200 (polirano) [9]



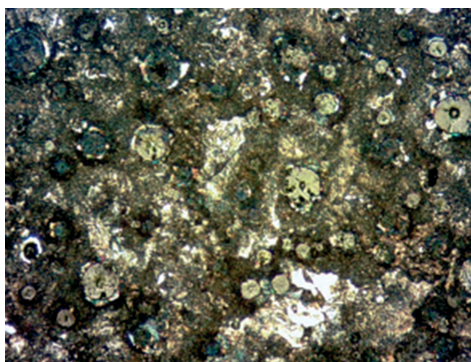
Slika 10. Mikrostruktura sivog lijeva
EN-GJL-200 (nagriženo) [9]

Nodularni lijev je lijevačka pseudobinarna legura željeza i ugljika. Ugljik se kod nodularnog lijeva izlučuje u obliku kuglica, odnosno nodula. Nodularni lijev ima dobra mehanička svojstva koja su ipak slabija u odnosu na svojstva čeličnog lijeva.

Na slikama 11 i 12 prikazana je mikrostruktura nodularnog lijeva u poliranom i nagriženom stanju, gdje se može vidjeti grafit izlučen u obliku kuglica (nodula).



Slika 11. Mikrostruktura nodularnog lijeva
EN-GJS-700 (polirano) [9]



Slika 12. Mikrostruktura nodularnog lijeva
EN-GJS-700 (nagriženo) [9]

Temper lijev (kovkasti lijev) dobiva se tako da se bijeli sirovi lijev žari „temper postupkom”. Grafit se kod temper lijeva izlučuje u obliku čvorića. Ovisno o atmosferi u kojoj se provodi žarenje razlikuju se: crni temper lijev i bijeli temper lijev.

1.5. LAKI I OBOJENI METALI I NJIHOVE LEGURE

Laki i obojeni metali koji su (kao i njihove legure) ponajviše našli primjenu u tehnici su: bakar, nikal, kobalt, aluminij, titanij i magnezij.

Bakar (Cu) i legure bakra koriste se u tehničkoj primjeni, a ponajviše u elektrotehnici, zbog svojstava dobre električne i toplinske vodljivosti. U strojogradnji se kao konstrukcijski materijali najviše upotrebljavaju legure bakra.

Prednosti bakra su: dobra toplinska i električna vodljivost, duktilnost i dobra korozijska postojanost (zbog stvaranja „patine” na površini materijala).

Nedostaci bakra su: visoka cijena, visoko talište i problem što se ne može koristiti kod prerade namirnica zbog stvaranja bakrenog acetata (zeleni, otrovni prevlaka).

Legure bakra su mjedi i bronce.

Mjedi su legure bakra i cinka, a mogu se dodati i neki drugi legirni elementi.

Bronce su legure bakra s kositrom te drugim legirnim elementima kao što su: aluminij, željezo, mangan, silicij, berilij, cink i olovo.

Nikal (Ni) je vrlo važan tehnički materijal jer ima izuzetno dobra svojstva (fizička, mehanička, tehnološka).

Nikal je korozijski postojan materijal, što je njegovo važno svojstvo. Posjeduje dobru žilavost pri sniženim i niskim temperaturama te svojstvo feromagnetičnosti.

Legure nikla značajne su u tehničkoj primjeni upravo zbog plošno centrirane (FCC) strukture pa nema prijelaza iz žilavog u krhko kod sniženih temperatura. Legure na bazi nikla nazivaju se superlegure.

Kobalt (Co) ima dvije modifikacije (alfa i beta-modifikacija). Pokazuje otpornost pri višim temperaturama i dolazi kao legirni element u sastavu superlegura. Osim u tehnici, kobalt se primjenjuje u medicini i stomatologiji (na primjer implantati u ljudskom tijelu).

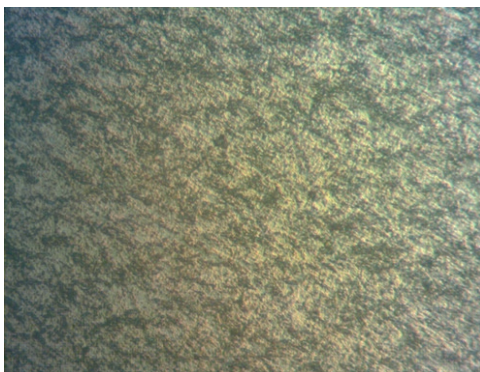
Legure kobalta pripadaju skupini superlegura.

Aluminij (Al) je metal niskog tališta i ne nalazimo ga kao elementarni aluminij, nego kao spoj, odnosno kao aluminijev oksid (Al_2O_3).

Vrlo važno svojstvo aluminija je njegova korozijska otpornost, i to zbog stvaranja zaštitnog sloja aluminijeva oksida.

Legure aluminija imaju dodane legirne elemente kako bi se poboljšala mehanička svojstva. Legirni elementi koji se dodaju aluminiju najčešće su bakar, mangan, cink i silicij.

Na slici 13 prikazana je mikrostruktura legure aluminija, uz dodatak silicija i magnezija.



Slika 13. Mikrostruktura legure aluminija AlSiMg (nagriženo) [9]

Titanij (Ti) je element koji dolazi u prirodi u rudama, kao što su ilmenit i rutil.

Titanij i legure titanija imaju dobra svojstva u prilično velikom rasponu temperatura (od $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$, pa do $+550\text{ }^{\circ}\text{C}$). Titanij je vrlo značajan tehnički materijal, ali je zbog visokih troškova proizvodnje skup, što negativno utječe na njegovu ekonomsku isplativost.

Magnezij (Mg) i legure magnezija odlikuju se najmanjom gustoćom među tehničkim legurama.

Legure magnezija sadrže kao legirne elemente cink, aluminij mangan i druge elemente te se uglavnom koriste kao konstrukcijski materijali.

Međutim, zbog visoke kemijske reaktivnosti, potrebno je provesti posebne mjere zaštite. [5]

1.6. TEHNIČKA KERAMIKA I TVRDI METALI

Keramički su materijali anorganski, a u svom sastavu imaju metalne i nemetalne elemente (na primjer aluminijev oksid). Kod keramičkih materijala glavno je svojstvo tvrdoća, a s time je povezana krhkost, tako da se može zaključiti da su to materijali niske žilavosti i duktilnosti.

Kako nema vodljivih elektrona, keramike su uglavnom električni i toplinski izolatori (s izuzetkom na primjer silicijeva karbida koji ima poluvodička svojstva).

Dio keramičkih materijala našao je svoju inženjersku primjenu jer se koriste za pojedine konstrukcijske dijelove, te se ti materijali nazivaju konstrukcijska, inženjerska, ili najjednostavnije, tehnička keramika.

Temeljna podjela tehničke keramike je ona prema kemijskom sastavu, gdje se razlikuju oksidna i neoksidna keramika.

Primjeri oksidne keramike su: aluminijev oksid, cirkonijev oksid i magnezijev oksid, dok neoksidna keramika može biti karbidna (volframov, silicijev ili borov karbid) i nitridna (na primjer silicijev nitrid).

U odnosu na metale, keramika ima višu tvrdoću (i visok modul elastičnosti), višu tlačnu čvrstoću te bolje podnosi visoke temperature (jer ima visoku temperaturu tališta), pa je zato i veća njezina otpornost na puzanje. Keramika ima i dobru kemijsku postojanost (inertnost) te dobru otpornost na trošenje, manju gustoću i nisku električnu i toplinsku vodljivost (keramike su uglavnom izolatori).

Glavni nedostatak tehničke keramike je niska žilavost, odnosno visoka krhkost. Također, keramički materijali imaju niske vrijednosti vlačne čvrstoće, a i visoki su troškovi proizvodnje keramike koja se proizvodi sinteriranjem (iz praha).

Najvažnija primjena keramike u tehničke svrhe je na primjer za kuglične i klizne ležaje te rezne alate, a to su upravo oni dijelovi kod kojih do izražaja dolaze sve prednosti keramičkih materijala.

U grupu neoksidnih keramika spadaju i TVRDI METALI kojima metalni karakter pokazuju njihova svojstva električne i toplinske vodljivosti.

Osnova tvrdih metala su karbidi onih elemenata koji su jaki karbidotvorci (titanij, tantal, volfram). Karbidi daju tvrdoću, a povezani su s mekšom fazom, a to je najčešće kobalt, koji kao vezni metal ima svojstvo žilavosti. Kako se radi o višefaznom materijalu, tvrdi metali su ustvari kompoziti.

Tvrđi metali imaju visoku temperaturu tališta, visoku tvrdoću (i visoki modul elastičnosti), veliku otpornost na trošenje, visoke vrijednosti tlačne čvrstoće, visoku električnu i toplinsku vodljivost te korozijsku otpornost.

Zbog navedenih svojstava, najviše se koriste za rezne alate u postupcima obrade odvajanjem čestica. [5]

Tvrđi metali koji se koriste za rezne alate, podijeljeni su prema namjeni u tri skupine: tvrdi metali grupe K, tvrdi metali grupe M i tvrdi metali grupe P.

1.7. POLIMERNI MATERIJALI

Polimeri nastaju vezivanjem monomera u velike molekule – makromolekule.

Prema ponašanju pri povišenoj temperaturi, odnosno pri zagrijavanju, uobičajena je podjela polimera u tri skupine, iz čega se vidi povezanost strukture i svojstava.

PLASTOMERI kod zagrijavanja mekšaju, a pri ponovnom ohlađivanju ponovno postaju čvrsti.

Ova vrsta polimera ima linearne makromolekule u svojoj strukturi koje su povezane međumolekulnim Van der Waalsovima vezama. Plastomeri se mogu lako obrađivati u gotove proizvode, a zbog međumolekulnih veza, koje su slabije od međuatomskih, moguće je njihovo ponovno korištenje (reciklaža, odnosno uporaba).

Plastomeri mogu biti amorfni ili kristalasti, s različitim udjelima kristalne faze.

Primjer plastomera: polietilen.

ELASTOMERI imaju rahlo umrežene makromolekule i izraženo svojstvo elastičnosti, odnosno mogu se višestruko produljiti. Mogu se oblikovati u omekšanom stanju (gume).

Primjer elastomera: vulkanizirani kaučuk.

DUROMERI su umreženi polimeri i pri zagrijavanju ne mogu omekšati. Građeni su od potpuno (prostorno) umreženih makromolekula.

Kod duromera prisutne su samo međuatomske (kemijske) veze.

Duromeri se ne mogu plastično oblikovati, a zagrijavanjem kod temperature razgradišta dolazi do njihove termodegradacije.

Primjer duromera: fenol-formaldehidna smola.

Također postoji i grupa elastoplastomera, koji se mogu prerađivati kao plastomeri, a također imaju svojstvo elastičnosti, poput elastomera. [5]

Danas je važna primjena polimernih materijala u strojarstvu za izradu zupčanika, kliznih ležajeva i cjevovoda.

1.8. KOMPOZITNI MATERIJALI

Kompoziti su materijali dobiveni umjetnim spajanjem dvaju ili više materijala različitih svojstava s ciljem dobivanja materijala takvih svojstava kakva ne posjeduje ni jedna komponenta sama za sebe. Temeljna podjela kompozita prema materijalu matrice obuhvaća: metalne, keramičke i polimerne kompozite. [5]

Kompoziti se sastoje od matrice i ojačala. Uloga matrice je da prenese opterećenja na vlakna, odnosno na komponentu koja se koristi kao ojačanje, da osigura žilavost (duktilnost), da povezuje komponente te da štiti od vanjskih utjecaja (površinskog oštećivanja).

Svojstva kompozitnih materijala ovise o svojstvima konstituenata (materijala od kojih su sastavljeni), pa će tako polimerna matrica pridonositi ograničenju u pogledu radne temperature, dok će kompoziti s metalnom matricom tu biti u prednosti, a također će u tom slučaju matrica biti duktilna. Kod kompozita s keramičkom matricom glavna je ideja da se čestice, vlakna ili viskeri od jednog keramičkog materijala ugrađuju u matricu od druge vrste keramike kako bi se višestruko povećala lomna žilavost.

Kompoziti su anizotropni materijali kod kojih svojstva nisu ista u svim smjerovima. Uzrok tomu je višefaznost ove skupine materijala, odnosno mogućnost različitog „slaganja” pojedinih konstituenata, pa nije svejedno djeluje li opterećenje paralelno ili okomito.

S obzirom na vrstu ojačanja razlikuju se: kompoziti s česticama, vlaknima ojačani kompoziti i slojeviti kompoziti – laminati (sendvič konstrukcije i pjene).

Posebno treba spomenuti biokompozite koji mogu biti od: prirodnih vlakana (životinjskog ili biljnog porijekla) i biološki nerazgradivih polimera (duromera, npr. epoksidna smola, fenolna smola i plastomera: PE, PP, PVC i PS), zatim od umjetnih vlakana i biopolimera (koji su nastali preradom biljaka) ili od prirodnih vlakana i biopolimera – koji su najviše ekološki prihvatljivi kompoziti i često se nazivaju zeleni kompoziti.

Zadnjih godina zabilježen je porast primjene biokompozita u području građevinarstva, automobilske industrije i brodogradnje.

1.9. DRVO

Drvo se koristi kao tehnički materijal zbog svojih svojstava, prije svega zbog relativno visoke čvrstoće pri niskoj gustoći.

Prilikom vlačnog opterećenja u smjeru vlakana postižu se najveće vrijednosti vlačne čvrstoće, dok se prilikom opterećenja okomito na smjer vlakana postižu najmanje vrijednosti vlačne čvrstoće.

Također, čvrstoća se smanjuje povećanjem sadržaja vlage. Zbog izvijanja vlakana, tlačna čvrstoća iznosi oko polovice vlačne čvrstoće (vlakna zbog izvijanja pucaju).

Pri smičnom opterećenju, više će vrijednosti biti dobivene za smjer opterećenja koji je okomit na smjer vlakana. Treba reći da su mehanička svojstva drva anizotropna, kao što je to slučaj kod kompozitnih materijala.

Drvo je prirodni kompozitni materijal, dakle i prirodan konstrukcijski materijal, koji se može zamijeniti polimernim ili kompozitnim materijalima, ali je i dalje omiljen kao materijal, ne samo zbog svojih svojstava, nego i lijepog izgleda (estetski dojam).

Nedostaci drvenog materijala su da mijenja stupanj svoje vlažnosti u odnosu na vlažnost zraka i da brzo propada u vlažnoj okolini (pogotovo ako ga napadnu biljne i životinjske štetočine, pa je potrebna zaštita drva), a velika mu je mana i laka zapaljivost.

