

Istraživanje korozije u elektroenergetskom postrojenju

Veljin, Zvezdana

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Pula / Sveučilište Jurja Dobrile u Puli**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:137:402693>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-03**



Repository / Repozitorij:

[Digital Repository Juraj Dobrila University of Pula](#)



Sveučilište Jurja Dobrile u Puli
Tehnički fakultet u Puli



Zvezdana Veljin

Istraživanje korozije u elektroenergetskom postrojenju

Završni rad

Pula, rujan 2022.

Sveučilište Jurja Dobrile u Puli
Tehnički fakultet u Puli



Zvezdana Veljin

Istraživanje korozije u elektroenergetskom postrojenju

Završni rad

JMB: 0303090600, redovan student

Studijski smjer: Preddiplomski stručni studij proizvodno strojarstvo

Predmet: Materijali 2

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: 2.11 Strojlarstvo

Znanstvena grana: 2.11.3 Proizvodno strojarstvo

Mentor: doc. dr. sc. Vedrana Špada

Komentor: doc. dr. sc. Jakov Batelić, v. pred.

Pula, rujan 2022.

ZAHVALA

Beskrajno hvala mojoj mentorici doc. dr. sc. Vedrani Špadi jer je pristupačna, brzo odgovara na mailove i uvijek voljna pomoći. Hvala profesorice na izvrsnom savjetovanju, na podijeljenim iskustvima i fantastičnom mentorstvu. Hvala i zaposlenicima Istarskog veleučilišta - Università Istriana di scienze applicate, Centra za istraživanje METRIS. Hvala prof. dr. sc. Sanji Martinez na pomoći i potvrdi da rad ide u znanstveno ispravnom smjeru. Iznimno veliko hvala doc. dr. sc. Marku Kršulji na pristupačnosti i svakoj pomoći tijekom mog studiranja.

Zahvaljujem se obitelji koja je uvijek uz mene, podržava me beskrajnom ljubavlju i razumije moje studentske muke. Veliko hvala prijateljima koji mi uvijek izađu u susret i vjeruju u mene. Hvala mom dečku za svako zrnce empatije i ljubavi, te na pozitivnim razmišljanjima i riječima ohrabrenja tijekom težih perioda studiranja.



Tehnički fakultet u Puli

Ime i prezime studenta/ice Zvezdana Veljin

JMBAG 0303090600

Status: redoviti izvanredni

PRIJAVA TEME ZAVRŠNOG RADA

Mentorica doc. dr. sc. Vedrana Špada i komentor dr. sc. Jakov Batelić

Ime i prezime mentora

Proizvodno strojarstvo

Studij

Materijali 2

Kolegij

Potvrđujem da sam prihvatio/la temu završnog/diplomskog rada pod naslovom:

Istraživanje korozije u elektroenergetskom postrojenju

(na hrvatskom jeziku)

Investigation of corrosion in power plant

(na engleskom jeziku)

Datum: 30.3.2022.

doc. dr. sc. Vedrana Špada
(Ime i prezime nastavnika)



Tehnički fakultet u Puli

Materijali 2
(Predmet)

Sveučilište Jurja Dobrile u Puli
TEHNIČKI FAKULTET U PULI
ZADATAK TEME ZAVRŠNOGA RADA

Pristupnici: Zvezdani Veljin

MBS: 030309600

Studentu/ci stručnog studija Tehničkog fakulteta u Puli izdaje se zadatak za završni rad – tema završnog rada pod nazivom:

Istraživanje korozije u elektroenergetskom postrojenju

Sadržaj zadatka: Napisati osnovnu hipotezu, predmet i problem istraživanja te sukladno odabranoj hipotezi postaviti ciljeve istraživanja. Koristiti metodologiju koja je znanstvena kako bi se osigurala ponovljivost rezultata. Posložiti poglavlja koja odgovaraju postavljenim ciljevima. Donijeti zaključak u kojemu se odražavaju bitne spoznaje u radu i kritički osvrt autora.

Rad obraditi sukladno odredbama Pravilnika o završnom radu Sveučilišta u Puli.

Redovni ili izvanredni, proizvodno strojarstvo

(redovni, proizvodno strojarstvo)

Datum: 30.3.2022

Potpis nastavnika _____

Potpis nastavnika _____



IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, dolje potpisana Zvezdana Veljin, kandidatkinja za prvostupnicu proizvodnog strojarstva ovime izjavljujem da je ovaj Završni rad rezultat isključivo mogega vlastitog rada, da se temelji na mojim istraživanjima te da se oslanja na objavljenu literaturu kao što to pokazuju korištene bilješke i bibliografija. Izjavljujem da niti jedan dio Završnog rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz kojega necitiranog rada, te da ikoji dio rada krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem, također, da nijedan dio rada nije iskorišten za koji drugi rad pri bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili radnoj ustanovi.

Student

U Puli, 18. rujna 2022. godine



IZJAVA
o korištenju autorskog djela

Ja, Zvezdana Veljin dajem odobrenje Sveučilištu Jurja Dobrile u Puli, kao nositelju prava iskorištavanja, da moj završni rad pod nazivom „*Istraživanje korozije u elektrenergetskom postrojenju*“ koristi na način da gore navedeno autorsko djelo, kao cjeloviti tekst trajno objavi u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice Sveučilišta Jurja Dobrile u Puli te kopira u javnu internetsku bazu završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice (stavljanje na raspolaganje javnosti), sve u skladu s Zakonom o autorskom pravu i drugim srodnim pravima i dobrom akademskom praksom, a radi promicanja otvorenoga, slobodnoga pristupa znanstvenim informacijama.

Za korištenje autorskog djela na gore navedeni način ne potražujem naknadu.

U Puli, 18. rujna 2022.

Student

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. PROBLEM ISTRAŽIVANJA	1
1.2. HIPOTEZA RADA	1
1.3. CILJEVI RADA	1
1.4. METODE RADA	2
1.5. STRUKTURA RADA	2
2. KOROZIJA	3
2.1. POVIJEST KOROZIJE	3
2.2. UVJETI U KOJIMA NASTAJE KOROZIJA	4
2.3. IDENTIFIKACIJA KOROZIJE	4
2.4. METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE	13
3. ISPITIVANJE KOROZIJE NA UZORKU CIJEVI	14
3.1. ELEKTROENERGETSKO POSTROJENJE - TERMOELEKTRANA	14
3.2 O UZORKU	15
3.3 ISPITIVANJE KEMIJSKOG SASTAVA	16
3.4 MIKROSKOPSKA ISPITIVANJA	19
3.5 ISPITIVANJE TVRDOĆE PREMA VICKERSU	29
3.6 FT-IR ANALIZA	32
4. ANALIZA REZULTATA	35
5. ZAKLJUČAK	38
POPIS SLIKA	39
POPIS TABLICA	41
POPIS LITERATURE	42
SAŽETAK	46

1. UVOD

Prirodni proces nastanka korozije na metalima je sveprisutan i uzrokuje velike materijalne, ekonomske, a ponekad i ljudske štete. Ovim radom se istražuje do kojeg je tipa korozije došlo na jednom uzorku elektroenergetskog postrojenja, termoelektrane. Proces korozije se definira kao fizikalno-kemijski odnos metala i njegova okoliša. Korozija često nastaje usprkos svim zaštitama od iste. Međutim, pokušaj je znanstvenika istražiti na koji se način može izbjeći. Obzirom da je gotovo uvijek, kada se govori o materijalima, neizbježna smatra se važnom tematikom strojarskog područja. Uvjeti su nastanka korozije razni mediji poput vodenih otopina ili rastaljenih soli, te tekućih i plinovitih metala uz naravno prisutnost kisika.

1.1. PROBLEM ISTRAŽIVANJA

Osnovni problem istraživanja ovog rada jeste proces trošenja metalnih materijala – korozija. Detaljnijim definiranjem korozije kroz povijest i uvjetima nastanka dolazi se do podjele korozije. Kategorizacijom korozije istražuje se koja vrsta korozije je nastala na objektu istraživanja i koji su je uvjeti izazvali. U ovom radu se istražuje vrsta i uzrok korozije na jednom uzorku iz elektroenergetskog postrojenja, termoelektrane, čiji je korozijom uzrokovan lom prouzročio zastoje u postrojenju.

1.2. HIPOTEZA RADA

Korozija je izuzetno štetan uzročnik propadanja materijala u metalnim konstrukcijama. Ovim radom će se istražiti kako je moguće da u elektroenergetskom postrojenju, termoelektrani, erozijska korozija uzrokuje ubrzano trošenje materijala, puknuće cijevi i zastoje u radu.

1.3. CILJEVI RADA

Specifični su ciljevi ovog rada:

- Definirati proces korozije,
- Obrazložiti uvjete u kojima nastaje korozija,
- Kategorizirati koroziju prema više čimbenika,
- Objasniti djelovanje korozije primjerima,
- Prikazati značaj elektroenergetskih postrojenja.

Glavni je cilj ovog rada istražiti o kojoj se vrsti korozije radi na objektu koji se istražuje korištenjem znanja stečenih obrazovanjem te na osnovu korištenih metoda donijeti zaključak.

1.4. METODE RADA

U radu su korištene sljedeće glavne znanstvene metode:

- Metoda analize i sinteze korištena je tijekom upoznavanja sa literaturom za potrebu izrade ovog rada.
- Metodom klasifikacije kategorizirana je korozija.
- Metode dokazivanja i deduktivna metoda u ovom radu su upotrijebljene pri dokazivanju hipoteze prema naučenim znanjima iz literature.
- Metodom deskripcije obrazloženi su uvjeti koji izazivaju koroziju i protumačen je značaj elektroenergetskih postrojenja.
- Povijesnom metodom proučene su povijesne konstatacije o koroziji i istraživanju iste.

1.5. STRUKTURA RADA

Ovaj rad sastoji se od dva dijela, teorijskog i eksperimentalnog. U uvodu je sažeto opisan problem, predmet i objekt istraživanja, iskazana je hipoteza rada, definirani su ciljevi, navedene metode rada i prikazana je struktura rada.

U poglavlju "Korozija" prikazano je stanje istraživanja korozije kroz povijest. Navedeni su uvjeti u kojima nastaje korozija i dana je kategorizacija korozije prema tri čimbenika. Istraživačkim se dijelom dokazuje hipoteza kroz treće i četvrto poglavlje. Treće je poglavlje "Ispitivanje korozije na uzorku cijevi", a u njemu su ukratko opisana elektroenergetska postrojenja s naglaskom na termoelektre. Definiran je uzorak ispitivanja, te su objašnjene metode ispitivanja kemijskog sastava, mikroskopske strukture, ispitivanja tvrdoće i FT-IR analiza. Četvrto je poglavlje "Analiza rezultata", u kojemu se analiziraju dobiveni rezultati navedenih ispitivanja. Zaključkom se rezimira stečeno znanje tijekom pisanja ovog rada i iznosi se točnost hipoteze, te je dan kritički osvrt.

2. KOROZIJA

Riječ korozija potječe od latinske riječi “*corrodere*” čiji je prijevod nagristi. Ovaj pojam se odnosi na metalne i nemetalne materijale, no većinom kada se govori o koroziji pretpostavka je kako se radi o metalima. Definicijom norme HRN EN ISO 8044 korozija se interpretira kao “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”. [1] Drugim riječima, korozija je prirodni proces raspadanja metala kojim se raznim tvarima, bile one fizikalne, biološke, kemijske ili fizikalno-kemijske, događa razaranje konstrukcijskih materijala, tj. metala. [2]

Da bi se spriječilo trošenje metala korozijom, potrebno je primijeniti znanja iz brojnih znanstvenih grana, poput kemije, termodinamike, kinematike, ali i razumjeti mehanizme pojedinih oblika korozije. Primjerice, termodinamičkim pristupom se određuju termodinamički uvjeti i snaga kojom može nastati promjena na korodiranom metalu, a kinematičkim zakonima se opisuju stupnjevi reakcije. No, ovisno o okolišu u kojem se nalazi metal, može doći do raznih oblika korozije. [3]

2.1. POVIJEST KOROZIJE

Metalno je doba prapovijesnim ljudima donijelo napredak. Prvi su oblikovani metali bili zlato i bakar, koji su se nalazili u prirodi gotovo čisti. Taj se period metalnog doba naziva bakrenim dobom. Nadalje, brončano doba čine legure bakra i kositra, a na njega se nadovezuje željezno doba. Naime, na području je Bliskog istoka prvi put obrađeno željezo, oko 6000. godine prije Krista. U Europi je prvi put pročišćena željezna ruda na području današnje Turske, oko 1500 g.pr.Kr. Drevno oblikovanje željeza donijelo je sa sobom i pojavu korozije, no rjeđe se pojavljivala zbog velikog udjela ugljika, ali i zrak je imao nižu razinu sumpora prije industrijske revolucije. [4]

Koroziji se pažnja posvetila tek nakon otkrića da voda u okolini željeza postaje lužnata, što je zapazio Austin 1788., i hipoteze kako je korozija posljedica procesa elektrokemije, što je zaključio Thenard 1819. godine. Povijest moderne korozije započela je 1903. godine kada je Willis R. Whitney, “otac industrijskog istraživanja”, dokazao pokusom da je korozija elektrokemijski proces. Nakon toga, pažnja je koroziji posvećena brojnim istraživanjima raznih znanstvenika i udruženja. Suvremena su istraživanja detaljnija i praktičnija zbog napretka tehnologije, ali i društva. [5]

2.2. UVJETI U KOJIMA NASTAJE KOROZIJA

Najčešći okoliš metala u kojemu nastaje korozija jesu razne vodene otopine. U takvim se uvjetima pojavljuje korozija zbog ionske vodljivosti okoliša metala. Drugim riječima, korozija je rezultat elektrokemijskih reakcija izazvanih jakim faktorima okoliša. Karakteristike vodenih otopina koje utječu na razinu korozije koja nastaje u takvim uvjetima su pH vrijednost same otopine, temperatura otopine, brzina protoka otopine, oksidirajuća moć i kemijski sastav, tj. koncentracija otopine. [3, 6, 7]

Korozija u rastaljenim solima je rjeđa, ali izuzetno važna za nuklearnu industriju. Samim time, ispitivanja su korozije u rastaljenim solima skuplja i složenija jer zahtijevaju pažljivo održavanje cirkulacijske petlje i pročišćavanje soli. U uvjetima rastaljenih soli glavni faktor nastanka korozije jesu nečistoće koje se nalaze u istima. Drugim riječima, pročišćenost soli utječe na koroziju. [3]

Posebnog je značaja korozija koja nastaje u neioniziranom stanju u tekućim metalima. Prioritetnim otapanjem materijala dolazi do pojave nemetalnih nečistoća u tekućim metalima i legurama koje se otapaju te se zbog njihove pojave događa i korozija. Korozija se događa kao rezultat otapanja metala, tj. reakcijom nečistoća u rastaljenom metalu ili kao redukcija spojeva pri legiranju. [3]

U plinovitom agregatnom stanju, okolina je nevodljiva, a procesi iona mogu djelovati samo na površinski sloj metala što znači kako se i korozija može pojaviti samo na površini plinovitih metala. Plinovita korozija se najčešće pojavljuje pri visokim temperaturama u industrijskim pogonima. Naziva se i oksidacijom jer je kisik najčešći reaktant, a produkti korozije se nazivaju oksidima. Kritične su promjene oblika metala sa tankim zidom. Primjerice, deformacija se cijevi i folija događa tijekom oksidacije te se ovom reakcijom omogućava brži nastanak poroznosti u metalima. [3]

2.3. IDENTIFIKACIJA KOROZIJE

Rezultat istraživanja korozije znanstvenika i inženjera jest njezina prevencija, identifikacija, potom zaštita od iste. Naime, pojavljuje se u raznim oblicima koji se dijele u brojne skupine prema sličnosti pojave korozije. Brojne se vrste korozije istodobno javljaju te nisu jedinstvene. Riječ je o mehanizmima koji kontroliraju nastanak korozije ili njezino širenje. [8]

Korozija se kategorizira prema:

- a) mehanizmu djelovanja,
- b) izgledu korozijskog napada i
- c) specifičnosti nastanka. [8, 9]

2.3.1. Podjela korozije prema mehanizmu djelovanja

Osnovna podjela korozije je prema mehanizmu djelovanja, odnosno na kemijsku i elektrokemijsku koroziju. Kemijska korozija nastaje u okruženju nevodljivih medija, tj. neelektrolita. Naime, ovaj oblik korozije prepoznatljiv je zbog agresivnog djelovanja kemijskog elementa koji se nalazi u neelektrolitu na površinu materijala. Vrući zrak ili plin i organske tekućine, poput benzina i acetona, kemijski reagiraju sa površinom metala te ga oštećuju i metal korodira. Čimbenici koji utječu na brzinu širenja kemijske korozije su svojstva metala koji korodira i korozivnog okoliša te korozivnih produkata. Kemijska se korozija dijeli na podvrste; plinsku koroziju i koroziju tekućih neelektrolita. Prikaz je oštećenja od kemijske korozije na sjedištu ventila prikazan na slici 1. [10]

Slika 1: Oštećenje ventila uzrokovano kemijskom korozijom [11]



Elektrokemijska korozija predstavlja redukcijско-oksidijsku reakciju između metala i elektrolita. Rezultat je hrđanje osnovnog materijala te pojava oksida osnovnog materijala i soli. Rasprostranjenost elektrokemijske korozije je neupitna, jer su njoj izložene sve metalne konstrukcije koje imaju korozivno pristupačan okoliš, odnosno koje se nalaze u vlažnoj sredini. Svaki oblik korozije opisan sljedećom potpoglavljju predstavlja elektrokemijsku koroziju. [12, 13]

2.3.2. Podjela korozije prema izgledu koruzijskog napada

S obzirom na izgled koruzijskog napada postoje sljedeće vrste koruzije:

- opća koruzija,
- lokalizirana koruzija,
- delegirajuća (selektivna) koruzija i
- interkristalna koruzija. [14]

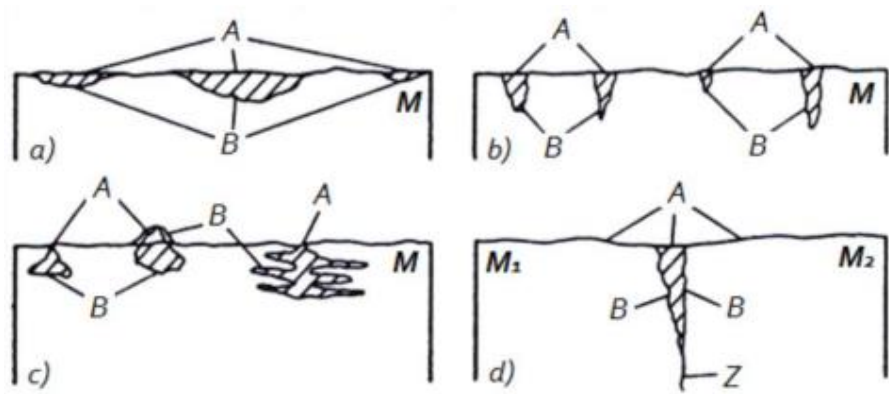
Općom koruzijom događa se ravnomjerno stanjivanje metala. Podjela se opće koruzije vrši na atmosfersku, galvansku, visokotemperaturnu i biološku, te na koruzije rastaljenih soli i tekućih metala, kao i na oksidaciju, sulfidaciju i karburizaciju. Slika 2 prikazuje opći oblik koruzije na zupčanicima. [15]

Slika 2: Opća koruzija na zupčanicima [16]



Lokalizirana se koruzija pojavljuje na mikroskopskoj razini. Dijeli se na pjegastu, jamičastu (rupičasta ili "pitting"), slojevitnu i kontaktnu koruziju. Sve su podvrste lokalizirane koruzije usko povezane i nastaju na dijelovima materijala, tj. lokalizirane su mjestimično. Posljedično tome, određena mjesta na metalu propadaju, a na drugim predjelima je materijal "zdrav". Ekonomski gledano, materijal propada zbog brzog prodiranja koruzije u njegovu unutrašnjost. Najviše je rasprostranjena pjegasta lokalizirana koruzija i djeluje u dubinu materijala. Shematski je prikaz lokaliziranih tipova koruzije prikazan na slici 3. [17]

Slika 3: Sheme tipova lokalne korozije: a) pjegasta, b) rupičasta, c) potpovršinska i d) kontaktna [12]



Rupičasta korozija elektrokemijski razara metal. Ovu je vrstu lokalizirane korozije teško otkriti prije pojave rupa. Slojevita lokalizirana korozija događa se ispod površine materijala, u samom središtu rupičaste korozije. Prepoznatljiva je prema mjehurima koji izbijaju na površinu metala proizvedenih slojevitim korozivskim produktima. [18] Primjer noža na slici 4 pokazuje oštećenje pjegastom korozijom.

Slika 4: Pjegasta korozija oštrice noža [19]



Dvije su vrste kontaktne lokalizirane korozije, galvanska i procijepna. Galvanska je korozija proces spajanja dvaju materijala koji formiraju galvanski članak. Samim tim, galvanska se korozija naziva i bimetalnom. Ovisna je o elektropotencijalu svakog od tih dvaju metala. Plemenitiji metal predstavlja katodu i on ne korodira. Primjerice, u spoju nikla i čelika, čelik će korodirati. [20] Procijepna je korozija (slika 5) kontaktna korozivna pojava uzrokovana razlikama u pH vrijednosti elektrolita, ili pak

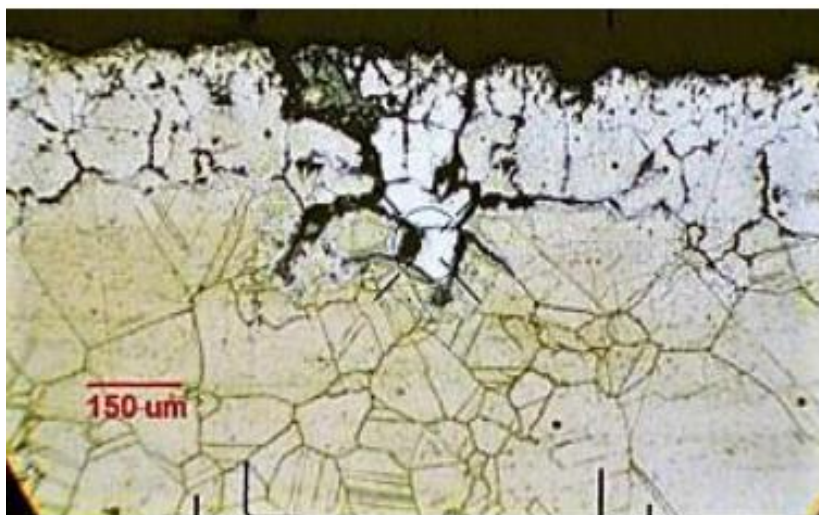
koncentracijama kisika ili klorida. Njome nastaje procijep i vrlo je slična rupičastoj koroziji. [21]

Slika 5: Procijepna korozija konstrukcije mosta [11]



Korozija nastala pod utjecajem različitih zrna dokaz je da i metal ili legura ima utjecaj na pojavu korozije. Dvije su vrste korozije potpomognute kemijskim sastavom, interkristalna i selektivna korozija. [3] Interkristalna korozija predstavlja oblik korozije lokaliziran na granicama zrna. Drugim riječima, brže se događa korozija na granicama zrna nego u njihovoj unutrašnjosti, a nastaje zbog razlike u sastavu unutrašnjosti zrna i njihove granice. [22] Primjerice, kod nehrđajućeg čelika, koncentracija korozije ovisi najviše o raspodjeli ugljika i temperaturi. No, interkristalna se korozija izbjegava dodavanjem raznih elemenata poput titanija, molibdena ili nikla. [23] Na slici 6 prikazana je mikrostruktura materijala s interkristalnom korozijom.