Drvo se kao tehnički materijal primjenjuje u građevinarstvu, strojarstvu, brodogradnji i zrakoplovstvu.

1.10. SUVREMENI MATERIJALI

U današnje se vrijeme sve više razvijaju biomimetički materijali, nanomaterijali, keramičke, ugljične i polimerne pjene, aerogelovi i brojni drugi materijali.

Biomimetički materijali su oni materijali kod kojih se koriste principi konstruiranja iz prirode. Priroda je stvorila materijale izuzetnih svojstava i funkcionalnosti, ali nije moguć direktan prijenos materijala iz prirode, nego se zato koriste i prenose principi konstruiranja. Tipičan primjer je samoljepiva vrpca za odjeću „čičak”.

Nanomaterijali su oni materijali kod kojih su čestice dimenzija od nekoliko pa do stotinjak nanometara.

Također se razvijaju pjenaste strukture (porozne), od kojih treba izdvojiti aerogelove. Aerogelovi su materijali nanometarskih dimenzija i vrlo visoke poroznosti koja ponekad iznosi i više od 99 %. Veličina ćelija (pora) može biti u rasponu od 10^{-10} m do 10^{-6} m. Gustoća aerogelova kreće se od 3 kg/m^3 naviše, iz čega je vidljivo kako se radi o izuzetno laganim materijalima, koji su u nekim slučajevima samo tri puta teži od zraka. Aerogelovi imaju izuzetno dobra toplinsko-izolacijska svojstva.

2. KOROZIJA MATERIJALA

2.1. DEFINICIJA I PODJELA KOROZIJE

Korozija je (prema HRN EN ISO 8044 – Korozija metala i legura) fizikalno-kemijsko međudjelovanje metala i njegova okoliša koje uzrokuje promjenu uporabnih svojstava metala te može dovesti do oštećenja funkcije metala, okoliša ili tehničkog sustava koji oni čine. [8]

Riječ korozija dolazi od latinske riječi *corrodere*, što znači nagristi. Korozija nastaje ako između reaktanata (materijala i okoline) postoji afinitet, što znači da materijal kemijski reagira s okolinom. Korozija troši metalne i nemetalne konstrukcijske materijale pri čemu je kod nemetala uobičajen termin degradacija.

Posljedice djelovanja korozije očituju se u stvaranju velikih šteta, odnosno velikih troškova koji nastaju djelovanjem korozijskih procesa. Direktni troškovi izazvani korozijom odnose se na održavanje i provođenje zaštite od korozije, kao i na zamjenu opreme koja je korodirala. Indirektni troškovi su gubitak proizvoda (prije svega curenje, na primjer iz cjevovoda), onečišćenje proizvoda i okoliša, smanjenje efikasnosti i zaustavljanje proizvodnje.

Korozija se može klasificirati prema mehanizmu procesa ili prema zahvaćenoj površini. [12]

Prema mehanizmu procesa korozija može biti:

- kemijska, koja nastaje u neelektrolitima
- elektrokemijska, koja nastaje u elektrolitima
- degradacija nemetala u fluidima.

Kod kemijske korozije dolazi do spajanja metala s kisikom iz vrućih plinova, dakle najčešće pri radu na vrlo visokim temperaturama.

Elektrokemijska korozija metala i legura javlja se na površini metala ili legura djelovanjem elektrolita (voda i vodene otopine kiselina, lužina i soli).

Pri tome se razlikuju sljedeće reakcije: oksidacija (reakcija kojom neka tvar ili skupina tvari – reduzens oslobađa elektrone, pri čemu nastaje druga tvar ili skupina tvari) i redukcija (reakcija kojom neka tvar ili skupina tvari – oksidans veže elektrone, pri čemu nastaje druga tvar ili skupina tvari).

Druga klasifikacija korozije je klasifikacija prema zahvaćenoj površini (geometrijska klasifikacija). Prema ovome, razlikuju se opća i razni posebni oblici korozije (lokalna, selektivna, interkristalna).

OPĆA KOROZIJA je najčešći i najmanje opasan oblik korozijskog djelovanja, a može biti ravnomjerna i neravnomjerna. Intenzitet opće korozije mjeri se gubitkom dimenzija (mm/god) ili gubitkom mase ($\text{g/m}^2\text{h}$).

U tablici 1 prikazani su stupnjevi otpornosti čelika na opću koroziju.

Tablica 1. Stupnjevi otpornosti čelika na opću koroziju [5] [12]

STUPANJ OTPORNOSTI	OPIS OTPORNOSTI	GUBITAK MASE, $\text{g/m}^2\text{h}$	SMANJENJE DEBLJINE, mm/god
0	Potpuna	$< 0,10$	$< 0,11$
1	Praktički postojano	$0,10 - 1,00$	$0,11 - 1,10$
2	Slabo postojano	$1 - 10$	$1,10 - 11$
3	Nepostojano	> 10	> 11

Na slici 14 prikazan je čelik za cementiranje Č4320 (16MnCr5) zahvaćen korozijom.



Slika 14. Čelik zahvaćen korozijom [9]

POSEBNI OBLICI KOROZIJE mogu biti veoma opasni jer se mogu pojaviti na teško uočljivim mjestima, a također se mogu proširiti od površine prema unutrašnjosti na primjer strojnog dijela ili se pak takva korozija odvija unutar strukture materijala (po granicama zrna). Neki posebni oblici korozije su objašnjeni u nastavku.

Točkasta (jamičasta ili pitting) korozija očituje se malim jamicama koje s vremenom prerastaju u rupice i smatra se jednim od opasnijih pojava oblika korozije, pogotovo kod nehrđajućih čelika. Materijalna šteta je puno veća nego kod opće korozije jer rupice mogu označavati početak pukotina i loma u materijalu. Pitting korozija nastaje uz prisutnost agresivnih aniona u elektrolitu (najvažnijim uzročnikom se smatraju kloridni ioni Cl^-), zbog čega dolazi do razaranja pasivnog filma. Ovaj je oblik korozije posebno opasan ako se pojavi u cjevovodima jer uzrokuje propuštanje sadržaja iz cijevi u okoliš.

Kontaktna, galvanska ili bimetalna korozija nastupa zbog razlike elektrodnih potencijala dvaju različitih metala koji se nalaze u dodiru u agresivnom mediju (elektrolitu). Tada, naime, dolazi do stvaranja galvanskog članka, pri čemu će više korodirati onaj element koji se ponaša kao anoda. Anoda je elektroda na kojoj se događa oksidacija, a katoda je elektroda na kojoj se događa redukcija.

Interkristalna korozija je posebno opasna jer se nevidljivo širi uzduž granica zrna (kristalita). Time se izaziva razaranje metalne veze među kristalitima u mikrostrukтури čelika i konačno dolazi do loma.

Napetostna korozija javlja se kada je dio istovremeno izložen djelovanju agresivnog medija i vlačnog naprezanja. Korozija tada napreduje znatno brže nego u samom agresivnom mediju (korozivnoj okolini) ili pak samo pri djelovanju vlačnog naprezanja. Posljedica je lom metala. Ovaj će tip korozije nastupiti najčešće na hladno deformiranim lokalitetima jer tamo zaostaju naprezanja.

Korozija u procjepu javlja se ako spoj dvaju dijelova (dva konstrukcijska elementa) ima dovoljno veliku zračnost da u nju uđe elektrolit, ali je ta zračnost premala da bi došlo do obnavljanja dotoka elektrolita i kisika.

Erozijska korozija nastupa uz istovremeno djelovanje agresivnog medija i mehaničkog trošenja. Fluid velikom brzinom mehanički odnosi zaštitni sloj na metalu, tako da je metal izložen korozijskom djelovanju.

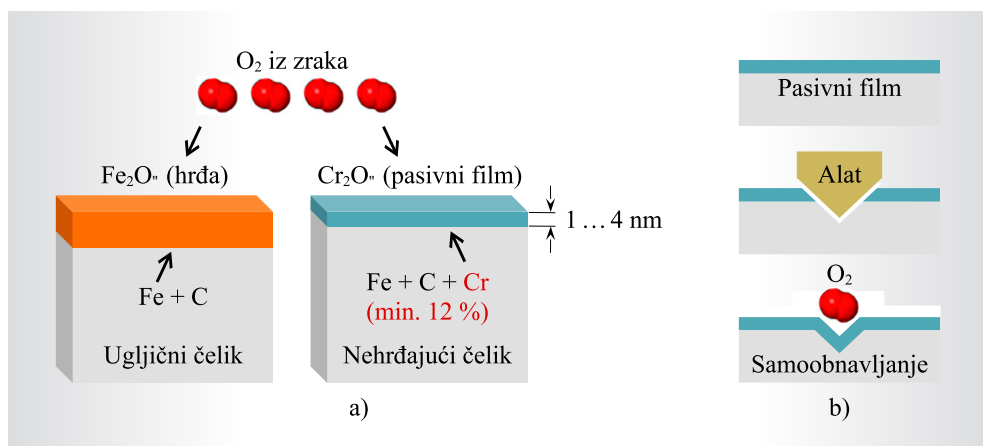
Kavitacijska korozija pojavljuje se kada voda ili druga kapljevina struji lokalno vrlo velikim brzinama pa dolazi do naglog pada tlaka i stvaranja parnih mjehurića koji implodiraju i pritom udarno oštećuju površinu. Površina postaje hrapava, zbog odnošenja metala s površine, a debljina metala u područjima najvećeg napada ove vrste korozijskog djelovanja bitno se smanjuje.

Tribokorozija je oblik korozije do kojeg dolazi pri ponavljajućem relativnom gibanju dva kruta triboelementa. [11]

2.2. KOROZIJSKI POSTOJANI (NEHRĐAJUĆI) ČELICI

Osnovni uvjeti korozijske postojanosti čelika su: minimalno 12 % Cr i monofazna mikrostruktura koja može biti: austenitna, feritna ili martenzitna.

U medijima koji sadrže dovoljno kisika (kao što je na primjer zrak) prisutnost kroma osigurava mogućnost spontanog stvaranja vrlo tankog sloja oksida (debljine nekoliko nanometara) na čeličnoj površini, poznatog kao pasivni film. Ovaj čvrsto prijanjajući, netopljivi i kompaktni film koji se uglavnom sastoji od kromovog oksida Cr_2O_3 djeluje kao barijera između površine na kojoj se formira i korozivne sredine. Dodatno, s obzirom na prirodu i spontano formiranje, pasivni film ima i važno svojstvo samoobnavljanja. Kada se ogrebe ili mehanički ukloni s površine (na primjer kod obrade metala rezanjem), u sredinama s dovoljno kisika će se gotovo sam trenutno obnoviti i tako vratiti zaštitu od korozivnog djelovanja, što prikazuje slika 15.



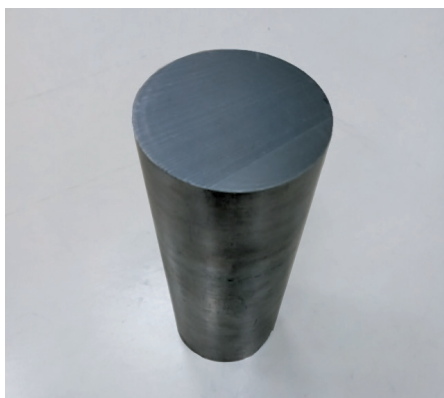
Slika 15. Pasivni film na površini nehrđajućih čelika: a) mehanizam pasivacije u kontaktu sa zrakom, b) mehaničko uklanjanje pasivnog filma i samoobnavljanje [12]

Najčešća klasifikacija korozijski postojanih čelika je ona prema mikrostrukturi pa se tako nehrđajući čelici mogu podijeliti u četiri osnovne skupine: martenzitni, feritni, austenitni i dupleks (austenitno-feritni) čelici. Navedena se podjela može proširiti ako se uzme u obzir i mogućnost očvršćivanja pa tako postoji još jedna posebna skupina, a to su precipitacijski očvršnuti (engl. *Precipitation Hardening* – PH) nehrđajući čelici.

Feritni čelici imaju manje od 0,1 % ugljika i 13 – 17 % kroma. Relativno su mekani, magnetični te slabo zavarljivi i slabo oblikovljivi deformiranjem. Imaju nižu cijenu od ostalih skupina nehrđajućih čelika. Ne mogu očvrsnuti postupcima toplinske obrade jer nemaju fazne pretvorbe.

Martenzitni čelici imaju u svom sastavu povišen maseni udio ugljika (od 0,15 do 1,0 % C). Magnetični su, mogu očvrsnuti postupcima toplinske obrade i imaju nižu korozijsku otpornost u odnosu na druge skupine. Kod konstrukcijskih čelika najvažnija je korozijska otpornost, dok je kod alatnih važna i otpornost na trošenje. Otpornost na trošenje osigurava se povišenim masenim udjelom ugljika. Martenzitna mikrostruktura nastaje transformacijom austenita naglim hlađenjem (gašenjem) s odgovarajuće temperature. [12] [20]

Na slici 16 prikazan je martenzitni korozijski postojani čelik X20Cr13.



Slika 16. Čelik X20Cr13 [9]

Austenitni čelici imaju visoku korozijsku otpornost zahvaljujući visokom stupnju legiranosti kromom i niklom. Zbog austenitne mikrostrukture su nemagnetični i mogu očvrsnuti hladnom deformacijom. Imaju zadovoljavajuću žilavost pri sniženim temperaturama, dobru obradivost i zavarljivost, kao i odlična mehanička svojstva te su najčešće korištena skupina korozijski postojanih čelika.

Austenitno-feritni (dupleks) čelici su magnetični i imaju vrlo visoku korozijsku otpornost. Ova skupina korozijski postojanih čelika ima (kako im i samo ime kaže) dvofaznu, austenitno-feritnu mikrostrukturu od 40 do 60 % ferita.

Precipitacijski očvrsnuti čelici su magnetični, mogu toplinski očvrsnuti i imaju srednju korozijsku otpornost.

U tablici 2 prikazani su primjeri korozijski postojanih čelika.

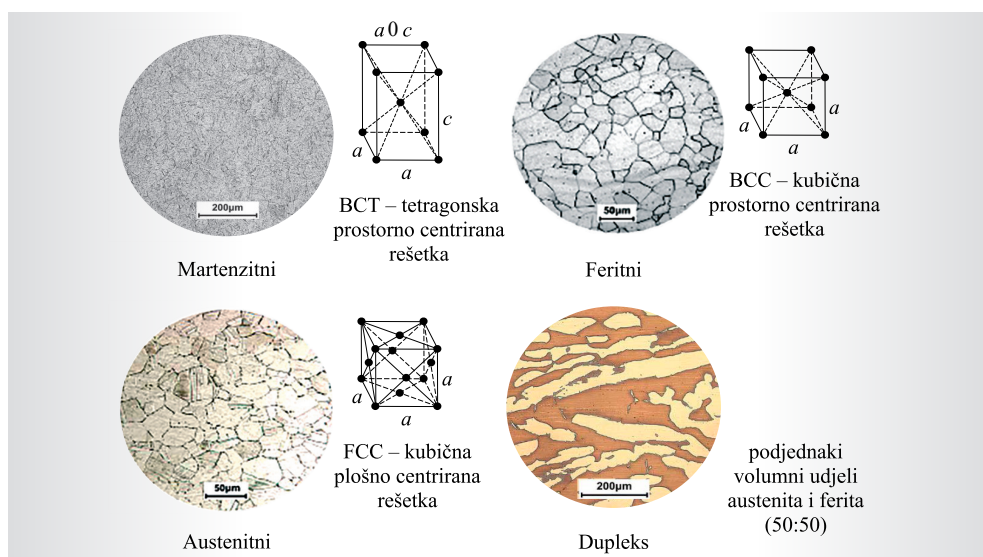
Tablica 2. Primjeri korozijski postojanih čelika [12]

EN oznaka čelika	PRIPADNOST SKUPINI
X15Cr13	Martenzitni
X20Cr13	Martenzitni
X6Cr17	Feritni
X2CrMoTi18-2	Feritni
X12CrMnNiN17-7-5	Austenitni
X5CrNi18-10	Austenitni
X2CrNiMoN22-5-3	Dupleks
X2CrNiN23-4	Dupleks
X4CrNiCuNb16-4	Precipitacijski očvršnuti
X7CrNiAl17-7	Precipitacijski očvršnuti

S obzirom na kemijski sastav, nehrđajući čelici svrstavaju se u sljedeće skupine: krom, krom-nikal, krom-nikal-molibden i krom-mangan čelici.

Neki se elementi mogu dodati nehrđajućim čelicima zbog vrlo specifičnih zahtjeva. Tako na primjer sumpor poboljšava njihovu obradivost, omogućuje višu brzinu rezanja i produljuje vijek alata. S druge strane, njegovim dodatkom jako pada korozijska otpornost.

Slika 17 prikazuje mikrostrukture korozijski postojanih čelika i kristalne rešetke.



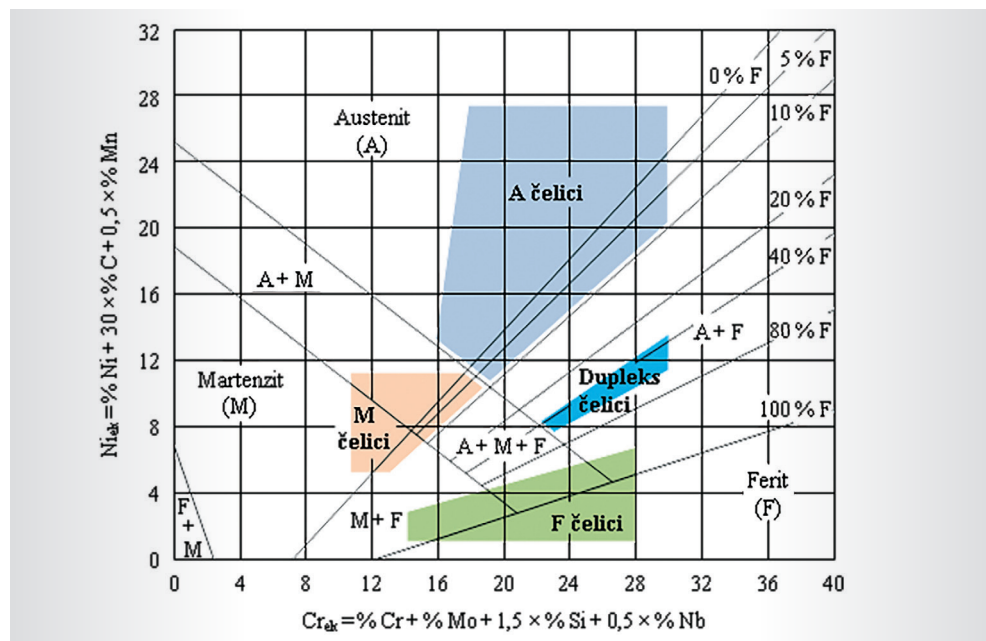
Slika 17. Primjeri mikrostrukture korozijski postojanih čelika [12]

Nehrđajući čelici osim kroma sadrže i druge legirne elemente koji izravno ili utjecajem na mikrostrukturu poboljšavaju njihova korozivna i mehanička svojstva (čvrstoća, žilavost). Svi legirni elementi mogu se podijeliti u dvije skupine. Jedni proširuju područje ferita (alfageni elementi ili feritotvorci – uz krom, kao najjači element, to su još molibden, silicij, titanij, niobij, aluminijski, vanadijski i volfram), a drugi proširuju područje austenita (gamageni elementi ili austenitotvorci – uz nikal, kao najjači element, to su još mangan, dušik, bakar i kobalt).

Iako se ugljik ne smatra legirnim već sastavnim elementom nehrđajućih čelika, njegova je uloga jako važna. Osim što pridonosi povećanju čvrstoće i osigurava zakaljivost, ugljik je gamageni element pa stabilizira austenitnu mikrostrukturu. Međutim, ako se poveže u štetni kromov karbid Cr_{23}C_6 dolazi do pada korozivne otpornosti zbog lokalnog smanjenja koncentracije kroma dostupnog za stvaranje pasivnog filma pa je zato poželjan što niži sadržaj ugljika i što viši sadržaj kroma. Izuzetak su martenzitni čelici gdje zbog njihove povišene čvrstoće i tvrdoće mora biti nešto više ugljika. [12]

Dobar uvid u postizivu mikrostrukturu na temelju poznatog kemijskog sastava daje Schaefflerov strukturni dijagram kome je na x-osi krom-ekvivalent Cr_{ekv} (obuhvaća utjecaj alfagenih elemenata), a na y-osi nikal-ekvivalent Ni_{ekv} (obuhvaća utjecaj gamagenih elemenata). [12] [17]

U dijagramu na slici 18 istaknuta su područja martenzitnih, feritnih, austenitnih i dupleks nehrđajućih čelika.



Slika 18. Karakteristična područja pojedinih skupina nehrđajućih čelika u Schaefflerovom dijagramu [12]

Također treba reći nešto o vezi korozijske postojanosti i hrapavosti obrađene površine kod nehrđajućih čelika. Naime, niža površinska hrapavost osigurava bolju korozijsku otpornost.

Općenito, korozijski otporniji je onaj materijal kod kojeg, u jednakim vanjskim uvjetima, dolazi do manje intenzivnog razaranja na površini ili do neželjenih promjena mikrostrukture.

U kombinaciji s visokom koncentracijom kloridnih iona, hrapavost površine koja je proizašla iz procesa obrade nehrđajućeg čelika ima značajan utjecaj na njegovu korozijsku otpornost. Općenito, površine s nižom hrapavošću imaju nižu brzinu opće korozije i manju osjetljivost na rupičastu koroziju. [12] [18]

Kada se govori o obradivosti nehrđajućih čelika, prvo treba općenito definirati pojam obradivosti.

Obradivost materijala rezanjem (skidanjem strugotine) nije univerzalno definirano standardizirano svojstvo. Obradivost se može definirati kao „lakoća” obrađivanja promatranog materijala obratka. Lakša (bolja) ili teža (lošija) obradivost materijala izravno utječe na kvalitetu obrađene površine i troškove obrade.

Obradivost materijala je usko povezana s njegovim fizikalnim i mehaničkim svojstvima, kemijskim sastavom i strukturom. Jedan te isti materijal različito toplinski obrađen ima različitu strukturu i različita mu je obradivost. [12] [19]

Utjecaji glavnih svojstava materijala s obzirom na obradivost opisani su u tablici 3.

Tablica 3. Glavni utjecaji na obradivost [12]

Svojstva materijala	Utjecaj viših vrijednosti	Svojstva materijala	Utjecaj viših vrijednosti
Tvrdoća i čvrstoća	Negativan	Sadržaj	
Duktilnost	Negativan	-makro uključaka	Negativan
Toplinska vodljivost	Pozitivan	-mikro uključaka	Negativan/ pozitivan
Deformacijsko očvršćivanje	Negativan	Primjese za povećanje obradivosti (S, Pb, Se)	Jako pozitivan

Nehrđajući čelici pripadaju grupi teško obradivih materijala kod kojih se mogu pojaviti dva glavna problema: kratka postojanost alata i oštećena obrađena površina.

Tehnička svojstva karakterističnih nehrđajućih čelika značajna za obradivost uspoređena su u tablici 4.

Tablica 4. Svojstva nehrđajućih čelika [12]

EN oznaka čelika (EN broj)	Granica razvlačenja $R_{p0,2}$, MPa	Vlačna čvrstoća R_m , MPa	Izduženje A_s , %	Tvrdoća HB	Toplinska vodljivost λ , W/(mK)
<i>Martenzitni</i>					
X20Cr13 (1.4021)	350 – 450	550 – 700	16 – 26	220 – 260	30
<i>Feritni</i>					
X6Cr17 (1.4016)	300 – 400	450 – 550	25 – 30	150 – 200	25
<i>Austenitni</i>					
X5CrNi18-10 (1.4301)	220 – 270	550 – 650	45 – 55	160 – 210	15
<i>Dupleks</i>					
X2CrNiMoN22-5-3 (1.4462)	460 – 520	700 – 800	25 – 35	200 – 250	15

Općenito vrijedi da će dobro obradiv (rezljiv) materijal biti onaj koji se može obrađivati velikim brzinama rezanja s prihvatljivim vijekom trajanja alata i koji će dati dobru kvalitetu obrađene površine uz niske troškove. [12]

3. ZAŠTITA MATERIJALA OD KOROZIJE

3.1 POSTUPCI ZAŠTITE MATERIJALA

Postupci zaštite materijala od korozije su:

- izbor materijala
- zaštita legiranjem
- konstrukcijske i tehnološke mjere
- elektrokemijske mjere
- zaštita prevlakama
- zaštita inhibitorima
- privremene mjere.

Ovdje se govori o postupcima zaštite metalnih materijala.

3.2. IZBOR MATERIJALA

Izbor materijala je prvi i najvažniji postupak zaštite od korozije jer su najčešće štete nastale od korozije uzrokovane lošim izborom materijala. S obzirom na mehanička svojstva, materijal mora zadovoljavati okolišne uvjete u eksploataciji i mora biti prihvatljiv cijenom.

Osim nehrđajućih čelika, od konstrukcijskih materijala pogodan su izbor i legure bakra, aluminijske, titanijske i slično, jer ovi materijali imaju povišenu korozijsku otpornost na djelovanje vanjskog medija.

Pravilnim odabirom materijala postiže se duži vijek trajanja opreme. Kod izbora materijala konstruktor mora uzeti u obzir specifično okruženje, uporabu i parametre za kontrolu korozije.

3.3. ZAŠTITA LEGIRANJEM

Ranije su objašnjene vrste korozijski postojanih (nehrđajućih) čelika. Svaka od navedenih skupina sadrži dodane legirne elemente koji imaju određeni utjecaj na svojstva materijala i njegovu korozijsku otpornost.

Najvažniji legirni element je svakako krom (Cr), koji u minimalnom postotku od 12 % tvori pasivni film na čeliku, dok današnji korozijski postojani čelici imaju i do 30 % Cr, što pruža najveću zaštitu, ali imaju i nešto lošija mehanička svojstva. Iz tog je razloga, za pojedinu primjenu, potrebno pronaći optimalnu kombinaciju korozijske otpornosti i mehaničkih svojstava materijala.

Sljedeći legirni element je nikal (Ni) koji uzrokuje nastajanje pasivnih filmova i repasivaciju, a također i dobra mehanička svojstva.

Od ostalih legirnih elemenata u korozijski postojanim čelicima ističu se mangan (Mn) i molibden (Mo).

Što se tiče ugljika (C), koji se u čeliku ni ne smatra legirnim elementom (jer je njegov sastavni dio), poželjno je da je njegov sadržaj što niži, jer stvara karbide, odnosno ako veže na sebe krom u krom karbid, onda osiromašuje čelik kromom i gubi korozijsku otpornost, pa je kod nehrđajućih čelika poželjan što viši sadržaj kroma i što niži sadržaj ugljika.

3.4. KONSTRUKCIJSKO-TEHNOLOŠKE MJERE ZAŠTITE

Konstruktivske mjere podrazumijevaju prilagođavanje konstrukcijskog rješenja u cilju izbjegavanja kasnijih problema s korozijskim oštećenjem konstrukcije. Zato je bitno primijeniti što jednostavnije konstrukcijsko oblikovanje (na primjer tako da agresivan medij lako otječe, što će smanjiti mogućnost njegovog korozijskog djelovanja).

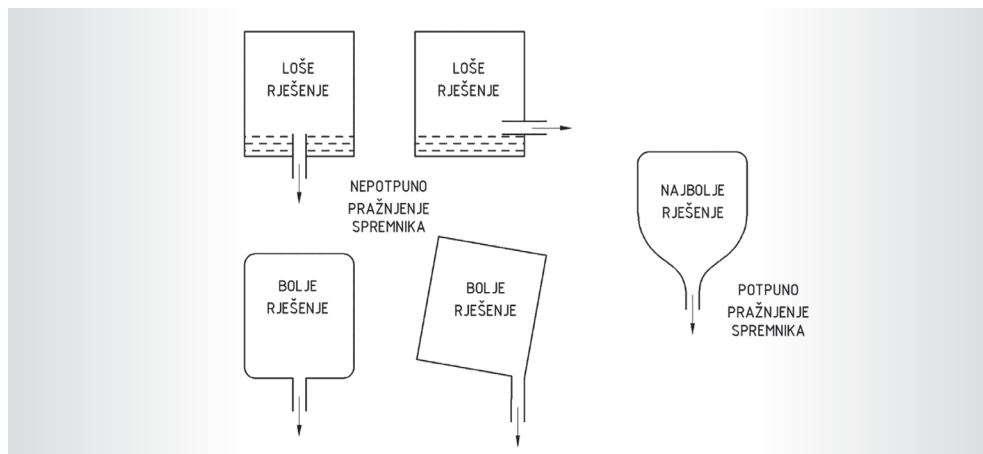
Pri konstruiranju novih proizvoda odgovarajući oblik konstrukcije (dizajn) za smanjenje korozije jednako je važan kao i odabir materijala. Kod mnogih konstrukcija mogu se pronaći primjeri u kojima se vidi nedostatak razmatranja oblika konstrukcije za kontrolu korozije.