Slika 6: Mikrostruktura materijala s interkristalnom korozijom [11]



Selektivnom korozijom elementi legure se razdvajaju. Dvije su teorije zašto dolazi do korozije u ovom slučaju. Prva, jedan se element legure prilikom topljenja taloži na površini. Druga, selektivnim razaranjem jednog metala, dolazi do poroznog ostatka plemenitijeg metala. No, u oba slučaja dolazi do gubitka čvrstoće, tvrdoće i elastičnosti metala zahvaćenog korozijom. [24] Primjerice, decinkacija mjedi dovodi do puknuća (slika 7).

Slika 7: Decinkacijom mjedi uzrokovano je puknuće ventila [19]



2.3.3. Podjela korozije prema specifičnosti nastanka

Mehanički potpomognuta korozija je korozija uzrokovana mehaničkim elementima poput brzine, abrazije ili hidrodinamike medija. To su oblici korozije koji sadrže mehanizam trošenja ili zamora materijala i mehanizam korozije. Postoji nekoliko vrsta korozije uzrokovane mehaničkim elementom poput struganja, zamora, erozije i kavitacije. [3, 25]

Korozija uzrokovana trenjem je proces nastao kombiniranim djelovanjem trošenja materijala i korozije, a događa se kada su dvije površine u kontaktu. Drugim riječima, trenjem uzrokovana korozija nastaje struganjem dvaju dodirnih površina. Ovaj se oblik korozijskog procesa može ublažiti smanjenjem trenja, tj. podmazivanjem. [26] Primjerice, trenjem izazvana korozija pojavljuje se na automobilskim kočnicama (slika 8).

Slika 8: Tarna korozija automobilske kočnice [27]



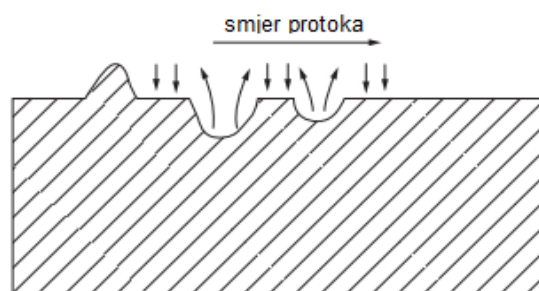
Zamor struganjem najčešće se pojavljuje kod plinskih turbina zbog vibracija visokih frekvencija i niskih amplituda, te ubrzava pojavu pukotine i njezino širenje. Korozijski zamor uzrokovan je korozijom u okolišu i cikličkim naprezanjem metala. Jednako su mu podloženi metali i legure, a ovisi o interakciji okoliša, opterećenja i metalurškim faktorima. Dakle, zamorna korozija nastaje iz umora materijala i dinamičkog naprezanja materijala. Osovina na slici 9 oštećena je korozijskim zamorom. [3, 28]

Slika 9: Korozijski zamor na dijelu osovine [11]



Erozijska korozija uzrokovana je skupnim djelovanjem erozije i korozije zbog protoka fluida. Turbulencije fluida izazivaju oštećenje na površini metala. Drugim riječima, metal se ljušti na dijelovima gdje je erozija jača. Najčešće se pojavljuje u cijevima radi protoka fluida. Intenzitet je erozijske korozije ovisan o brzini protoka fluida. Erozijska korozija ubrzava se ako se u fluidu nalaze krute čestice (poput taloga) ili mjehurići plina. Posljedice su erozijske korozije jame, pukotine ili valovita površina korodiranog metala (udubljenja i brazde). Osjetljivost na koroziju najviše pokazuju niskolegirani čelici zbog svoje karakteristike konvencionalne pasivnosti. Na temelju izgleda nije moguće dokazati radi li se o općoj koroziji ili erozijskoj. Smjer je protoka lokalizirane korozije suprotan nepravilnostima na materijalu kao što je prikazano na slici 10. [21, 29, 30]

Slika 10: Smjer protoka lokalizirane korozije [31]



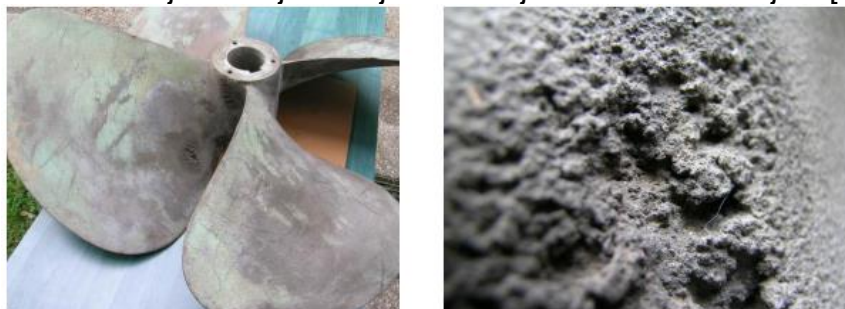
Udarna korozija (impingement corrosion) specifična je pojava erozijske korozije kojom kapljice agresivna fluida, primjerice kapljice vodene pare, preusmjeravaju strujanje fluida. Posljedica preusmjeravanja gibanja fluida jeste lokalno jaka erozijsko-rupičasta korozija. Takav oblik korozije trajno oštećuje materijal ostavljajući tragove kopita i rupe, te uzrokuje umor materijala. Nastanak otiska ovisan je o vrsti i brzini fluida, te o materijalu same konstrukcije i njegovoj tehničkoj obradi. Kod cijevi niskolegiranog čelika događa se lokalizirana erozijska korozija. Primjerice, cijevi parnog kotla korodiraju zbog strujanja plina unutar cijevi, i letenja pepela u okolini cijevi, a baš u tom slučaju niskolegirane čelične cijevi pucaju djelovanjem impingementa. Također, cijevi za transport nafte mogu puknuti zbog posljedice erozijske korozije (slika 11). [21, 32]

Slika 11: Posljedica erozijske korozije je pucanje cijevi za transport nafte [33]



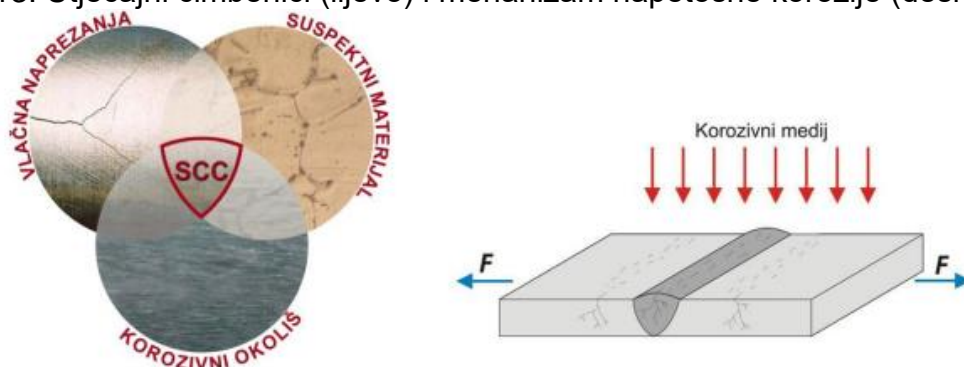
Kavitacijska korozija oblik je erozijske korozije koji nastaje mehaničko-elektrokemijskim djelovanjem. Mehaničku fazu čine nastanak mjehurića plina i njihovog pucanja u blizini metalne površine, te elektrokemijska korozija na predjelima gdje su mjehurići bili u kontaktu sa metalom. Kavitacija je posljedica razlike tlaka. Često se pojavljuje na propelerima brodova i lopaticama turbina. Primjer je kavitacijskog oštećenja brodski vijak prikazan na slici 12. [3, 21]

Slika 12: Posljedice djelovanja kavitacije na brodskom vijku. [21]



Pukotine izazvane okolišem nastaju u raznim uvjetima koje mogu uzrokovati sporo pucanje i širenje korozije ili katastrofalni lom. Naime, okoliš na materijal može djelovati naprezanjem, vodikom i krtošću tekućeg ili čvrstog metala. Primjer je korozije uzrokovane okolišem napetosna korozija. Napetosna ili SCC¹ korozija predstavlja oblik korozije koji nastaje prisustvom vlačnog naprezanja u korozivnom okolišu osjetljivog materijala. Posljedica su napetosne korozije visoki troškovi jer ju je nemoguće predvidjeti. Naime, karakteristična je pojava pukotina na materijalu uzrokovana vlačnim naprezanjem. Često je uzrokovana vodikovom kugom. Napetosna je korozija češća kod legura, nego kod čistih metala. Utjecajni su čimbenici napetosne korozije prikazane na slici 13 lijevo, a desno na istoj slici prikazan je mehanizam napetosne korozije. [3, 24, 34]

Slika 13: Utjecajni čimbenici (lijevo) i mehanizam napetosne korozije (desno) [21]



Brojne su druge vrste korozije prema specifičnosti nastanka poput biokorozije i mikrobiološke korozije, te korozije izazvane lutajućim strujama. Biokorozija je biološki uzrokovan oblik korozije koji se često događa na brodovima. Uzrokuju je obraštaji na brodovima koji za posljedicu imaju ispuštanje organskih kiselina i ubrzanje korozije. Mikrobiološki izazvana korozija česta je pojava u vodeno hlađenim sustavima. Uzrokuju je anaerobne bakterije koje se hrane uljem ili benzinom. Česta je pojava u tlu. Istosmjerne lutajuće struje uzrokuju koroziju podzemnih objekata, cjevovoda i spremnika nezaštićenih katodama. [14, 35, 36]

¹ eng. Stress Corrosion Cracking - Korozijsko pucanje naprezanjem

2.4. METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE

Ekonomski gledano, štete uzrokovane korozijom su značajne. Materijal se može zaštititi na razne načine. Neke od metoda zaštite od korozije, njenog usporavanja ili prevencije su:

- zaštita premazima i prevlakama,
- elektrokemijska zaštita,
- kontrola okoliša,
- oblikovanje i konstrukcijske mjere, te
- odabir konstrukcijskih materijala. [9, 37]

Zaštitom se metala od korozije prevlakama i premazima postiže izolacija koja štiti materijal od korozije. Mogu biti organskog (metalne prevlake) ili neorganskog (metalne i nemetalne prevlake) podrijetla. Elektrokemijski se oblik zaštite od korozije postiže u pasivnom ili imunom stanju. Najčešće se koristi katodni elektrokemijski oblik zaštite metala od korozije, kojim se snižava elektrodni potencijal metala u negativnom smjeru. Kontrola okoliša predstavlja oblik zaštite od korozije promjenom medija, izbjegavanjem naprezanja, implementacijom inhibitora te smanjenjem koncentracije, tlaka ili brzine gibanja. Konstruiranjem se materijala prilikom projektiranja može izbjeći korozija tako da se promotri okoliš u kojem će se nalaziti konstrukcija. Materijali kojima se metal štiti od korozije su Cr, Ni, Al i Ti tako da legure koje u sebi sadrže ove elemente manje korodiraju. [37, 38]

3. ISPITIVANJE KOROZIJE NA UZORKU CIJEVI

3.1. ELEKTROENERGETSKO POSTROJENJE - TERMOELEKTRANA

Elektroenergetsko postrojenje predstavlja kompleksni tehničko-tehnološki sustav. Svrha je svake elektrane proizvodnja električne energije, njezin prijenos i distribucija, te njezina potrošnja na nekom području. Složenost ovog sustava je proizvodnja električne energije, energije koju nije moguće skladištiti. Razinu proizvodnje definiraju potrošači. Drugim riječima, potrošnja ovisi o dobu dana, tjedna i godine. Primjerice, električna se energija troši u većim količinama u popodnevnim i večernjim satima, a ovisi i o klimatskim uvjetima (potrošnja energije za hlađenje ili grijanje). Prijenosom i distribucijom električne energije upravlja se na državnoj i međunarodnoj razini. [39]