Konstruktivske mjere obuhvaćaju:

- Adekvatnu debljinu stijenke – korozija uključuje degradaciju materijala i kontinuirano smanjenje njegove debljine, stoga je prilikom konstrukcije spremnika i cijevi proizvod potrebno dimenzionirati kako bi se osigurala dovoljna količina materijala uslijed trošenja. Iskustvena je metoda da debljina stijenke bude dvostruko veća od one koja je potrebna za željeni vijek trajanja konstrukcije.
- Adekvatnu drenažu – spremnici za skladištenje i stupovi na otvorenom trebaju biti konstruirani tako da se mogu lako isušiti i čistiti pa bi zato svi prijelazi trebali biti glatki. Slavine na spremnicima treba postaviti tako da se spremnik može potpuno isprazniti.

- Pravilno spajanje pozicija – umjesto preklopnih spojeva treba koristiti sučene zavare („V” ili „I”). Zavarivanju treba dati prednost pred zakivanjem u spremnicima te prednapregnutim vijčanim spojevima na mostovima. Dobra je praksa i naknadna obrada zavora pjeskarenjem te zaštitom vodootpornom trakom ili bojom.
- Izbjegavanje galvanske korozije – općenito pravilo kod primjene materijala je izbjegavanje heterogenosti. Različiti materijali različito reagiraju na naprezanje i temperature, a gdje postoji razlika potencijala postoji i mogućnost korozije. Treba težiti minimizaciji galvanske (bimetalne, kontaktne) korozije spajanjem međusobno kompatibilnih materijala kako bi se izbjegnula galvanska korozija.
- Generalno oblikovanje – treba izbjegavati oštre kutove jer ih je teško obojiti ujednačenom debljinom zaštitnog sredstva. Složena geometrija i uski razmaci onemogućavaju adekvatnu površinsku zaštitu kao što su bojanje, čišćenje i sušenje. Konstrukciju općenito treba oblikovati kako bi se spriječilo zadržavanje vlage ako joj to nije primarna funkcija. Čak i ako je konstrukcija zaštićena bojom, dugotrajno izlaganje nepovoljnim uvjetima uzrokovat će propadanje zaštite. [13]

Slike 19 i 20 u nastavku prikazuju dobra i loša konstrukcijska rješenja.



Slika 19. Od lošeg prema najboljem konstrukcijskom rješenju za kompletnu drenažu [13]



Slika 20. Lijevo – loše rješenje (pojava korozije zbog nakupljanja zavora na oštrim kutovima), a desno – dobro konstrukcijsko rješenje (mali džepovi eliminiraju nakupljanje zavora i pružaju bolju drenažu) [13]

Tehnološke mjere podrazumijevaju: sniženje temperature elektrolita (što dovodi do sporije reakcije korozije), smanjenje brzine elektrolita (jer veća brzina elektrolita dovodi do veće korozije, uz izuzetak korozijski postojanih čelika) te smanjenje koncentracije agresivnih plinova u radnoj okolini i uklanjanje zraka, a s njim i kisika iz radnih fluida (deaeracija). Zaključno: treba izbjegavati visoke temperature, tlakove i naprezanja (sprječavanje napetosne korozije).

3.5. ELEKTROKEMIJSKE MJERE

Ove mjere obuhvaćaju katodnu zaštitu i anodnu zaštitu.

Pri tome katodna zaštita podrazumijeva snižavanje, a anodna povećanje elektrodnog potencijala.

Elektrokemijske mjere koriste se za zaštitu od korozije onih metalnih konstrukcija koje su teško pristupačne da bi ih se zaštitilo premazima. To se odnosi na onaj dio konstrukcija koje su ukopane ili uronjene. [15]

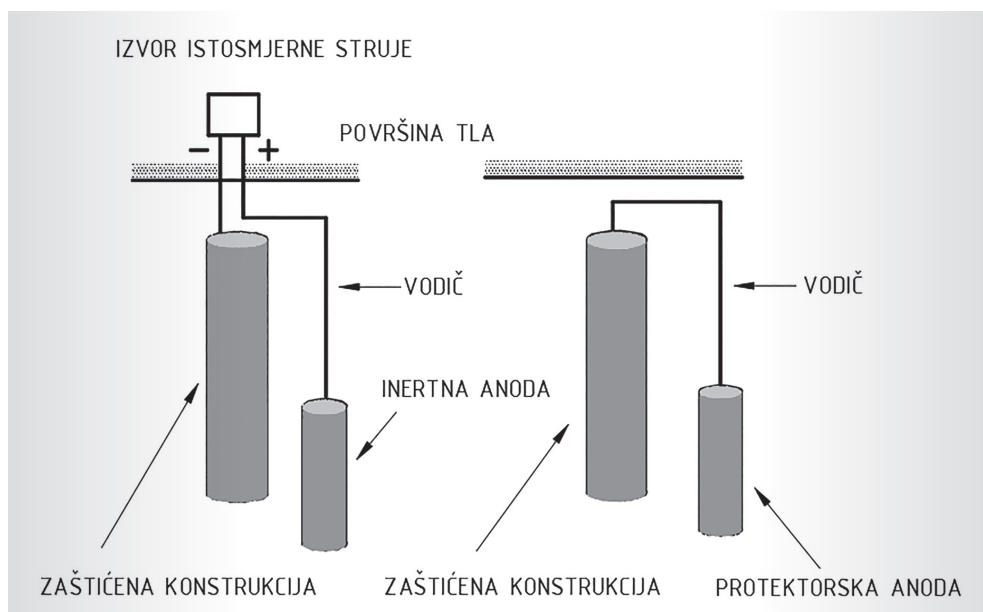
Katodna zaštita je jedna od vrlo važnih mjera zaštite od korozije u elektrolitima, a princip je usporavanje procesa korozije katodnom polarizacijom metala, odnosno pomakom elektrodnog potencijala metala u negativnom smjeru.

Koriste se sljedeći načini katodne zaštite:

- katodna zaštita gdje je predmet koji se zaštićuje katodno polariziran djelovanjem vanjskog izvora istosmjerne struje

- katodna zaštita kod koje se katodna polarizacija ostvaruje kontaktom metala koji se štiti s neplemenitijim metalom – to se naziva žrtvovana anoda ili protektor.

Katodnu zaštitu prikazuje slika 21.



Slika 21. Katodna zaštita vanjskim izvorom struje i protektorom

Anodna zaštita bazira se na usporavanju procesa korozije anodnom polarizacijom metala, odnosno pomakom elektrodnog potencijala metala u pozitivnom smjeru.

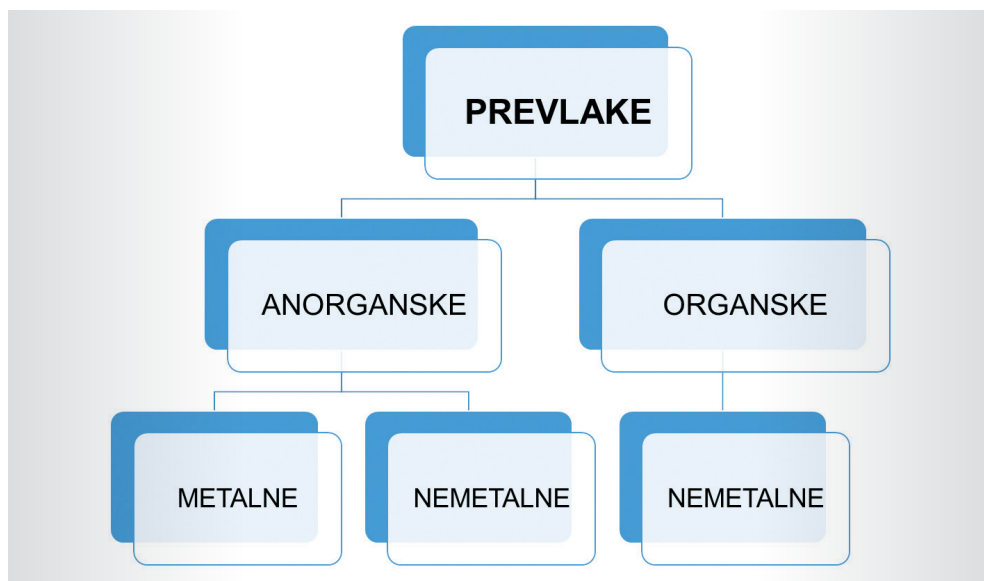
Koriste se sljedeći načini anodne zaštite:

- izvorom istosmjerne struje, odnosno spajanjem s pozitivnim polom istosmjerne struje
- zaštita protektorom, odnosno spajanjem s elektropozitivnijim metalom.

3.6. ZAŠTITA PREVLAKAMA

Prevlake mogu biti: anorganske (metalne i nemetalne) i organske nemetalne prevlake.

Na slici 22 prikazana je podjela prevlaka.



Slika 22. Podjela prevlaka

Primarna svrha je zaštita od korozije, a sekundarna svrha može biti: dobivanje određenih fizikalnih svojstava površine, zaštita od trošenja ili postizanje dekorativnog efekta (estetskog dojma).

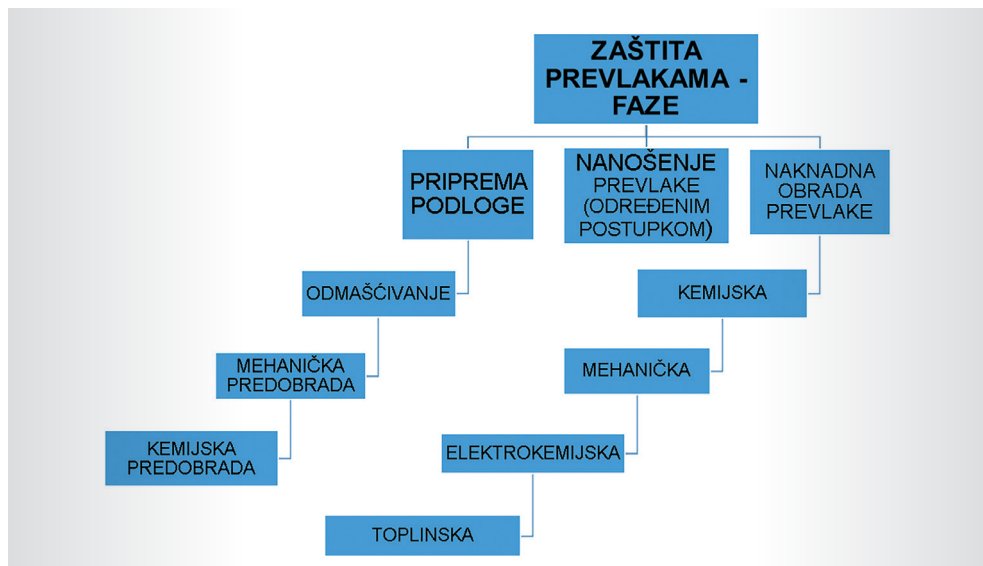
Zaštita prevlakama obuhvaća:

PRIPREMU PODLOGE (odmašćivanje, mehaničku predobradu i kemijsku predobradu)

NANOŠENJE PREVLAKE (fizikalnim ili kemijskim postupkom)

NAKNADNU OBRADU PREVLAKE (kemijskom, mehaničkom, elektrokemijskom ili toplinskom obradom).

U nastavku je na slici 23 dan shematski prikaz pojedinih faza, odnosno koraka u postupku zaštite materijala prevlakama.



Slika 23. Faze u zaštiti materijala prevlakama

Za kvalitetnu pripremu podloge potrebno je izvršiti nekoliko operacija, što ovisi o vrsti osnovnog materijala, odnosno o stanju njegove površine.

Odmašćivanjem se uklanjaju mineralne i biološke masne tvari. Odmašćivanje metala može se provesti fizikalnim otapanjem u hlapivim organskim otapalima koja naknadno ispare s tretirane površine.

Mehaničkom predobradom skidaju se korozijski produkti i druga onečišćenja kako bi se postigla određena hrapavost površine. Često primjenjivani postupci mehaničke predobrade su brušenje i poliranje abrazivima. Brušenjem se površina čisti do postizanja određene hrapavosti, a dalje se nastavlja tretiranje površine poliranjem do finog sjaja.

Kemijska priprema osnovnog materijala (podloge) za nanošenje prevlaka obavlja se kemijskim ili elektrokemijskim postupcima za odstranjivanje korozijskih produkata (dekapiranje ili nagrivanje) ili za kondicioniranje podloge (mehaničko poliranje i posjajivanje).

Postupci nanošenja metalnih prevlaka mogu biti fizikalni ili kemijski, ovisno o tome odvijaju li se pri prevlačenju samo fizikalne promjene ili su prevlake produkt kemijskih reakcija.

Naknadna obrada prevučene površine materijala može biti kemijska, mehanička, elektrokemijska ili toplinska.

3.6.1. NANOŠENJE METALNIH PREVLAKA URANJANJEM

Postupak vrućeg uranjanja je postupak nanošenja metalnih prevlaka fizikalnim načinom. Kod ovog se postupka predmeti uranjaju u otopine rastaljenih metala niskog tališta, a prevlaka nastaje skrućivanjem filma koji ostaje na predmetu koji se zaštićuje nakon što se izvadi iz taline.

Postupkom vrućeg uranjanja nanose se deblje prevlake u usporedbi s galvanskom tehnikom, pa se i koristi kada je nužno postići deblju prevlaku jer tada galvanizacija nije ekonomična. Prevlake koje se dobiju postupkom vrućeg uranjanja su homogene i korozijski otporne. [7]

Osnovna dva uvjeta koja moraju biti ispunjena pri uranjanju osnovnog metala u talinu zaštitnog metala su:

1. obrađivani metalni predmet mora imati više talište od zaštitnog metala
2. mora postojati mogućnosti međusobnog legiranja obrađivanog metala i metalne prevlake (otapanjem, stvaranjem kristala mješanaca ili intermetalnih spojeva).

Postupkom vrućeg uranjanja nanose se prevlake cinka, kositra, antimona i olova. Od metalnih materijala najčešće se zaštićuju ugljični čelici i željezni ljevovi, a od poluproizvoda ili proizvoda postupkom vrućeg uranjanja najčešće se metaliziraju limovi, trake, žice i cijevi.