Sastavnice su svakog elektroenergetskog postrojenja transformatorske stanice te vodovi za prijenos i distribuciju električne energije. Temeljni zadatak elektrana izvršava jedan ili više generatora. Naime, gibanje generatora uzrokovano je dobivenom izvornom energijom. Elektrane se dijele prema primarnom izvoru energije na termoelektrane, nuklearne elektrane, geotermalne elektrane, hidroelektrane, vjetrane elektrane i solarne elektrane. Za potrebu je ovog rada važno objasniti prikaz termoelektrane. Naime, iz termoelektrane je dobiven uzorak na kojem treba utvrditi vrstu korozije koja je dovela do loma komada i zastoja u radu postrojenja. [39, 40]

Termoelektrane su elektroenergetska postrojenja u kojima se električna energija dobiva iz toplinske energije nastale sagorijevanjem fosilnih goriva. Najčešće se koristi ugljen. Prokuhava se voda i priprema pregrijanu paru kojom se pokreće turbina. Funkcioniranje termoelektrane moguće je samo ako postoje dva spremnika topline s dovoljnom temperaturnom razlikom. S obzirom na složenost sustava postoje brojni elementi i konstrukcije, posebice od metala, kao i brojni mediji te je korozija jedan problem čijoj prevenciji, analizama i metodama zaštite treba sustavno pristupiti. Dijelovi na kojima korozijski procesi prouzroče lom postaju slabe točke sustava koje uzrokuju zastoje i velike materijalne štete. Posebno su koroziji podložni kotlovi, cjevovodi i rashladni sustavi. [41]

3.2 O UZORKU

Iz termoelektrane je preuzeta legirana čelična cijev od materijala 15Mo3² s pukotinom uzrokovanom korozijom (slika 14). Ova cijev bila je dio sustava za grijanje međupregrijača radne temperature 530 °C i radnog tlaka od 45 bara. Kroz unutrašnjost je cijevi prolazila vodena para koja se pregrijava u visokotlačnom sustavu na 535 °C. Termoelektrana Plomin u svom radu koristi kameni ugljen kao energent, a plinsko ulje samo pri startu. Dnevno se u TE Plomin potroši oko 1800 tona ugljena. Pepeo je letio u okolici cijevi, te se pojavila se korozija i uzrokovala puknuće cijevi i zastoj u radu, a svrha je ovog rada istražiti o kojoj se vrsti korozije radi.

Slika 14: Cijev s pukotinom iz TE Plomin



Od cijevi su, uz pomoć LECO stroja za precizno rezanje, odrezana tri uzorka za potrebe istraživanja prema oznakama na slici 15. Prvi će uzorak poslužiti za ispitivanje kemijskog sastava na optičkom emisijskom spektrometru. Na drugom će se uzorku promatrati mikrostruktura te će se mjeriti tvrdoća prema Vickersu. Treći će uzorak biti promatran na mikroskopu, ispitat će se i kemijski sastav pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa i nakon toga će se raditi FT-IR analiza na njemu.

Slika 15: Plan uzorkovanja za ispitivanje u laboratoriju



² Čelične se cijevi materijala 15Mo3 primjenjuju za grijanje površinskih cijevi, ekonomizatora, pregrijača i grijača visokotlačnog kotla, čiji je radni tlak iznad 9,8 MPa i radna temperatura između 450°C i 650 °C.

3.3 ISPITIVANJE KEMIJSKOG SASTAVA

Kemijski je sastav cijevi ispitan na uzorku 1 (slika 16) pomoću optičkog emisijskog spektrometra LECO GDS 500A³. No, kako bi se mogla izvršiti kemijska analiza, uzorak 1 najprije je isprešan na univerzalnoj statičkoj kidalici MESSPHYSIK BETA 250 (slika 17), a zatim izbrušen na uređaju za brušenje i poliranje STRUERS LABOPOL (slika 18).

Slika 16: Uzorak 1



Slika 17: Univerzalna statička kidalica MESSPHYSIK BETA 250



³ eng. Glow Discharge Source – metode pobude uzorka tinjajućim izbojem

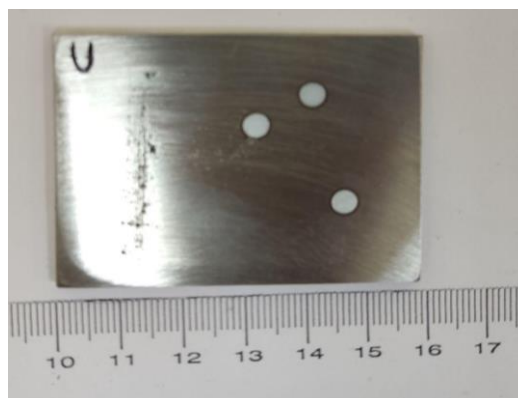
Slika 18: Uređaj za brušenje i poliranje STRUERS LABOPOL



Kemijski sastav materijala od kojeg je izrađena cijev ispitan je pomoću optičkog emisijskog spektrometra. Postupak se provodi u inertnoj atmosferi argona koristeći metodu pobude uzorka tinjajućim izbojem. Naime, tinjajući izboj pobuđuje uzorak pri određenom naponu, jakosti struje i tlaku. [42]

Optički emisijski spektrometar potrebno je najprije zagrijati pomoću uzorka sličnog materijala. Slijedi kalibracija certificiranim referentnim materijalima. Zadnji je stupanj pripreme GDS optičkog emisijskog spektrometra, ispitivanje sastava etanola za kontrolu točnosti instrumenta. Analiza uzorka provodi se pri naponu 1002 V, jakosti struje 35 mA i tlaku 3,97 Torr. Izvršena su tri mjerenja uzorka 1 s cijevi iz TE Plomin čije su srednje vrijednosti kemijskog sastava prikazane u tablici 1. Nakon mjerenja kemijskog sastava na unutarnjoj strani uzorka 1, vidljivi su otisci mjerenja (slika 18).

Slika 19: Otisci GDS ispitivanja



Tablica 1: Kemijski sastav materijala cijevi

Kemijski element	Maseni udio/%	Standardna devijacija/%
C	0,176	11,93
Mn	0,688	0,46
Si	0,220	0,80
P	0,0075	14,41
S	0,0020	37,50
Mo	0,294	1,68
Ni	0,170	1,08
Cr3	0,147	0,70
V	0,00	0,00
Wo	0,00	0,00
Cu	0,0232	3,74
Al	0,0113	0,60
Ti	0,00	0,00
Co3	0,00	0,00
Nb	0,00	0,00
Pb	0,0001	109,45
Sn3	0,00	0,00
As	0,0032	14,79
Sb	0,0003	86,99
Zr	0,00	0,00
B	0,00	0,00
Fe%	98,24	0,02

Svrha GDS metode je kontrola kemijskog sastava metalnim materijalima i usporedba s certifikatom.

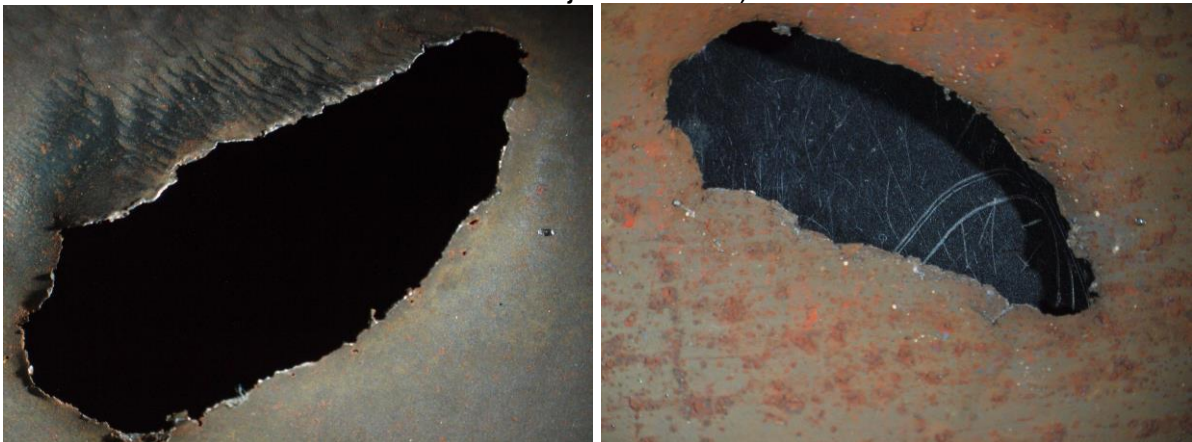
3.4 MIKROSKOPSKA ISPITIVANJA

Uzorak 3 (slika 20) prikazuje dio cijevi s pukotinom uzrokovanom korozijom. Tragovi trošenja s uzorka 3 snimljeni su na optičkom stereomikroskopu SZX10 OLYMPUS. Na području su oko pukotine (slika 21) vidljivi tragovi korozije, u unutarnjoj strani cijevi, kao i oštećenja koje je samo puknuće izazvalo te tragovi trošenja na vanjskoj strani cijevi.

Slika 20: Uzorak 3

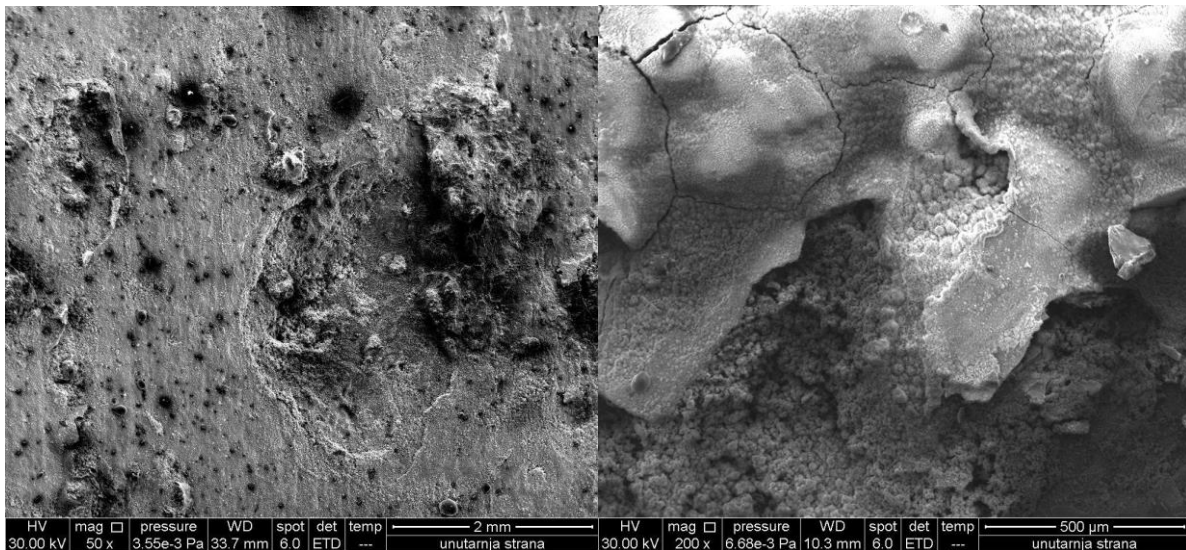


Slika 21: Područje oko pukotine na uzorku 3 (vanjska strana cijevi – lijevo, unutarnja strana cijevi – desno)



Uzorak 3 je piljen na sitnije komade uz pomoć LECO stroja za precizno rezanje kako bi se mogle odraditi SEM⁴ i EDS⁵ analize, ali prije toga, s njega su ostrugani uzorci za FT-IR analizu. Elektronska je mikroskopija odrađena pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa QUANTA 250 FEG tvrtke FEI, a energijsko-disperzijska spektroskopija (EDS) korištenjem OXFORD FENTA FET detektora. Snimanje se SEM slika vodljivih čvrstih uzoraka (slika 22 i slika 23) obavlja uz visok vakuumu uporabom detektora sekundarnih elektrona koji uz parametre zahtijevane uvjetima daju najbolji prikaz morfologije površine uzorka. OXFORD PentaFET je detektor u području rendgenskih zraka za EDS analizu pomoću kojeg se mapira mikroanaliza pojedinih faza i tako da jedna boja prikazuje jedan kemijski element koji se nalazi na površini uzorka. Na taj se način dobiva kvalitativni i kvantitativni kemijski sastav promatranog uzorka. [42]