Prevlačenje uranjanjem u metalnu talinu je jednostavan i visokoproduktivni postupak metalizacije s visokim stupnjem automatizacije.

Nakon pripreme površine čišćenjem i predgrijavanjem, kada predmet postigne temperaturu taline, dolazi do legiranja. Temperatura taline treba biti 20 °C viša od tališta metala koji se nanosi kao prevlaka, a uranjanje traje od 2 do 10 minuta.

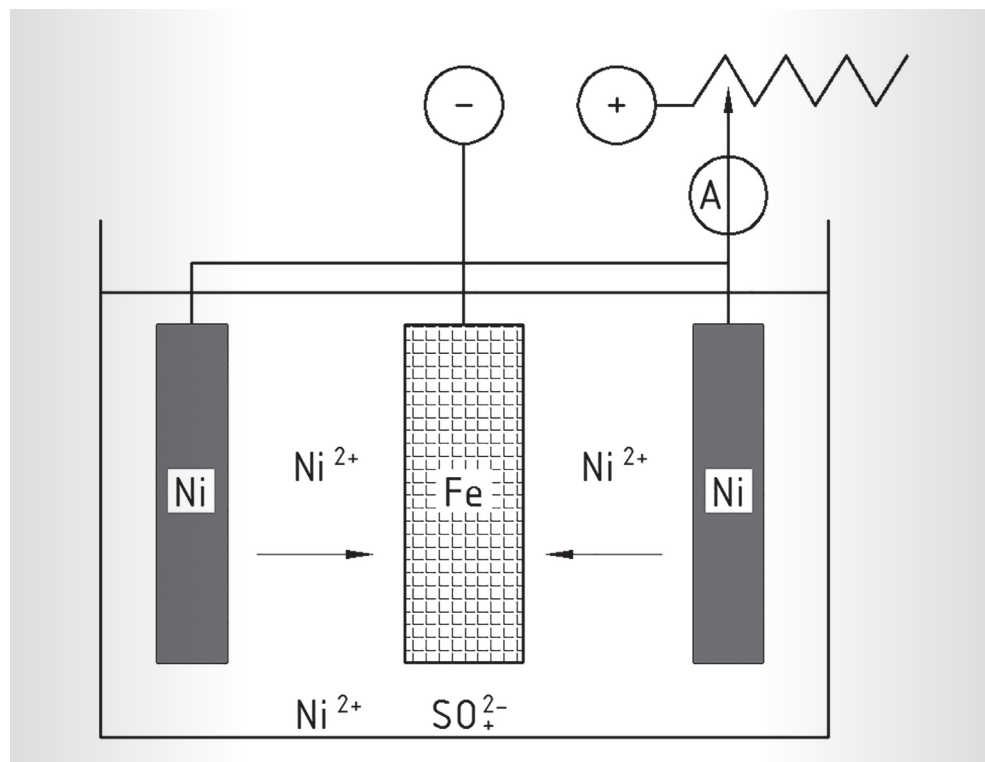
VRUĆE POCINČAVANJE je jedan od najvažnijih postupaka zaštite konstrukcijskog ugljičnog čelika i lijeva koje se primarno koristi radi zaštite od atmosferske korozije ili korozije u neutralnom tlu. Također, pocinčane površine produžuju vijek trajanja proizvoda i estetski su prihvatljive. Pocinčani proizvodi mogu trajati i do 50 godina, a uglavnom se pocinčavaju limovi, cijevi, žice, vijci i matice. Ovaj je postupak prikladan za zaštitu čelika i željeznih ljevova jer je cink metal niskog tališta (419,5 °C je talište Zn).

3.6.2. METALIZACIJA GALVANIZACIJOM

Galvanizacija je postupak obrade površine uz primjenu električne struje. Kod ovog se postupka predmet koji se obrađuje spaja katodno (s negativnim polom izvora istosmjerne struje niskog napona od 4 do 10 V), a s pozitivnim polom izvora struje spaja se anoda (topiva ili netopiva).

Na taj se način strujni krug kod galvanizacije zatvara preko metalnih vodiča, uronjenih predmeta, katode, elektrolita i uronjenih anoda.

Na slici 24 nalazi se shematski prikaz postupka galvanizacije: anoda je metalni materijal prevlake, katoda je metalni obradak, elektrolit je vodena otopina metalnih soli koje daju metalne ione, proces na anodi je oksidacija, proces na katodi je redukcija, osnova procesa galvanizacije je elektroliza, a galvanizacija je katodni postupak. [7]



Slika 24. Prikaz postupka galvanizacije

Kao topiva anoda najčešće se koristi metal koji tvori metalnu prevlaku, pa se na njoj odvija anodno otapanje, čime se nadoknađuju ioni potrošeni iz otopine za prevlaku.

Jedan od osnovnih zahtjeva koji se postavljaju u galvanotehnici je da dobivena metalna prevlaka ima svugdje istu debljinu. Ravnomjernost debljine prevlake ovisi o vrsti korištenog elektrolita i njegovoj taložnoj moći.

Netopive se anode koriste kada se metal, koji čini prevlaku, anodno ne otapa u potrebnom obliku (na primjer kod kromatiranja) ili kada su topive anode preskupe (kod nanošenja zlata).

Proces galvanizacije obuhvaća: predobradu, nanošenje prevlaka i naknadnu obradu.

Naime, prije nanošenja galvanskih prevlaka nužno je da su predmeti na odgovarajući način pripremljeni, što znači da im je površina dovoljno glatka i čista te da se uspostavlja dobar kontakt s kupkom. Priprema prije galvanizacije može biti mehanička, kemijska ili elektrokemijska.

Priprema obuhvaća uklanjanje korozijskih produkata i uklanjanje nečistoća koje su na površinu nanese namjerno ili nenamjerno. Mehanička priprema sastoji se od brušenja, poliranja i pjeskarenja. Kemijska priprema može biti nagrivanje, čišćenje, poliranje kemijskim sredstvima i ispiranje. Često se provodi i elektrolitičko (anodno ili katodno) odmašćivanje u alkalnim kupkama.

Galvanski se najčešće nanose prevlake od metala, legura i kompozitne prevlake. Od materijala se najčešće galvaniziraju čelici (posebno ugljični), zatim bakar i njegove legure, sivi lijev i aluminij.

Naknadna obrada uključuje fizikalne i kemijske postupke koji će omogućiti da se dobije stanje površine kako bi ona imala uporabna svojstva.

Primarni je cilj galvanizacije povećanje zaštite od korozije i trošenja trenjem te zaštitno-dekorativni učinak. Debljina galvanskih prevlaka može iznositi do 1 mm, a reparativne prevlake mogu biti i deblje.

Primjeri galvanskih prevlaka: prevlake nikla, cinka, kadmijeve prevlake, kromove prevlake, kositrene prevlake i olovne prevlake.

3.6.3. METALIZACIJA BEZ STRUJE

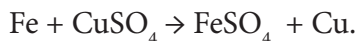
Metalizacija bez struje može se definirati kao autokatalitički proces depozicije metala bez vanjskog izvora električne struje. Depozicija se ostvaruje uvođenjem reducirajućeg sredstva u kupku.

Proces je autokatalitički jer se odvija na novonastaloj katalitičkoj aktiviranoj površini.

U modernim tehnologijama, ovaj postupak ima veliko značenje, posebno u razvoju novih materijala za primjenu u elektronici, medicini, tehnologiji izrade baterija te u razvoju novih materijala s izraženom otpornosti na trošenje i koroziju.

Od postupaka metalizacije bez struje koriste se ionska izmjena i metalizacija redukcijom (koja se može provoditi običnom i katalitičkom redukcijom).

Ionska izmjena je postupak nanošenja metalnih prevlaka kod kojeg se elektronegativniji metal reducira elektropozitivnijim metalom koji se otapa. Na takav se način ugljični čelik u otopini modre galice pobakruje (crvenkasta prevlaka bakra), to jest dolazi do izlučivanja plemenitijeg metala kao zaštitnog sloja:



Debljina prevlaka je ograničena na nekoliko μm i stoga se postupak ionske izmjene najčešće koristi u dekorativne svrhe. Postupak ionske izmjene se, osim za pobakrivanje čelika, koristi za kositrenje čelika, bakra i njegovih legura te za posrebrivanje i pozlaćivanje bakra i njegovih legura, a također i za pocinčavanje aluminija. [7]

3.6.4. CVD POTUPAK

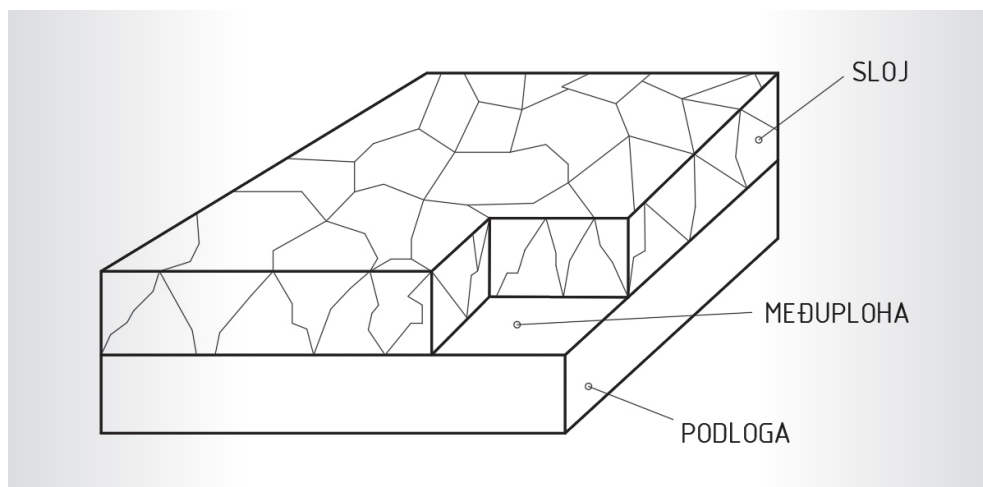
Chemical Vapour Deposition postupak (CVD) je postupak nanošenja prevlaka (slojeva) u parnoj fazi kemijskim načinom. Radi se o interakciji smjese plinova u aktiviranom okolišu s površinom zagrijanog materijala podloge.

Ovaj postupak predstavlja niz kemijskih reakcija koje transformiraju plinske molekule i metalne čestice u čvrsti materijal u obliku tankog sloja na površini osnovnog materijala, kojeg nazivamo supstratom – podlogom. [7]

Postupak CVD daje materijale koji su vrlo visoke čistoće i čija se struktura može kontrolirati na atomarnoj ili nanometarskoj razini. Koristi se za proizvodnju prevlaka, prahova ili vlakana, a moguće je nanositi većinu metalnih ili nemetalnih elemenata. Posebno treba naglasiti mogućnost nanošenja kemijskih spojeva visoke tvrdoće (karbidi, nitridi, boridi, oksidi i intermetalni spojevi).

Cilj je dobiti slojeve što veće tvrdoće te otpornosti na trošenje i koroziju, što produljuje vijek trajanja obrađenih površina. Tvrdoća slojeva koja se može postići upotrebom CVD postupka je i do 500 HV.

Na slici 25 nalazi se shematski prikaz rasta polikristalnog CVD sloja.



Slika 25. Shematski prikaz rasta polikristalnog CVD sloja

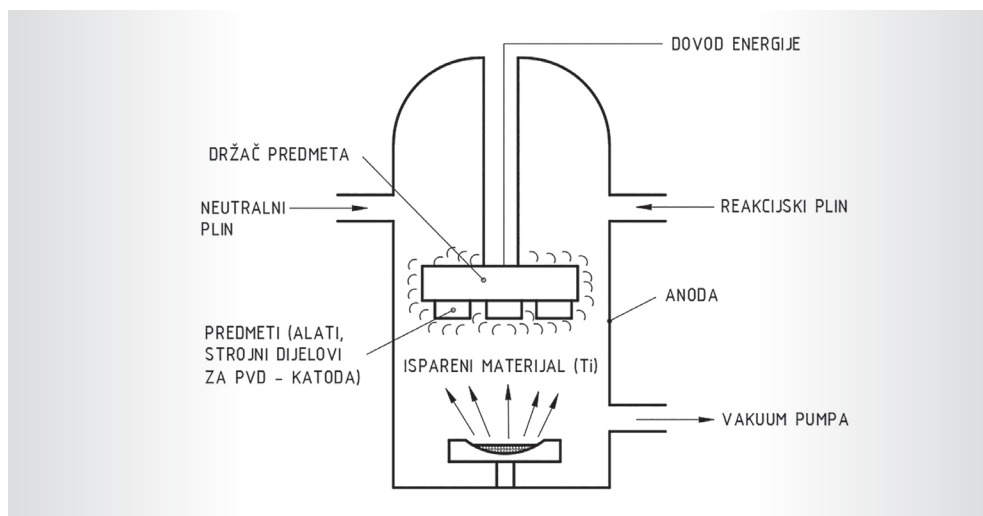
Postupak se odvija u reaktoru pri temperaturama od 800 do 1000 °C, a debljine slojeva su od 1 do 20 μm . Materijali prikladni za ovaj način prevlačenja su tvrdi metali i metalnokeramički kompoziti (kermeti), pa je ovaj način prevlačenja izuzetno primjenjiv kod alata za obradu odvajanjem čestica od tvrdog metala i alata za oblikovanje deformiranjem od visokolegiranih alatnih čelika.

3.6.5. PVD POSTUPAK

Physical Vapour Deposition postupak (PVD) je postupak fizikalnog nanošenja prevlaka, odnosno slojeva iz parne faze, pa se deponirani materijal, dobiven na fizikalni način, iz čvrste faze prenosi u parnu fazu, od izvora kroz vakuum ili plazmu na osnovni materijal, gdje se onda parna faza kondenzira kao tanki film. [7]

Ovim se postupkom mogu postići tanke prevlake od gotovo svih elemenata. Debljina ovih prevlaka je od 2 do 5 μm za jednoslojne, pa do 15 μm za višeslojne prevlake. Nanošenjem PVD prevlaka povećava se otpornost na trošenje, kemijska postojanost, a poboljšava se i izgled proizvoda.

Na slici 26 prikazana je shema uređaja za PVD postupak.



Slika 26. Shema uređaja za PVD postupak

Materijali na koje se nanose ove vrste prevlaka su nehrđajući čelici, aluminij, magnezij i legure titanija.

Ovim se prevlakama poboljšavaju tribološka svojstva materijala koji se zaštićuju.

Temperature odvijanja postupka su od 150 do 500 $^{\circ}\text{C}$ (kod kojih nema faznih pretvorbi).

Ovaj se postupak najčešće koristi za brzorezne i alatne čelike za topli rad, kao i za alate za obradu metala rezanjem, tvrde prevlake za alatne materijale, kao i za optičke prevlake.

3.6.6. KONVERZIJSKE PREVLAKE

Konverzijske prevlake su anorganske nemetalne prevlake za zaštitu od korozije. Anorganske nemetalne prevlake su po kemijskom sastavu metalni oksidi, metalni hidroksidi i metalne soli.

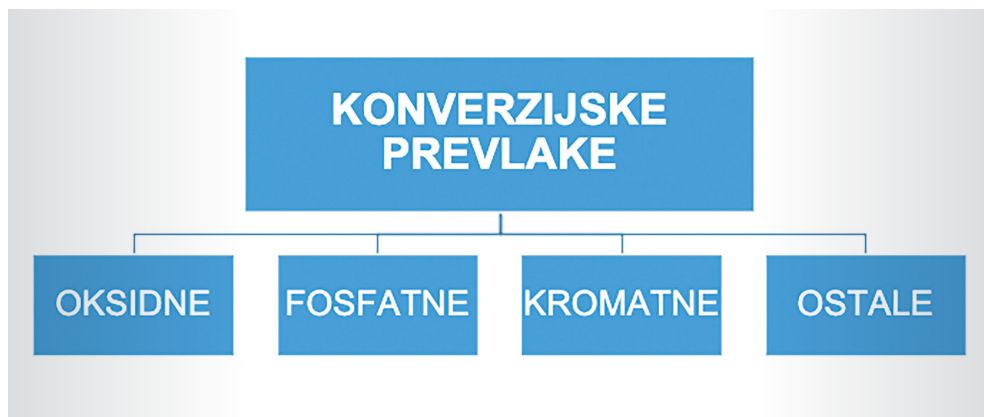
Dobivaju se kemijskim reakcijama metalne površine (konstrukcijskog metalnog materijala ili metalne zaštitne prevlake), pri čemu se stvara dobro prijanjajući zaštitni sloj. [4]

Tehnološki postupci dobivanja konverzijskih prevlaka sastoje se od predobrade, kemijske reakcije dobivanja prevlake i tehnološke operacije naknadne obrade.

Pri tome je posebno važna predobrada metalne površine konstrukcijskog materijala uklanjanjem svih nečistoća, korozijskih produkata i masnih slojeva s metalne površine, kako bi se u konačnici postigla kompaktna prevlaka dobre prionljivosti.

Pri obradi metalnih prevlaka, nanošenje konverzijskih prevlaka je jedna od faza tehnološkog postupka (na primjer galvanskog) pa posebni postupci predobrade nisu potrebni.

U konverzijske prevlake ubrajaju se: oksidne, fosfatne, kromatne i ostale prevlake, što prikazuje slika 27.



Slika 27. Podjela konverzijskih prevlaka

OKSIDNE PREVLAKE nanose se kemijskim i elektrokemijskim postupcima, i to najčešće na ugljični čelik i na aluminij. Ovdje su ubrajaju postupci bruniranja i eloksiranja.

BRUNIRANJE je tvorba vidljivih oksidnih ili hidroksidnih slojeva na nelegiranim željeznim materijalima, a naziv dolazi od francuske riječi *brun* (smeđ). Najčešće se provodi lužnato bruniranje u vrelin koncentriranim otopinama NaOH koje sadrže oksidanse. Pri temperaturi $\approx 140^\circ\text{C}$ uranjaju se očišćeni i osušeni predmeti pa nastaje crni sloj magnetita (Fe_3O_4), debljine do $2\text{ }\mu\text{m}$. Postupak traje od 20 do 60 minuta. Poslije ispiranja i sušenja, prevlaka se zbog poroznosti impregnira strojnim uljem. [4]

Poseban je postupak „masno” ili „kovačko” bruniranje za dobivanje crnih slojeva, koji se sastoje od smjese željeznih oksida i ugljika oslobođenog toplinskim raspadom masnih tvar ili njihovim nepotpunim izgaranjem. Očišćeni se predmeti nakon sušenja namažu lanenim ili nekim drugim biljnim uljem, lojem, asfaltnim lakom ili voskom i griju se oko 15 minuta na $350 - 650^\circ\text{C}$.

Bruniranje daje tanke, krhke i porozne prevlake željezo-oksida i hidratiziranih oksida.

Postiže se estetski učinak, ali slaba zaštita od korozije. Ove se prevlake koriste kao zaštita dijelova pri skladištenju i transportu, znači kao privremene zaštitne prevlake.

Impregnacijom uljem, voskom ili nečim sličnim povećava se otpornost na atmosfersku koroziju.

Često se bruniraju vanjski dijelovi oružja i unutarnji dijelovi optičkih uređaja, zbog vrlo slabe refleksije svjetla crnih prevlaka, zatim ukrasni predmeti, ručni alat, dugmad, čavli i slično. [4]

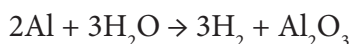
Slika 28 prikazuje brunirani vijak.



Slika 28. Vijak zaštićen bruniranjem [9]

ANODIZACIJA ALUMINIJA je elektrolitički postupak anodne oksidacije kojim se u praksi obrađuje aluminij i njegove legure.

Naziv je anodizacija aluminija, jer je obradak anoda, a najčešće korišteni postupak je njemački patentiran postupak zaštićenog imena „Eloxal”, tako da se često postupak anodizacije aluminija naziva eloksiranje. Pri tome se izlučuju prevlake Al_2O_3 prosječne debljine 10 – 20 μm , ovisno o tehnološkim parametrima. U nastavku je kemijska reakcija dobivanja Al_2O_3 .

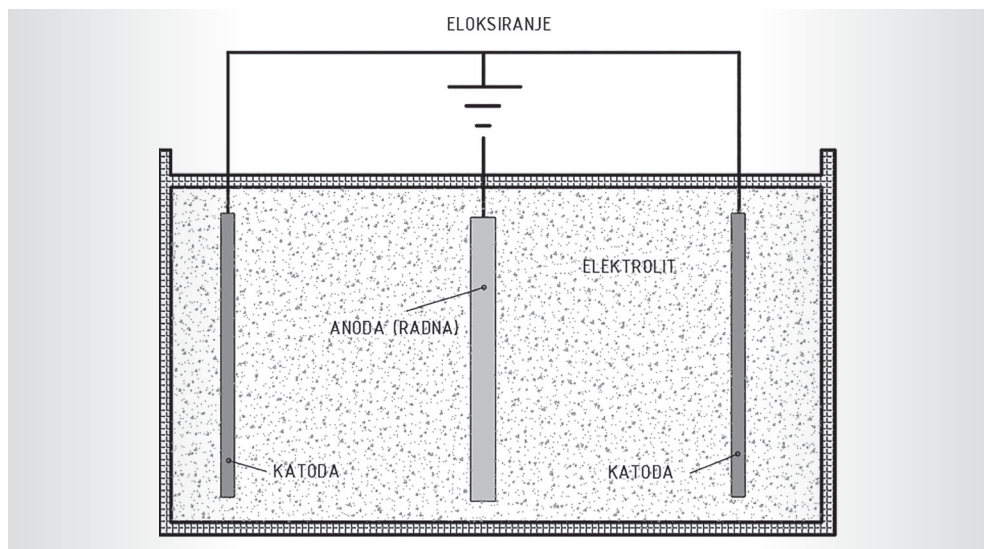


Prevlačka se sastoji od vrlo tankog kompaktnog podsloja uz metal i debljeg, poroznog sloja. Poroznost oksidnog sloja omogućuje također tzv. kemijsko bojenje aluminija, tj. postizanje različitih nijansi popunjavanjem pora organometalnim solima, čime se ne poboljšava zaštita, ali se postižu dekorativni efekti.

Eloksovanje (anodizacija) se najčešće provodi u kiselim otopinama sulfatne (najviše se koristi 10 %-tna sulfatna kiselina), oksalne ili kromatne kiseline.

Nakon provedenog postupka anodizacije, potrebno je provesti temeljito ispiranje vodom koje traje od 15 do 30 minuta kako bi se elektrolit potpuno uklonio iz pora oksidnog sloja. Naknadna obrada uključuje kemijsko bojenje i završno siliranje (zgušnjavanje).

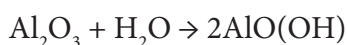
Na slici 29 prikazana je shema postupka eloksovanja – anodizacije.



Slika 29. Eloksovanje

S gledišta zaštite, postupak kemijskog bojenja nema zaštitno djelovanje, ali je tehnički vrlo važan jer daje dekorativni izgled zaštićenoj metalnoj površini. Ono se obavlja impregnacijom pora tvarima koje daju boju. Siliranje služi začepljivanju pora oksidne prevlake, čime se povećava zaštitna moć prevlake i sprječava ispiranje bojila.

Najčešće se koristi vodeno siliranje u vrućoj vodi gdje je glavni proces hidratacija Al_2O_3 u bemit. Bemit je Al hidroksid $\text{AlO}(\text{OH})$, što uzrokuje površinsko bubrenje i začepljivanje pora. Kemijska reakcija kod siliranja je prikazana u nastavku.



Nakon siliranja slijedi sušenje i eventualno poliranje kako bi se uklonio praškasti talog („brašno”) koji zaostaje na površini obradaka siliranih u vrućim otopinama.

Eloksiranje je skup postupak, ali omogućava puno širu primjenu aluminija i Al-legura zbog fizikalno-kemijskih svojstava oksidne prevlake dobivene elektrolitički. Slojevi oksida su tvrdi i otporni na trošenje trenjem, ali su krhki. [4]

Na slici 30 prikazani su eloksirani predmeti nakon običnog i crnog eloksiriranja.



Slika 30. Predmeti nakon običnog (gore) i crnog (dolje) eloksiriranja [9]

Eloksirani se aluminij vrlo često primjenjuje u građevinarstvu, finoj mehanici, optici i elektronici, za ukrasne dijelove na vozilima, pokućstvu, kućanskim aparatima itd.

FOSFATNE PREVLAKE – fosfatiranjem nastaju prevlake od netopljivih fosfata u čijem stvaranju redovito sudjeluje metal podloge. Fosfatira se ugljični čelik, cink ili aluminij. Za fosfatiranje čelika i cinka služe fosfatno-kisele otopine topljivih fosfata cinka, mangana i željeza kojima se često dodaju oksidansi (nitrati, klorati) kako bi se ubrzala tvorba prevlaka. [4]

KROMATNE PREVLAKE nanose se na prevlake cinka i kadmija, te na metalne materijale: Al, Mg-legure, a ponekad i na Zn, Cu i Cu-legure.

Slojevi se sastoje od kromatnih i dikromatnih soli metala podloge, koji su obično hidratizirani, a često i pomiješani s oksidima, hidroksidima ili fosfatima. Neke otopine za oksidaciju ili fosfatiranje sadrže kromate, ili se oksidni, odnosno fosfatni slojevi, još obrađuju u kromatnim otopinama, tako da i u drugim konverzijskim prevlakama često ima kromata. Svi postupci kromatiranja daju slojeve sa slabo topljivim spojevima šesterovalentnog kroma, i to redovito iz kiselih otopina kromata. [4]

OSTALE NEMETALNE ANORGANSKE PREVLAKE nanose se fizikalnim načinom, a među fizikalnim postupcima najvažniji je postupak emajliranja (prevlačenje alkalijskim borosilikatnim staklom, koje se natali na metalnu površinu).

3.6.7. ORGANSKE PREVLAKE

Organske prevlake (premazi) svakako su najrašireniji postupci zaštite metala od korozije. Organske su prevlake barijera između metala i okoline. Osim što štite od korozije, daju i estetski učinak metalnom obratku koji se zaštićuje na ovaj način. Također, imaju i relativno nisku cijenu.

Glavni je cilj nanošenja premaza odvajanje metalne podloge od okolišnog medija pa je najvažnije svojstvo premaza njegova **trajnost**. [10] [15]

Podjela premaza prema trajnosti:

- kratkotrajni premazi (trajnost do 5 godina)
- premazi srednje trajnosti (trajnost od 5 do 10 godina)
- dugotrajni premazi (trajnost od 10 do 20 godina).

Sustav zaštite premazima sastoji se od temeljnog sloja, međusloja (jednog ili više) i završnog sloja. Premaz je onaj dio koji se nanosi na podlogu i stvara čvrsti film.

U nastavku je na slici 31 prikazan sustav zaštite premazom.



Slika 31. Sustav premaza

Osnovne komponente zaštitnog premaza su:

- vezivo
- otapalo
- pigmenti
- punila i aditivi (dodaci). [15]

Vezivo (vezivno sredstvo) je najčešće organski polimerni materijal (smola) koji povezuje komponente premaza te osigurava prijanjanje na metalnu podlogu (površinu). Vezivo je neisparivi dio premaza koji također određuje mehanička i kemijska svojstva prevlake.

Otapalo je ili voda ili neki organski spoj (na primjer aceton) koji isparava (hlapi). Otapalo olakšava nanošenje prevlake i smanjuje viskoznost premaza.

Pigmenti mogu biti anorganski ili organski spojevi. Mogu djelovati kao inhibitori, a premaz čine obojenim i neprozirnim. Pigmenti povećavaju kemijsku i toplinsku postojanost, kao i mehanička svojstva premaza.

Punila i aditivi su anorganske, praškaste tvari, koje poboljšavaju mehanička i kemijska svojstva.

Postoje premazi koji se suše isparavanjem otapala i oni koji otvrdnjavaju kemijskom reakcijom.

S obzirom na to da se u novije vrijeme teži sniženju udjela zapaljivih, eksplozivnih i otrovnih otapala u premazu, sve se češće premazi na bazi otapala zamjenjuju ekološki prihvatljivijim premazima. [10]

Organskim prevlakama postiže se:

- učinak barijere
- učinak inhibitora
- galvanski učinak. [10]

Učinak barijere kod zaštite organskim prevlakama može se raditi tako da se koriste deblji premazi (debljine od 250 do 500 μm) koji imaju malu vodopropusnost, te na taj način nastaje barijera. Također se mogu dodati pigmenti u listićima (na primjer aluminij u listićima) te se na taj način postiže učinak barijere i ako se radi o manjim debljinama zaštitne prevlake (premaza). Kod korištenja pigmenata u listićima, oni trebaju biti orijentirani paralelno s površinom koja se zaštićuje, tako da agresivan medij teže prolazi oko pigmenata, odnosno teže dolazi do površine koja se zaštićuje.