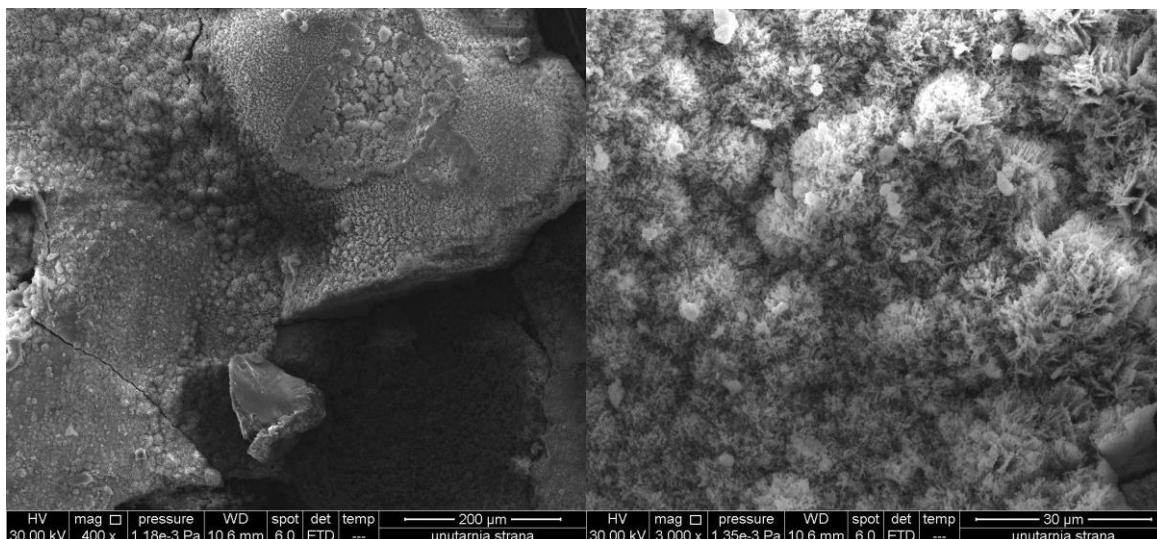
Slika 22: SEM mikrosnimci unutarnje strane cijevi uvećani 50X (lijevo) i 200X (desno)



⁴ engl. Scanning Electron Microscope – skenirajući elektronski mikroskop

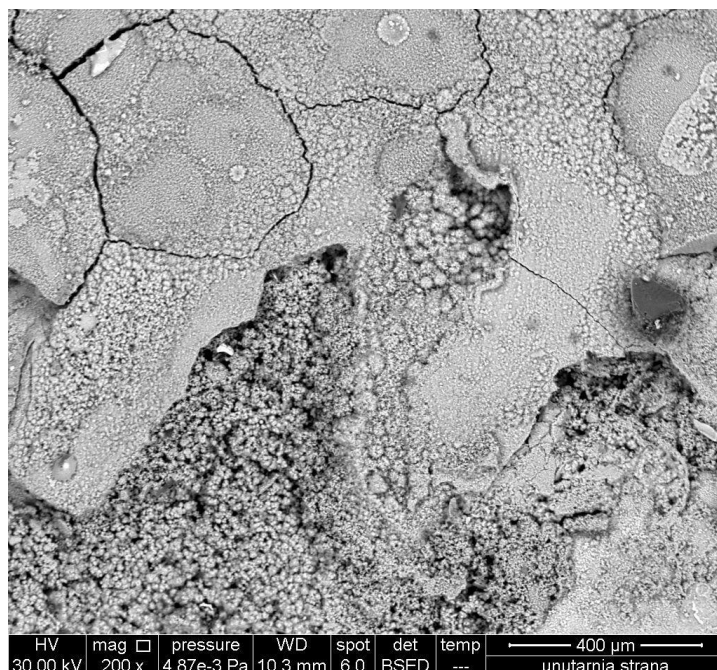
⁵ engl. Electron Dispersive Spectroscopy – energijsko-disperzijska spektroskopija

Slika 23: SEM mikrosnimci unutarnje strane cijevi uvećani 400X (lijevo)

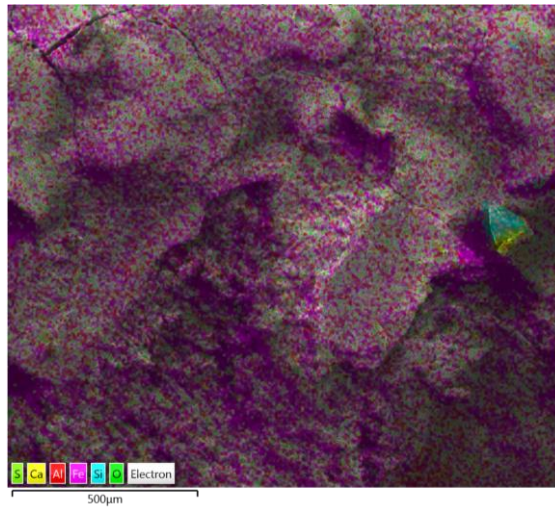


Obojenim se mapama dobivenih EDS analizom prikazuje raspored kemijskih elemenata na površini uzorka. Na području je sa slike 24 izvršena EDS analiza kemijskog sastava te su rezultati prikazani zbirnim i parcijalnim obojenim mapama na slikama 25 i 26. Naime, to je područje unutarnje strane cijevi na uzorku 3 gdje se nalazi crvena naslaga korozije. Analiziran je kemijski sastav cijevi područja prikazanog na slici 27, čiji su rezultati prikazani obojenim mapama na slikama 28 i 29.

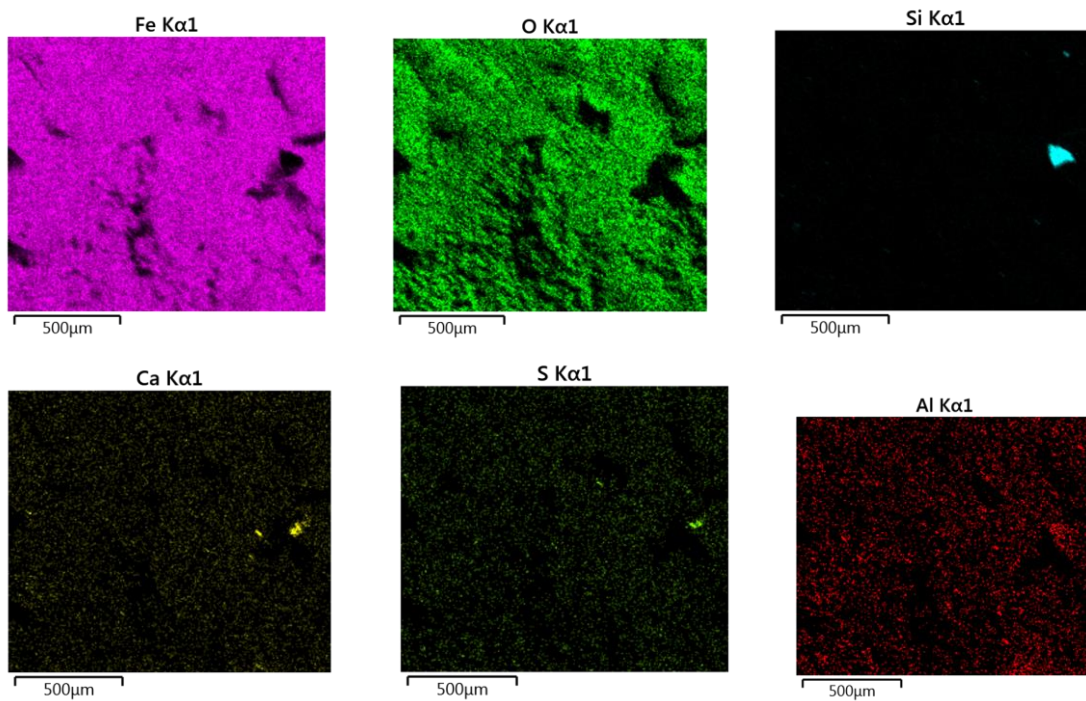
Slika 24: BSED mikrosnimak unutarnje strane cijevi uvećan 200X



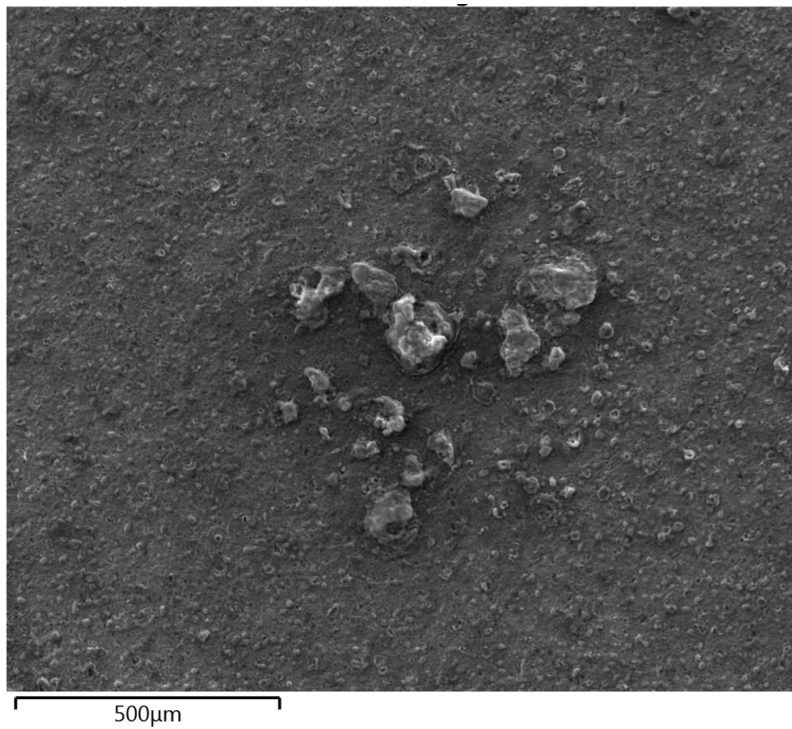
Slika 25: Zbirna obojena mapa područja sa slike 24