Učinak inhibitora može se postići korištenjem temeljnih boja koje sadrže inhibitore za sprječavanje procesa korozije. Topivi su u vodi pa ih zato nije dobro koristiti za zaštitu površina koje su uronjene duže vrijeme.

Što se tiče galvanskog učinka, mogu se koristiti boje koje sadrže veće količine metalnog cinka. S obzirom na to da je cink neplemenitiji materijal, bit će izložen koroziji, a čelik će u tom slučaju biti zaštićen.

Velika je važnost pripreme površine za nanošenje premaza jer o tome ovisi i vijek trajanja premaza, pa je podlogu potrebno kvalitetno pripremiti. Priprema se sastoji od primarnog i sekundarnog postupka.

Primarni postupak pripreme površine odnosi se na pripremu limova i profila (ili raznih konstrukcija) koji prije nisu bili zaštićeni od korozije. Uglavnom se odvija u automatskim postrojenjima.

Sekundarni postupak pripreme površine odnosi se na oštećene dijelove površine koji su se već ranije zaštitili temeljnim premazom. Sekundarna priprema površine također služi i za odstranjivanje raznih nečistoća s površine (sol, prljavština ili masne tvari), zatim nehomogenosti koje nastaju zavarivanjem te za postizanje određenog stupnja hrapavosti površine.

Kvalitetan proces bojenja (nanošenja premaza) ovisi o brojnim čimbenicima, a svakako treba istaknuti da na svojstva antikorozivne zaštite premazima utječe i pravilan izbor postupka bojenja.

U nastavku su navedeni pojedini postupci nanošenja boja odnosno premaza:

- bojenje četkama
- nanošenje lopaticama
- bojenje valjcima
- prskanje
- uranjanje i slični postupci.

PROTUOBRAŠTAJNI PREMAZI nanose se kako bi se spriječila pojava obraštanja (engl. *fouling*). Obraštanje je nastanjivanje kolonija biljnih i životinjskih morskih organizama na uronjene površine brodova, bova, *offshore* postrojenja i ostalih konstrukcija koje su uronjene. [10]

Suvremena zaštita broskog trupa od obraštanja koristi premaze koji se mogu podijeliti u sljedeće skupine:

- biocidni
- neobraštajući premazi.

Kontroliranje obraštanja podrazumijeva načine rješavanja problema adhezije morskih organizama.

Na slici 32 prikazan je obraštaj podvodnog dijela broskog trupa.



Slika 32. Obraštaj podvodnog dijela broskog trupa [10]

POSTUPCI PLASTIFIKACIJE su postupci kojima se nanose polimerne prevlake na metalne i nemetalne materijale (proizvode). Ova vrsta prevlaka ima nešto veću debljinu (u rasponu od 0,2 do 5 mm).

Zbog velike važnosti zaštite okoliša, odnosno ekološke komponente, što je danas jako bitno, sve se više koriste polimerne prevlake koje se nanose u čvrstom stanju radi zaštite raznih konstrukcijskih materijala od korozije. Važno je reći da kod postupaka plastifikacije ne dolazi do isparavanja hlapivog otapala štetnog za okoliš.

Postupci plastifikacije koriste se kako bi se zaštitili nelegirani ugljični čelici, zatim za dodatnu zaštitu vruće pocinčanih čelika (tzv. duplex sistemi zaštite) ili za nanošenje prevlake na neke druge neželjezne materijale, kao što je na primjer aluminij. [10]

Zaštita materijala polimernim prevlakama u posljednje se vrijeme jako razvila jer je omogućila dobivanje trajnih, otpornih i ekološki prihvatljivih prevlaka.

BITUMENIZACIJA je prevlačenje metalnih materijala slojevima bituminoznih tvari. To mogu biti naftni bitumen ili katran kamenog ugljena. Prevlake također sadrže i praškasta punila. [10]

Bitumenizacija se koristi za zaštitu metalnih predmeta, najčešće onih koji su ukopani, kao što su to na primjer cjevovodi i spremnici.

Debljina prevlaka može biti od 0,5 do 10 mm, a deblje se prevlake armiraju.

Armiranje se radi jutenim ili pamučnim platnom, ali se najbolje prevlake dobiju armiranjem staklenom vunom ili azbestnim tkanjem.

3.7. ZAŠTITA INHIBITORIMA

Inhibitori su kemijski spojevi koji reagiraju s površinom metala ili s korozivnom okolinom u kojoj se nalazi taj metal te mu daju određenu vrstu zaštite koja se uglavnom dobiva tako da se na površini stvara zaštitni film.

Inhibitori smanjuju brzinu korozije tako da povećaju svojstva anodne i katodne polarizacije, da uspore difuziju iona do površine metala te da povećaju električni otpor površine metala.

Inhibitori mogu biti: anodni, katodni, organski, hlapljivi (isparljivi) i precipitacijski, što prikazuje shema na slici 33.



Slika 33. Klasifikacija inhibitora

Anodni inhibitori na anodnim mjestima tvore oksidne filmove te se na taj način stvara barijera prema osnovnom materijalu – metalu. Tada nastaje tanki zaštitni film, a površina metala se pasivira.

Katodni inhibitori tvore deblje filmove u odnosu na anodne i koče katodni proces. Katodni su inhibitori slabijeg djelovanja od anodnih.

Organski inhibitori se još nazivaju i mješoviti jer zaustavljaju i anodnu i katodnu reakciju. Ova vrsta inhibitora zahvaća cijelu površine osnovnog metala koji se zaštićuje te nastaje hidrofobni film.

Hlapljivi inhibitori nazivaju se i inhibitorima u parnoj fazi. U zatvorenim prostorima isparavaju te stvaraju film na površini metala.

Posljednja su skupina precipitacijski inhibitori koji blokiraju indirektno anodna i katodna mjesta. [15]

U današnje se vrijeme uglavnom koristi više vrsta inhibitora kod pojedinog sustava zaštite metala, zato što određeni inhibitor služi za zaštitu nekog određenog metala, pa je za zaštitu različitih metala potrebno koristiti nekoliko vrsta inhibitorskih sredstava.

Nedostatak velikog broja djelotvornih inhibitora je njihova toksičnost pa se u novije vrijeme teži iznalaženju i korištenju ekološki prihvatljivih inhibitora, odnosno istražuju se na primjer ekstrakti biljaka koji mogu imati inhibitorska svojstva. Kod ekološki prihvatljivih inhibitora bitno je i svojstvo biorazgradivosti.

3.8. PRIVREMENA ZAŠTITA

Privremena zaštita koristi se kao zaštita prilikom transporta, skladištenja, kao međuoperacijska ili kod čuvanja rezervnih dijelova. Mora biti efikasna, a bitno je i da se lako uklanja s proizvoda.

Najčešće se izvodi pakiranjem u plastične vrećice, omatanjem masnim papirima i dodavanjem odvlaživača u ambalažu (na primjer dodavanjem silikagela).

4. ISPITIVANJE KOROZIJE

4.1. OSNOVNE METODE OTKRIVANJA KOROZIJSKIH OŠTEĆENJA

Pri ispitivanju korozije najvažniji je vizualni pregled. Njime se na površini promatraju promjene koje nastaju, odnosno pojave žarišta oštećivanja. Vizualni se pregled provodi golim okom ili pomoću mikroskopa.

Vizualni pregled kao metoda otkrivanja oštećenja vrlo je jednostavna i upotrebljiva metoda. Vizualnim se pregledom može utvrditi je li uopće došlo do korozije, je li ona zahvatila cijelu izloženu površinu ili samo njezin dio, je li uzrokovala promjene oblika i izgleda površine materijala, jesu li nastali čvrsti korozijski produkti, kakve su boje i oblika ti produkti, te još niz drugih podataka koji mogu pomoći pri praćenju procesa korozije. Pregled se obavlja prije i poslije izlaganja mediju, a često i u toku ispitivanja. Završni se pregled obično provodi ne samo na materijalu neposredno nakon ispitivanja nego i nakon uklanjanja čvrstih produkata korozije s njegove površine.

Defektoskopija, odnosno metode ispitivanja bez razaranja, također se koriste, jer se njima mogu otkriti pukotine (na primjer kod interkristalne korozije), kao i druge promjene. U tu se svrhu koriste ultrazvučne metode, penetrantske metode te magnetske i radiografske metode ispitivanja.

Jedna od metoda ultrazvučnog ispitivanja je ultrazvučno mjerenje debljine stijenke.

Ovaj ultrazvučni uređaj mjeri debljinu stijenke određenog predmeta ili konstrukcije te se na temelju rezultata mjerenja na određenim zadanim mjernim mjestima dolazi do zaključka koje je mjesto zahvatila korozija i time oštetila ispitivani predmet. Mjerenjem debljine stijenke zaključuje se je li ispitivani predmet i dalje funkcionalan ili ga treba zamijeniti ako je korozija u toj mjeri smanjila debljinu stijenke koja se ispituje.

Na slici 34 prikazan je uređaj za mjerenje debljine stijenke.



Slika 34. Uređaj za ultrazvučno mjerenje debljine stijenke [9]

Prilikom mjerenja nanosi se gel koji je neophodan za ispitivanje ultrazvukom. Gel se koristi zbog lakšeg prijenosa ultrazvučnih valova sa sonde na ispitnu površinu i obrnuto. Kontaktna sredstva imaju svrhu da strukturom i svojstvima što manje pridonose utjecaju na ultrazvučni impuls, a istodobno sprječavaju da neki drugi medij dođe na kontaktnu površinu.

Prilikom mjerenja ovom metodom, smanjena debljina stijenke je indikator korozije i zato se vrlo često radi ovaj postupak ultrazvučnog ispitivanja.

4.2. ODREĐIVANJE BRZINE KOROZIJE

Svrha ispitivanja korozije može biti: izbor optimalnog konstrukcijskog materijala i razvoj novih materijala, utvrđivanje korozijskog ponašanja određenog materijala, kontrola kvalitete konstrukcijskog materijala, izbor postupaka zaštite, određivanje agresivnosti nekog medija, dijagnostika oštećenja te istraživanje mehanizma korozije i zaštite.

Brzina korozije ovisi o metalu koji korodira, agresivnom mediju u kojem se nalazi (odnosno koji ga okružuje), zatim o korozijskim produktima i o fizikalnim uvjetima odvijanja procesa.

Osnovne metode određivanja brzine korozije su: metoda promjene, odnosno gubitka mase (gravimetrijska metoda), volumetrijska metoda te elektrokemijske i ostale metode.

Gravimetrijska metoda određivanja brzine korozije spada u izravne metode mjerenja brzine korozije i najraširenija je kvantitativna metoda ispitivanja korozije, a provodi se vaganjem uzorka prije izlaganja agresivnoj sredini te nakon izlaganja i uklanjanja čvrstih produkata korozije. Promjena mase, svedena na jedinicu početne geometrijske površine izloženog materijala, prava je mjera za napredovanje korozije. [12]

Na temelju dobivenih podataka izračunava se onda prosječna brzina korozije. Kada je pri korozijskim ispitivanjima uzorak zahvaćen samo općom korozijom i kada se tok korozije unutar dugog razdoblja može aproksimirati pravcem, ovom se metodom dobivaju brzine korozije koje su mjerodavne za ocjenu konstrukcijskog materijala.

Uz pretpostavku opće ravnomjerne korozije, prosječna brzina korozije v_{kor} u mm/god može se izračunati prema izrazu navedenom u ASTM normi G1-03: [2]

$$v_{kor} = 3,65 \cdot 10^3 \frac{\Delta m}{A t p} \quad (2)$$

gdje je Δm gubitak mase uzorka u g, A površina uzorka u cm^2 , t broj dana provedenih u elektrolitu i ρ gustoća ispitnog materijala u g/cm^3 .

Gravimetrijskom metodom ne mogu se ispitivati pojave raznih posebnih oblika korozije. Točnost ove metode ovisi prije svega o načinu uklanjanja čvrstih produkata korozije (mehaničko, kemijsko ili elektrolitičko čišćenje). Glavni uzroci pogrešaka su nepotpuno uklanjanje čvrstih produkata korozije ili gubitak ispitnog materijala prilikom njihova skidanja.

Gravimetrijska metoda je vrlo pouzdana za određivanje brzine korozije, no uvjetovana je duljim vremenom izlaganja uzorka korozivnom mediju, a time i sporim dobivanjem željenih informacija.

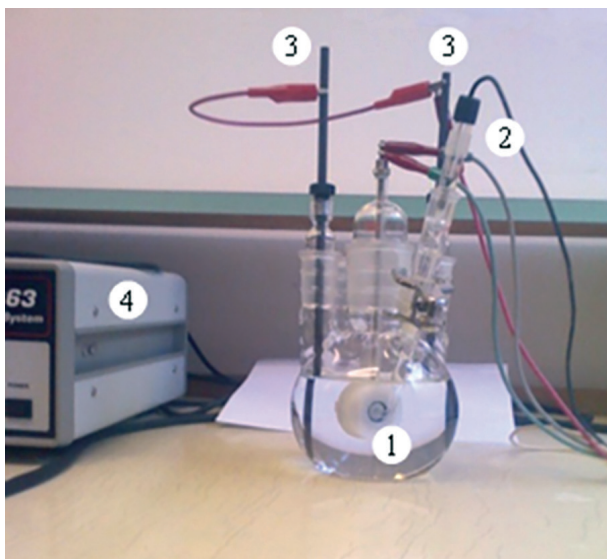
Elektrokemijska ispitivanja korozijske otpornosti uključuju tehnike s istosmjernom strujom (DC) i tehnike s izmjeničnom strujom (AC). [12]

Tehnika s istosmjernom strujom uključuje određivanje korozijskog potencijala otvorenog strujnog kruga.

Ako se strujni krug između radne elektrode i protuelektroda pusti otvorenim, razlika potencijala između radne i referentne elektrode se nakon određenog vremena stabilizira oko neke stacionarne vrijednosti koja je jednaka potencijalu otvorenog strujnog kruga E_{ok} pri kojem su anodna struja otapanja metala i katodna struja redukcije istog iznosa, ali suprotnog smjera.

Krivulja zavisnosti potencijala kod otvorenog strujnog kruga o vremenu (E-t dijagram) daje podatak o korozijskom ponašanju/otpornosti uzorka u ispitnom elektrolitu: pozitivna vrijednost potencijala E_{ok} ukazuje na imunost uzorka, negativna vrijednost potencijala E_{ok} ukazuje na otapanje (koroziju), a ako krivulja u E-t dijagramu ima tendenciju rasta dolazi do spontane pasivacije uzorka.

Na slici 35 prikazana je elektrokemijska ćelija.