Slika 26: Parcijalne obojene mape područja sa slike 24



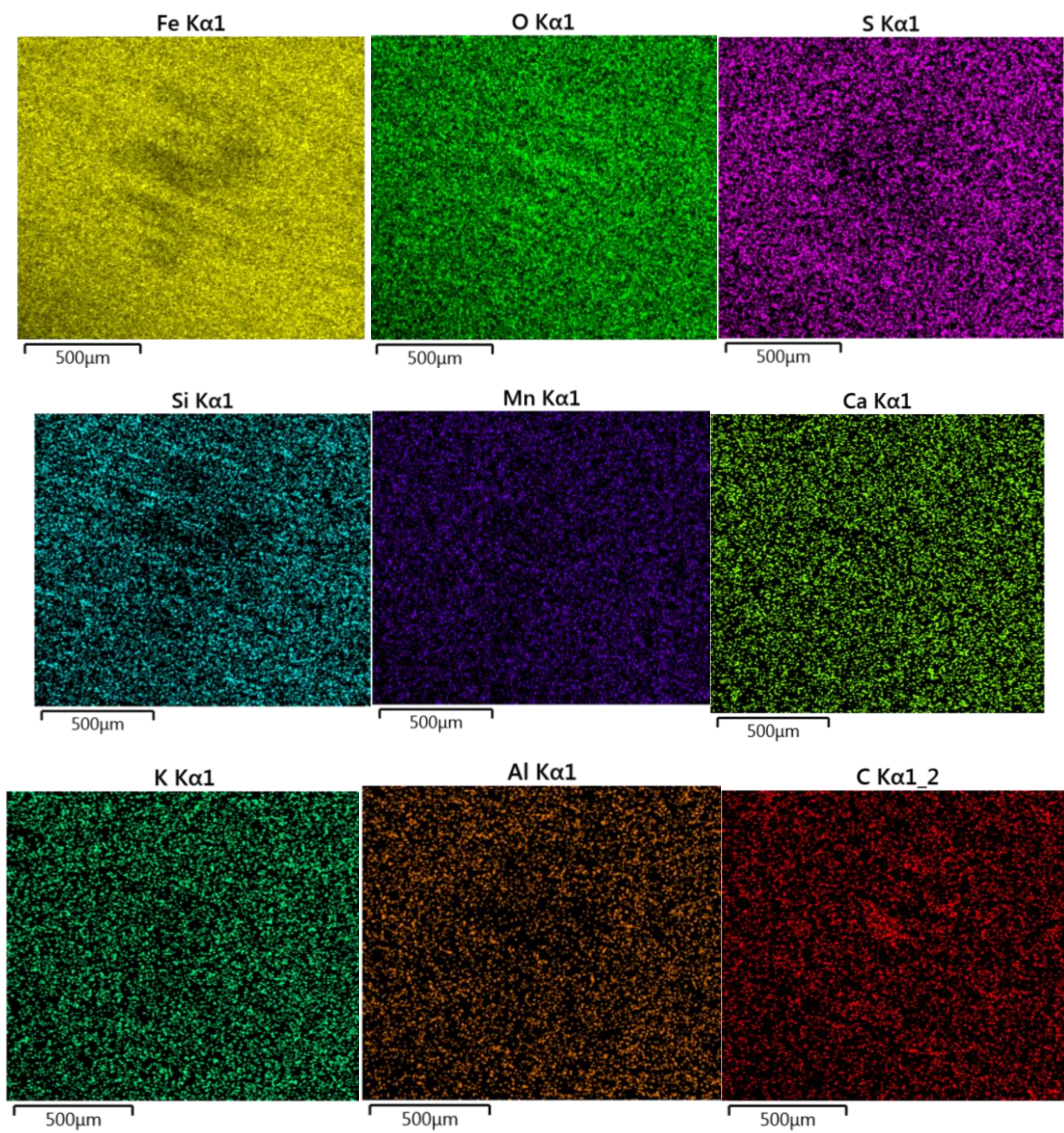
Slika 27: SEM mikrosnimak cijevi



Slika 28: Zbirna obojena mapa područja sa slike 27

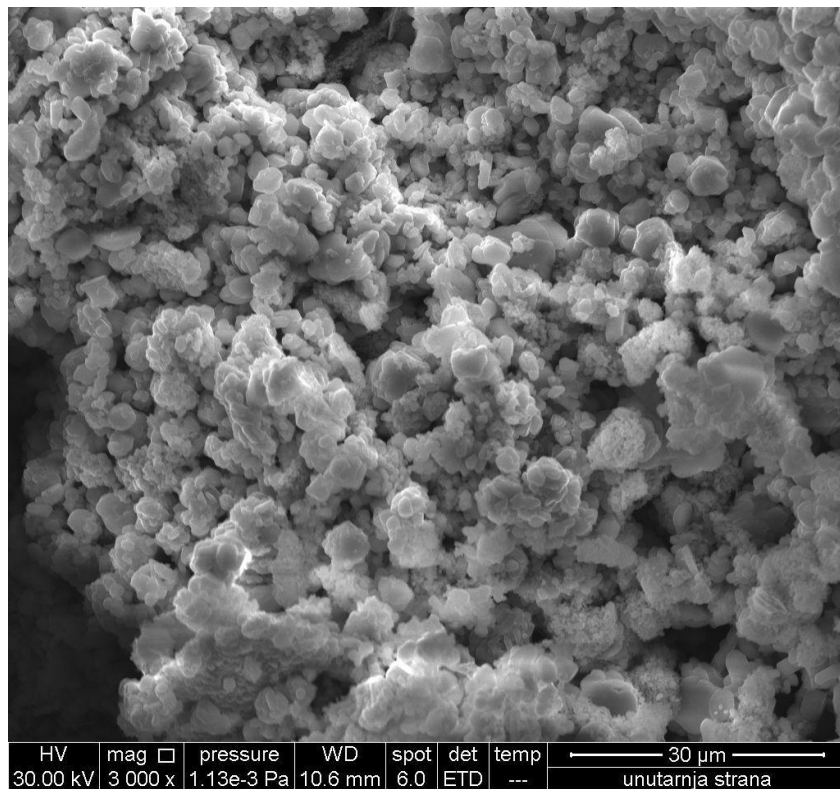


Slika 29: Parcijalne obojene mape područja prikazanog na slici 27



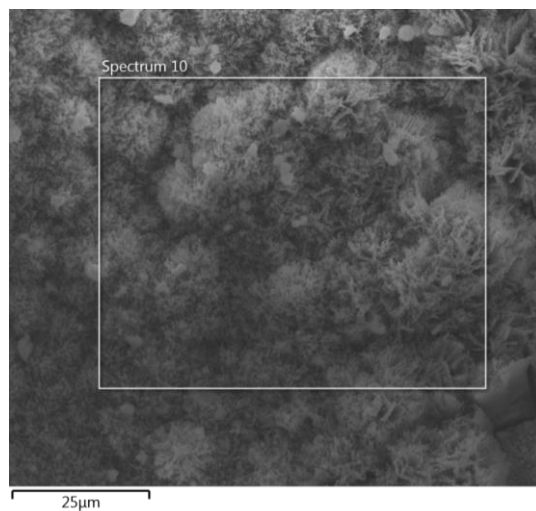
Slika 30 prikazuje SEM mikrosnimak unutarnje strane cijevi uvećan 3000X.

Slika 30: Unutarnja strana cijevi uvećana 3000X



Kemijski sastav površine uzorka prikazane na slici 31 ispitano je kvantitativno. Naime, to je područje koje se nalazi na unutarnjoj strani cijevi gdje je vidljiva naslaga korozije. Moguće je iščitati i maseni udio svakog elementa, kao i njegovu standardnu devijaciju (tablica 2).

Slika 31: Područje kemijske analize unutarnje strane cijevi EDS-om

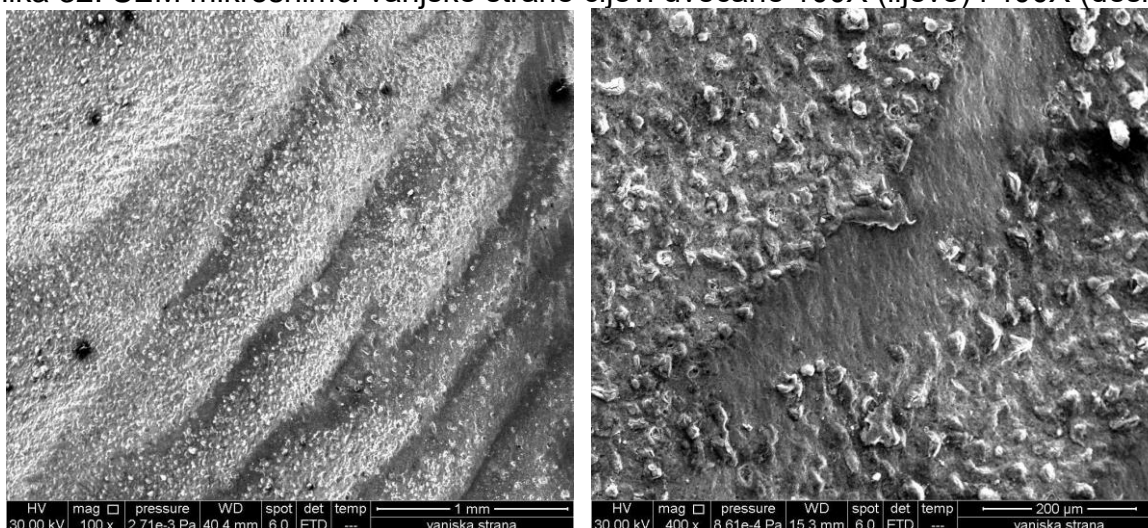


Tablica 2: Kemijski sastav naslage korozije unutarnje strane cijevi

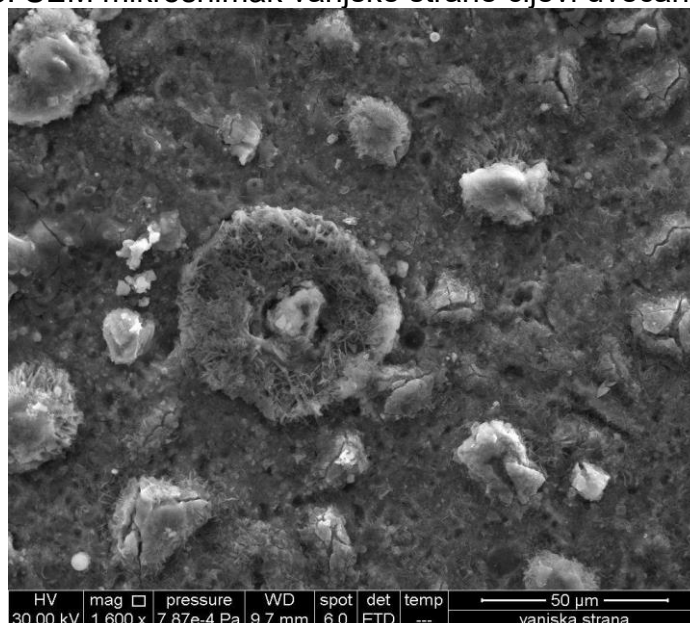
Kemijski element	Maseni udio (%)	Standardna devijacija (%)
Fe	70,45	0,39
O	27,11	0,38
Cu	2,06	0,13
Si	0,37	0,08

Mikrosnimci vanjske strane cijevi uzorka 3 dobivene SEM-om prikazani su na slikama 32 i 33.

Slika 32: SEM mikrosnimci vanjske strane cijevi uvećane 100X (lijevo) i 400X (desno)

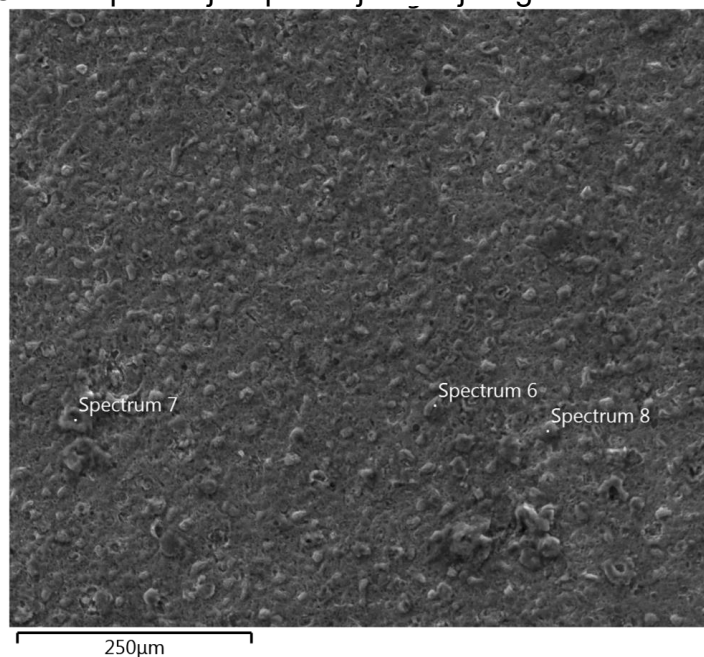


Slika 33: SEM mikrosnimak vanjske strane cijevi uvećane 1 600X



Kemijski sastav vanjske strane cijevi je ispitan EDS analizom u tri područja od interesa označenih na slici 34. Tablica 3 prikazuje rezultate spektra 6, spektra 7 i spektra 8.