Slika 35. Elektrokemijska ćelija. 1 – radna elektroda (ispitni uzorak), 2 – referentna elektroda, 3 – protuelektroda i 4 – potenciostat [12]

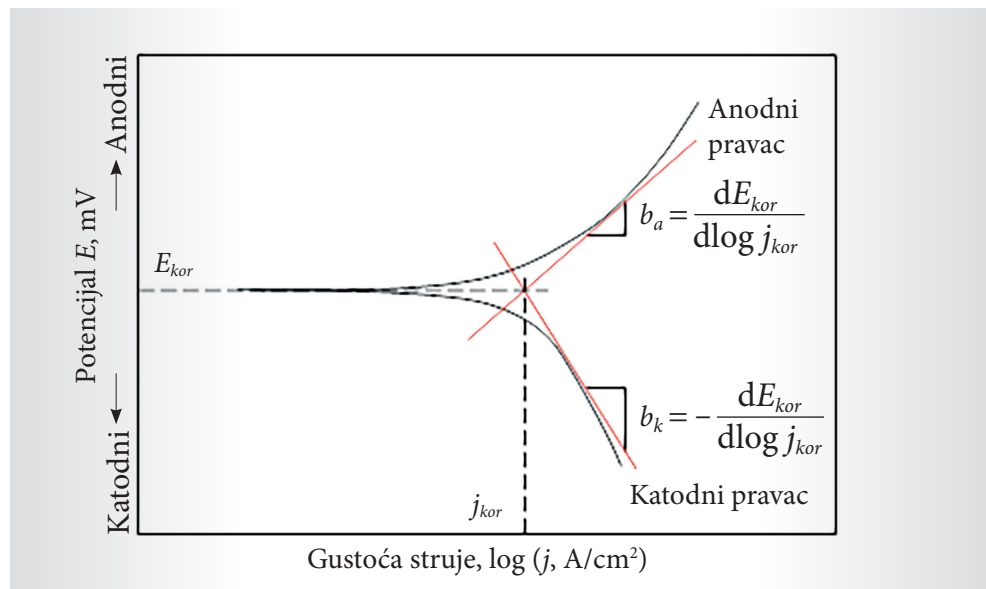
Brzina korozije uzoraka može se odrediti Tafelovom metodom ekstrapolacije.

Gustoća korozijske struje j_{kor} odražava trenutnu brzinu korozije v_{kor} u mm/god prema izrazu navedenom u ASTM normi G102-89: [3]

$$v_{kor} = 3,27 \cdot 10^{-3} \frac{j_{kor}}{\rho} E_w \quad (3)$$

gdje je j_{kor} u $\mu A/cm^2$, ρ gustoća u g/cm^3 i E_w ekvivalentna masa u g ispitnog materijala.

Na slici 36 nalazi se shematski prikaz metode Tafelove ekstrapolacije.



Slika 36. Shematski prikaz metode Tafelove ekstrapolacije [12]

5. EKOLOŠKI ASPEKTI POVRŠINSKE ZAŠTITE

Ekologija je danas posebno važna pa treba nešto reći o povezanosti površinske zaštite s ekologijom.

Prvi aspekt je sljedeći: provođenjem postupaka površinske zaštite usporava se korozija, odnosno trošenje tehničkih konstrukcijskih materijala, pa je time manje korozijskih produkata, a smanjuje se i broj curenja medija iz, na primjer, korodiranih cijevi, što je povoljno s ekološkog stajališta.

Drugi se aspekt odnosi na primjenu štetnih tvari u površinskoj zaštiti koje onečišćuju ekosustav, odnosno dovode do zagađenja, a negativno djeluju i na ljude (trovanja, ozljede i oboljenja).

Često ekološki problemi usporavaju razvoj postupaka zaštitnog prevlačenja, ali se to može izbjeći upotrebom suvremenih sredstava, opreme i tehnologije, što pak pridonosi rastu troškova, no zaštita okoliša i ljudskog zdravlja uvijek moraju biti na prvom mjestu.

Nekada je u površinskoj zaštiti jedino bilo bitno da je učinkovita te se nije pridavao značaj ekološkom aspektu kao u današnje vrijeme, kada je to postalo jako važno.

Troškovi predstavljaju treći aspekt, kako troškovi koje uzrokuje korozija (koja dovodi do štetnih posljedica za ljude i okoliš) tako i troškovi provođenja površinske zaštite, koja je nužna.

POPIS SLIKA

Slika 1. Sistematizacija materijala [11]	11
Slika 2. Metode ispitivanja materijala	12
Slika 3. Dijagram željezo – ugljik za metastabilnu kristalizaciju [11]	13
Slika 4. Dijagram „naprezanje/istezanje” za konstrukcijski čelik [6]	15
Slika 5. Burnsov dijagram [11]	17
Slika 6. Mikrostruktura čelika za poboljšavanje C45 (nagriženo) [9]	17
Slika 7. Mikrostruktura čelika za poboljšavanje 34CrNiMo6 (nagriženo) [9]	15
Slika 8. Mikrostruktura korozijski postojanog čelika X20Cr13 (nagriženo) [12]	18
Slika 9. Mikrostruktura sivog lijeva EN-GJL-200 (polirano) [9]	22
Slika 10. Mikrostruktura sivog lijeva EN-GJL-200 (nagriženo) [9]	22
Slika 11. Mikrostruktura nodularnog lijeva EN-GJS-700 (polirano) [9]	22
Slika 12. Mikrostruktura nodularnog lijeva EN-GJS-700 (nagriženo) [9]	22
Slika 13. Mikrostruktura legure aluminija AlSiMg (nagriženo) [9]	24
Slika 14. Čelik zahvaćen korozijom [9]	31
Slika 15. Pasivni film na površini nehrđajućih čelika: a) mehanizam pasivacije u kontaktu sa zrakom, b) mehaničko uklanjanje pasivnog filma i samoobnavljanje [12]	33
Slika 16. Čelik X20Cr13 [9]	34
Slika 17. Primjeri mikrostruktura korozijski postojanih čelika [12]	35
Slika 18. Karakteristična područja pojedinih skupina nehrđajućih čelika u Schaefflerovom dijagramu [12]	36
Slika 19. Od lošeg prema najboljem konstrukcijskom rješenju za kompletnu drenažu [13]	41
Slika 20. Lijevo – loše rješenje (pojava korozije zbog nakupljanja zavara na oštrim kutovima), a desno – dobro konstrukcijsko rješenje (mali džepovi e eliminiraju nakupljanje zavara i pružaju bolju drenažu) [13]	42
Slika 21. Katodna zaštita vanjskim izvorom struje i protektorom	43
Slika 22. Podjela prevlaka	44
Slika 23. Faze u zaštiti materijala prevlakama	45
Slika 24. Prikaz postupka galvanizacije	47
Slika 25. Shematski prikaz rasta polikristalnog CVD sloja	50

Slika 26. Shema uređaja za PVD postupak	51
Slika 27. Podjela konverzijskih prevlaka	52
Slika 28. Vijak zaštićen bruniranjem [9]	53
Slika 29. Eloksoiranje	54
Slika 30. Predmeti nakon običnog (gore) i crnog (dolje) eloksoiranja [9]	55
Slika 31. Sustav premaza	57
Slika 32. Obraštaj podvodnog dijela brodskog trupa [10]	59
Slika 33. Klasifikacija inhibitora	60
Slika 34. Uređaj za ultrazvučno mjerenje debljine stijenke [9]	63
Slika 35. Elektrokemijska ćelija. 1 – radna elektroda (ispitni uzorak), 2 – referentna elektroda, 3 – protuelektroda i 4 – potenciostat [12]	65
Slika 36. Shematski prikaz metode Tafelove ekstrapolacije [12]	66

POPIS TABLICA

Tablica 1. Stupnjevi otpornosti čelika na opću koroziju [5] [12]	31
Tablica 2. Primjeri korozijski postojanih čelika [12]	35
Tablica 3. Glavni utjecaji na obradivost [12]	37
Tablica 4. Svojstva nehrđajućih čelika [12]	38

POPIS FIZIKALNIH VELIČINA I MJERNIH JEDINICA

A	površina uzorka, cm^2
A_5	istežljivost, %
a_a	odsječak na ordinati anodnog Tafelovog pravca
a_k	odsječak na ordinati katodnog Tafelovog pravca
b_a	koeficijent smjera (nagib) anodnog Tafelovog pravca
b_k	koeficijent smjera (nagib) katodnog Tafelovog pravca
E	modul elastičnosti, N mm^{-2} (MPa)
E	potencijal, V
E_{kor}	korozijski potencijal, V (mV)
E_{ok}	potencijal otvorenog strujnog kruga, V (mV)
E_w	ekvivalentna masa ispitnog materijala, g
j	gustoća struje, $\mu\text{A cm}^{-2}$
j_{kor}	gustoća korozijske struje, A cm^{-2} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
R_e	granica razvlačenja, N mm^{-2} (MPa)
R_k	granica kidanja (loma), N mm^{-2} (MPa)
R_m	vlačna čvrstoća, N mm^{-2} (MPa)
$R_{p0,2}$	konvencionalna granica razvlačenja, N mm^{-2} (MPa)
t	vrijeme, s (min, dan, godina)
v_{kor}	brzina korozijske, mm/godina
Δm	gubitak mase uzorka, g
ε	deformacija, mm mm^{-1}
λ	toplinska vodljivost, $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
ρ	gustoća ispitnog materijala, g cm^{-3}
σ	naprezanje, N mm^{-2} (MPa)

POPIS OZNAKA (KRATICA)

A (γ)	austenit
BCC	prostorno centrirana kubična rešetka
BCT	prostorno centrirana tetragonska rešetka
C _g	grafit
F (α)	ferit
FCC	plošno centrirana kubična rešetka
HB	tvrdća prema Brinellu
HRC	tvrdća prema Rockwellu
HV	tvrdća prema Vickersu
K (Fe ₃ C)	željezni karbid (cementit)
L	ledeburit
M	martenzit
P	perlit
T	talina

KRATKA BIOGRAFIJA AUTORICE

TIHANA KOSTADIN



Osnovni biografski podaci i podaci o školovanju: Rođena je 14. rujna 1969. godine u Zagrebu. Doktorirala je na Tehničkom fakultetu Sveučilišta u Rijeci na temu „Utjecaj hlađenja hladnim komprimiranim zrakom na korozijsku otpornost pri obradi dijelova od nehrđajućeg čelika” (mentor: prof. dr. sc. Goran Cukor).

Zaposlenje: Profesorica je stručnog studija na Veleučilištu u Karlovcu na Strojarskom odjelu. Prvi izbor u zvanje predavača bio je 2009. godine (nastupno predavanje iz kolegija Inženjerstvo površina). Izbor u zvanje višeg predavača dobiva 2017. godine. Od 2021. godine je profesorica visoke škole (profesorica stručnog studija). Trenutno je nositeljica kolegija: Materijali I, Materijali II, Tehnički materijali, Ispitivanje materijala, Tehnologija II, Nemetalni i kompozitni materijali, Prerada polimera i Studentska praksa strojarstvo.

Radovi, skripte, projekti: Autorica je više stručnih i znanstvenih radova, uglavnom iz područja materijala i tehnologija u strojarstvu. Objavila je recenzirani nastavni materijal „Čelici i željezni ljevovi (Materijali II)”. Sudjelovala je na projektima: „Optimizacija parametara konstrukcije strojeva za produženje životnog vijeka” (zadužena za područje tretiranja površine), „Osnivanje Centra mehatronike u Karlovcu”, „INTREPID” i na projektu „StruKA i ti”.

LITERATURA

- [1] Ashby, M.F. : Materials Selection in Mechanical Design, 3th ed.; Bitterworth – Heinemann, Oxford, 2005.
- [2] ASTM G1-03: Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2011.
- [3] ASTM G102-89: Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 1999.
- [4] Esih, I. : Osnove površinske zaštite; Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2007.
- [5] Filetin, T.; Kovačiček F.; Indof J. : Svojstva i primjena materijala; Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002.
- [6] Franz, M. : Mehanička svojstva materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1998.
- [7] Gojić, M. : Površinska obradba materijala, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet Sisak, Sisak, 2010.
- [8] HRN EN ISO 8044 (Korozija i zaštita metala i legura – osnovni nazivi i definicije (Hrvatski normativni dokument).
- [9] Interna dokumentacija Veleučilišta u Karlovcu, Karlovac.
- [10] Juraga, I.; Šimunović, V.; Stojanović, I.; Alar, V. : Mehanizmi zaštite od korozije (autorizirana predavanja); Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [11] Kostadin, T. : Čelici i željezni ljevovi – Materijali II; Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2017.
- [12] Kostadin, T. : Utjecaj hlađenja hladnim komprimiranim zrakom na korozijsku otpornost pri obradi dijelova od nehrđajućeg čelika, Doktorska disertacija; Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet, Rijeka, 2019.
- [13] Kostadin, T.; Šimunić, N.; Lovrenović, I. : Influence of Corrosion of Technical Materials on the Environment; 8th International Professional and Scientific Conference Occupational Safety and Health; Zadar, 2022.
- [14] Pavić, A. : Tehnologija : obrada odvajanjem čestica; Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2013.
- [15] Pomenić, L. : Zaštita materijala (nastavni materijal); Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet, Rijeka, 2009.
- [16] Sonički, N. : Tehnički materijali; Veleučilište u Karlovcu; Karlovac, 2013.
- [17] Šterpin Valić, G. : Hlađenje vrtložnom cijevi u kombinaciji s MQL tehnikom podmazivanja pri tokarenju martenzitnog nehrđajućeg čelika, Doktorska disertacija,

Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet, Rijeka, 2020.

[18] Šterpin Valić, G.; Kostadin, T.; Cukor, G.; Fabić, M. : Sustainable Machining: MQL Technique Combined with the Vortex Tube Cooling When Turning Martensitic Stainless Steel X20Cr13, Machines, MDPI, 2023.

[19] Veerabhadrarao, M.; Patil, B.T.; Shaikh, V.A.; Sudhakar, D.S.S. : Contribution of Factors such as Machining Parameters, MQL Nozzle Orientation (Angle & Distance) and MQL Nano-Fluid Type on Surface Finish of Turned Steel Work-Pieces Using DOE Approach. Mater. Sci. Forum 2019.

[20] Vignesh Kumar, V., Raja, K., Marimuthu, P., Chandrasekaran, K. : Multi response optimization on AISI 410 and EN 19 steel in turning operation using grey relational analysis. International Journal of Mechanical Engineering and Robotics Research 3 (2), 2014.

ISBN 978-953-8213-27-4



9 789538 213274