Slika 34: Oznake područja ispitivanja kemijskog sastava EDS analizom



Tablica 3: Kemijski sastav područja označenih na slici 34

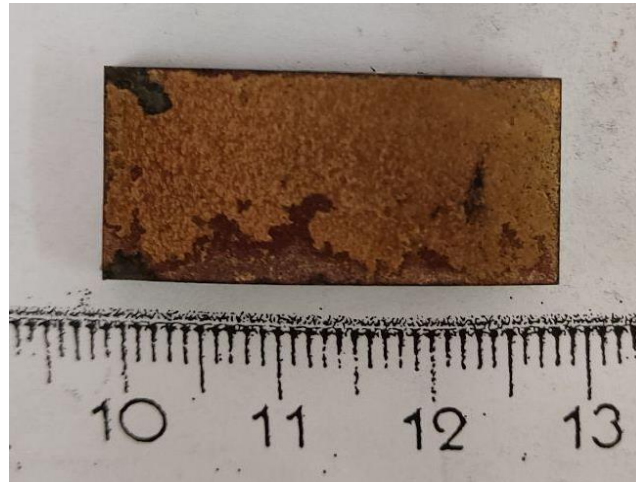
Kemijski element	Spektar 6		Spektar 7		Spektar 8	
	W/% ⁶	RSD/% ⁷	W/%	RSD/%	W/%	RSD/%
O	24,80	0,61	31,84	0,31	20,93	0,44
Si	0,61	0,14	1,14	0,08	2,18	0,13
S	1,09	0,13	0,78	0,06	1,19	0,09
Ca	0,25	0,08	0,21	0,04	0,30	0,06
Fe	73,25	0,61	64,72	0,31	73,82	0,45
Al	0	0	1,16	0,09	0,81	0,12
K	0	0	0,14	0,04	0,22	0,06
Mn	0	0	0	0	0,56	0,10

⁶ maseni udio izražen u %

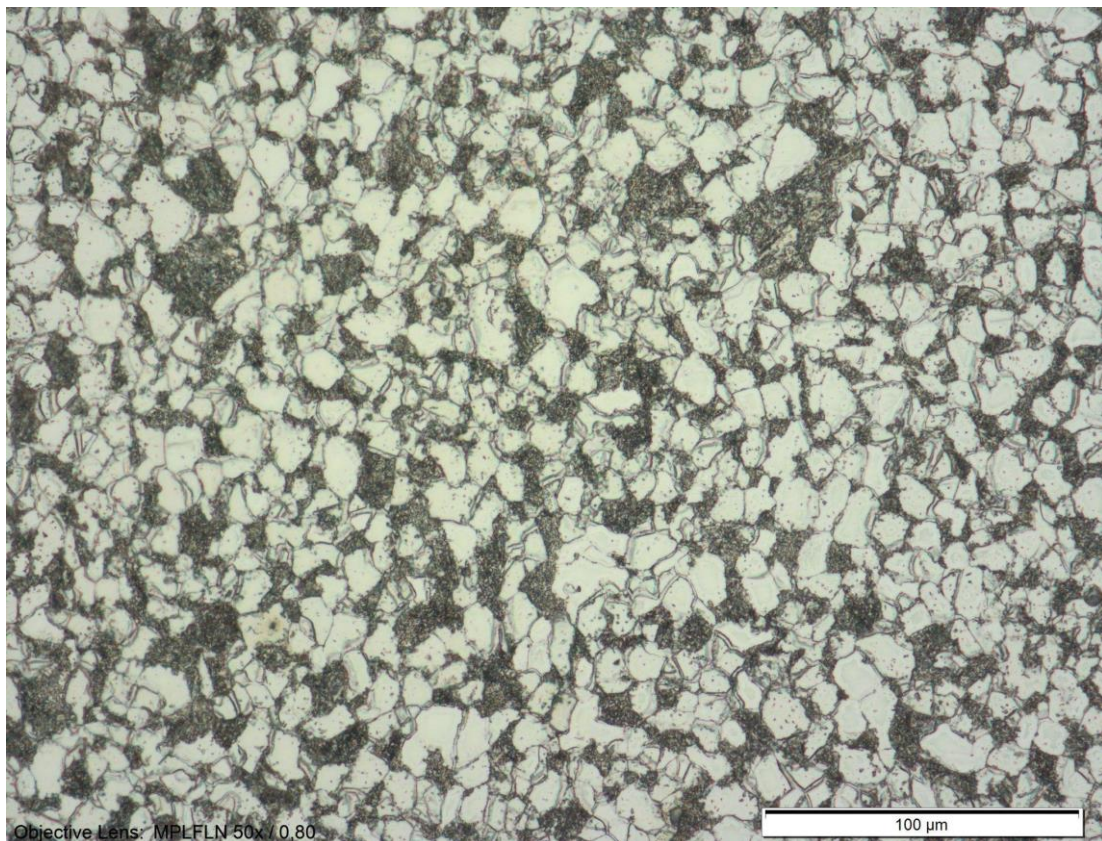
⁷ standardna devijacija izražena u %

Na uzorku 2 (slika 35) izvršen pregled mikrostrukturne građe. Nakon kalupljenja uzorak 2 je natapan u otopini Nitalu (5 mL etanola i 0,15 mL nitritne kiseline) s ciljem nagrizanja 45 sekundi. Metalografske slike su snimljene optičkim metalografskim mikroskopom BX51 OLYMPUS (slika 36 i slika 37).

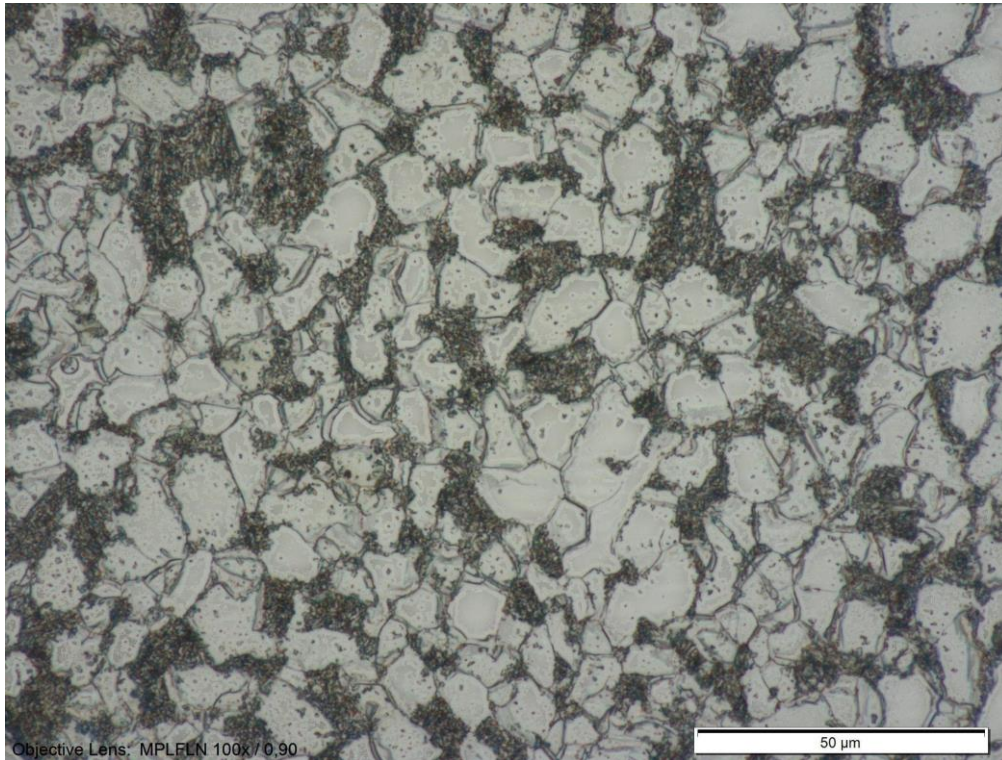
Slika 35: Uzorak 2



Slika 36: Metalografska slika vanjske strane uzorka 2 pri uvećanju 500X



Slika 37: Metalografska slika vanjske strane uzorka 2 pri uvećanju 1000X



3.5 ISPITIVANJE TVRDOĆE PREMA VICKERSU

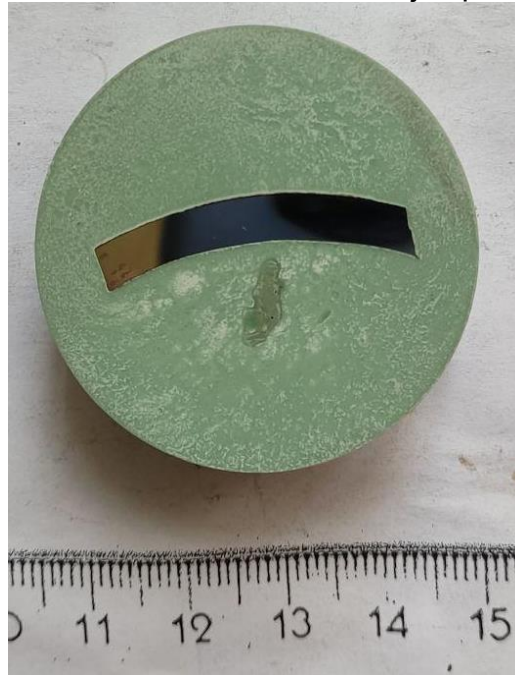
Na uzorku 2 ispitana je tvrdoća cijevi. Smola je pripravljena prema uputama proizvođača: 12 g tekućine 1 je pomiješano s 21 g praška DuroCit dok se smjesa nije homogenizirala, a zatim je dodana 5,625 g tekućine 2. Uzorak je stavljen u kalup promjera 40 mm. Nakon 24 sata poliesterska se smola osušila i uzorak je izvađen iz kalupa (slika 38).

Slika 38: Uzorak 2 u kalupu od poliesterske smole



Poliranje je uzorka obavljeno pomoću STRUERS LABO POL uređaja za brušenje i poliranje i dozera LABO DOSER-a u tri koraka. Nečistoće su nakon svakog postupka isprane vodom. Prvi je korak grubog brušenja obavljen pomoću brusna papira silicijeva karbida koji ima 320 zrna na cm^3 uz vodu kao rashladnu tekućinu. Broj je okretaja ploče postavljen na 300 o/min, a sila ručna pritiska uzorka. Drugi je korak finog brušenja obavljen pomoću MD Allegro ploče uz suspenziju MD Allegro 9 μm pri 150 o/min i uz silu ručna pritiska uzorka. Postupak je poliranja treći korišteni korak. Poliranje je obavljeno na Struers MD Dac tkanini uz emulziju Dac3 DiaPro s veličinom 3 μm pri 150 o/min i ručnom silom pritiska uzorka. Završno je poliranje obavljeno na MD-Chem tkanini čije su veličine zrnaca 5 μm uz emulziju dijamentne paste ručnom silom pritiska i 150 o/min. Uzorak 2 nakon brušenja i poliranja prikazan je na slici 39.

Slika 39: Uzorak 2 nakon brušenja i poliranja



Tvrdoća je uzorka izmjerena pomoću STRUERS DURAMIN 2 uređaja za ispitivanje tvrdoće prema Vickersu (slika 40). To je uređaj na kojem se vijcima pored okulara reguliraju dijagonale krajeva, a okular se okreće za 90° .

Slika 40: Tvrdomjer STRUERS DURAMIN 2



U praksi se uzima se u obzir pet mjerenja tvrdoće. Najprije se uređaj umjerava mjerenjem tvrdoće etalona⁸. Izvršeno je ukupno 10 mjerenja, 5 s unutarnje strane i 5 s vanjske strane cijevi, a rezultati su prikazani u poglavlju *Analiza rezultata*. Mjerenje je tvrdoće prema Vickersu obavljeno prema normi HRN EN ISO 6507 - 1:2018. Na uzorku su vidljivi otisci mjerenja tvrdoće (slika 41).

⁸ eng. Test Block; moraju biti na sobnoj temperaturi i ne smiju se dirati rukama da se ne bi uprljali jer to remeti mjerenje tvrdoće po Vickersu

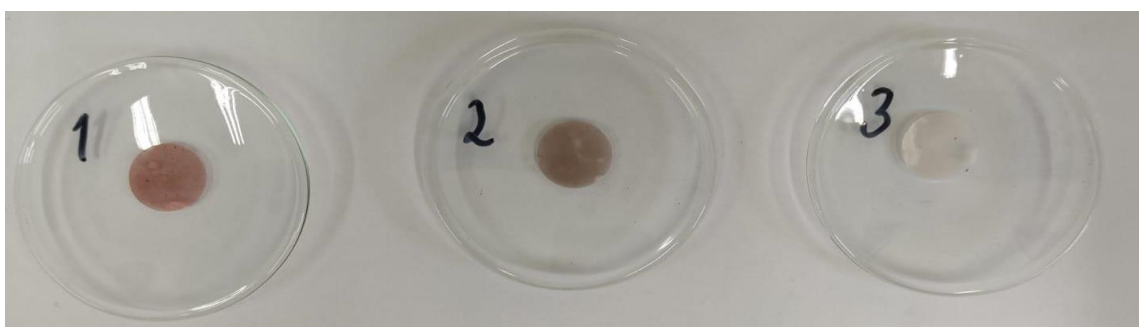
Slika 41: Uzorak nakon mjerenja tvrdoće



3.6 FT-IR ANALIZA

Spektroskopijom infracrvenog zračenja s Fourierovom transformacijom⁹ se identificiraju sastavnice uzorka analizom apsorpcijskih ili emisijskih spektara infracrvenog zračenja. FT-IR analiza rađena je na TENSOR 27 spektrometru.

Slika 42: Pastile pripravljene za uzorkovanje FT-IR analize

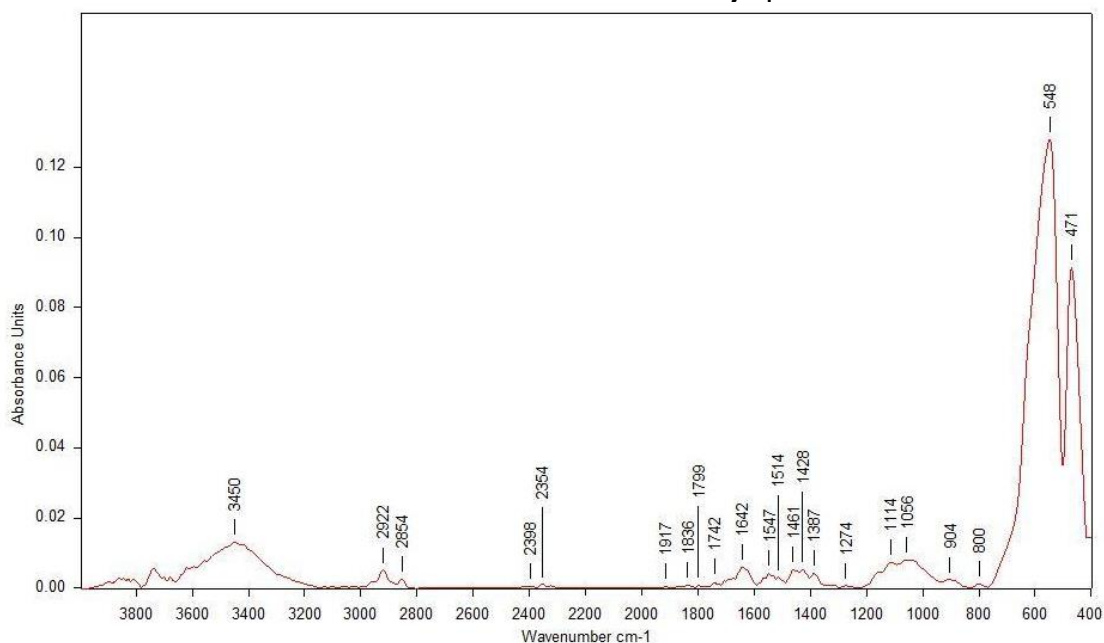


Za FT-IR analizu izrađene su tri pastile kalijeva bromida (slika 42), analizirano je oko 3 mg strugotina svakog uzorka. Za prvu je pastilu strugana naslaga crvene korozije na unutarnjoj strani uzorka 3. Druga je pastila za analizu uzorka naslaga oko pukotine, a treća je pastila načinjena od naslaga s vanjske strane uzorka 3. Nakon izrade, pastile su sušene na 60°C kako bi se uklonila suvišna vlaga kroz 24 sata.

⁹ engl. Fourier transform infrared spectroscopy; kratica je FT-IR

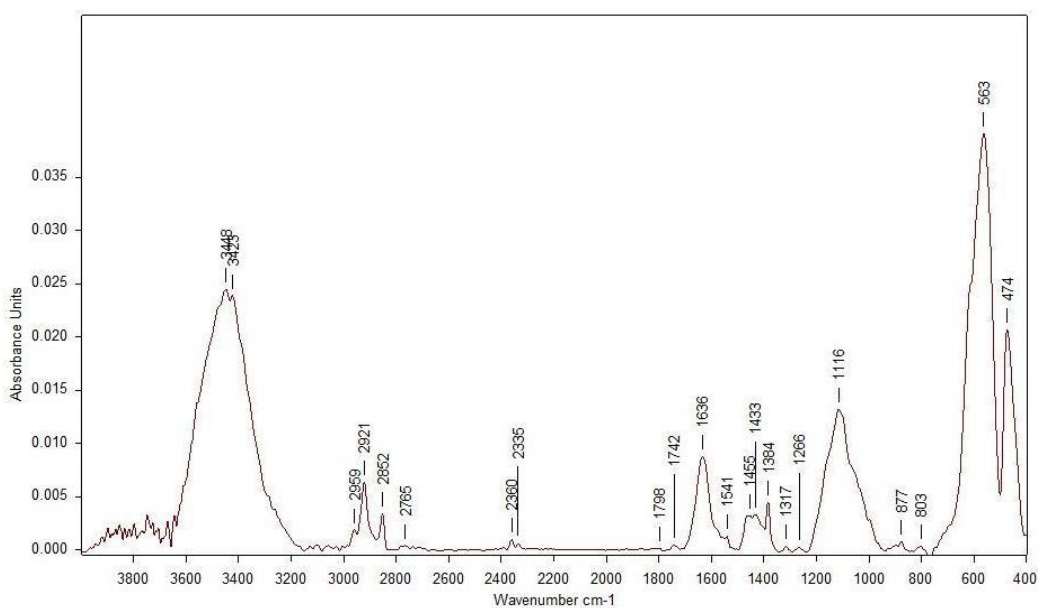
Spektri dobiveni FT-IR analizom su rezultati srednje vrijednosti 64 snimljena spektra za svaki uzorak. Rezolucija je snimanja 4 cm^{-1} . Vrijednosti dobivenih vrpce označene su na spektrima (slika 43, slika 44 i slika 45).

Slika 43: Rezultati uzorkovanja pastile 1



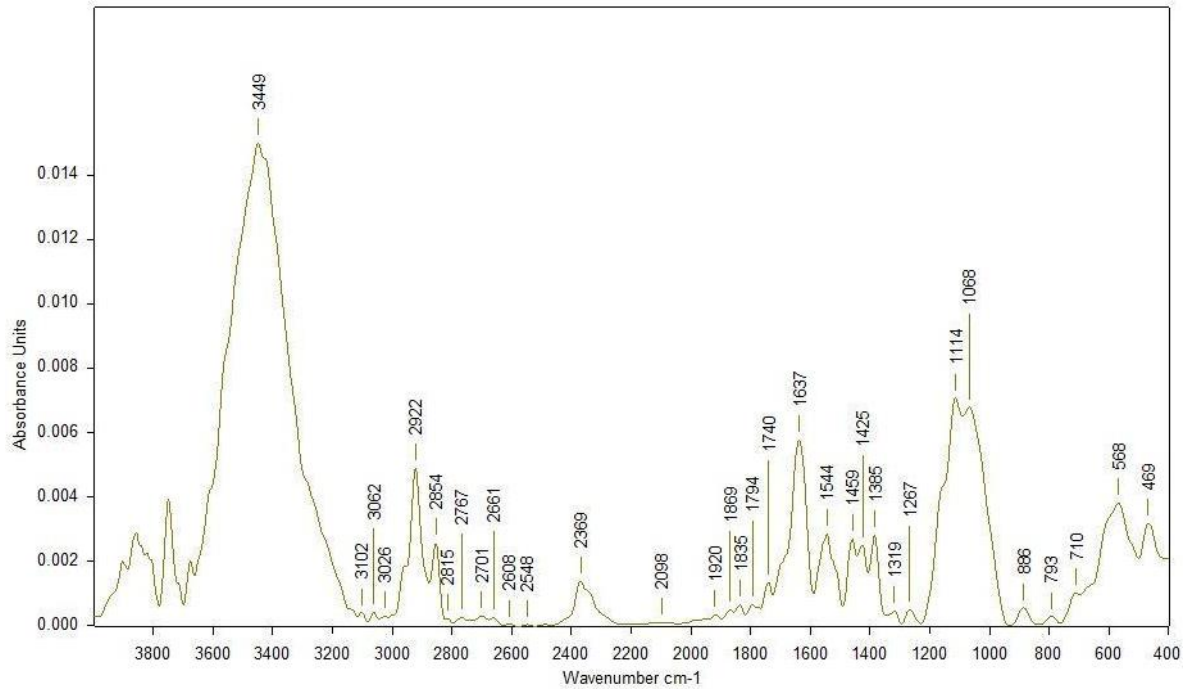
Najznačajnije vrpce u uzorkovanju pastile 1 su na 3450, 2922, 2854, 2398, 2354, 1917, 1836, 1799, 1742, 1642, 1547, 1514, 1461, 1428, 1387, 1274, 1114, 1056, 904, 800, 548 i 471 cm^{-1} .

Slika 44: Rezultati uzorkovanja pastile 2



Najznačajnije vrpce u uzorkovanju pastile 2 su na 3448, 3425, 2959, 2921, 2852, 2765, 2360, 2335, 1798, 1742, 1636, 1541, 1455, 1433, 1384, 1317, 1266, 1116, 877, 803, 563 i 474 cm^{-1} .

Slika 45: Rezultati uzorkovanja pastile 3



Najznačajnije vrpce u uzorkovanju pastile 3 su na 3449, 3102, 3062, 2922, 2854, 2815, 2767, 2701, 2661, 2608, 2548, 2369, 2098, 1920, 1869, 1835, 1794, 1740, 1637, 1544, 1459, 1425, 1385, 1319, 1267, 1114, 1068, 886, 793, 710, 568 i 469 cm^{-1} .

4. ANALIZA REZULTATA

Čelici otporni na radnu temperaturu do 550° nazivaju se kotlovskim čelicima. Jedan je od takvih i 15Mo3 čiji se kemijski sastav sastoji od materijala prikazanih u tablici 4. Certificirani podaci masenog udjela materijala 15Mo3 prikazani su u tablici 4.

Tablica 4: Kemijski sastav materijala 15Mo3 [43]

	C	Si	Mn	Ni	P	S	Cr	Mo	N	Cu
min	0,12	0	0,4	0	0	0	0	0,25	0	0
max	0,2	0,35	0,9	0,3	0,025	0,01	0,3	0,35	0,012	0,3

Usporedna tablica dobivenih rezultata kemijskog sastava i certificirana podatka jeste tablica 5.

Tablica 5: Usporedna tablica dobivenih i certificiranih podataka o 15Mo3

Materijal	Maseni udio rezultata ispitivanja (%)	Certificirani maseni udio (%)
C	0,176	0,12 – 0,2
Si	0,220	0 – 0,35
Mn	0,688	0,4 – 0,9
Ni	0,170	0 – 0,3
P	0,0075	0 – 0,025
S	0,0020	0 – 0,01
Cr	0,147	0 – 0,3
Mo	0,294	0,25 – 0,35
N	0	0 – 0,012
Cu	0,0232	0 – 0,3

Iz usporedne tablice može se pročitati kako se kemijski sastav ispitanog materijala i certificiranog materijala 15Mo3 podudaraju, tj. materijal od kojeg je načinjena ispitivana cijev je niskolegirani čelik.

SEM analiza pokazala je topografiju cijevi, na kojoj se vide razna udubljenja i izbočenja uzrokovana korozijskim djelovanjem. Rezultat kemijskog sastava cijevi prikazan je na

parcijalnim obojenim mapama (slike 26 i 29). EDS analizom utvrđen je prethodno ispitivani kemijski sastav cijevi (tablica 3).

Metalografska mikrostruktura prikazala je homogenost zrna te predstavlja mikrostrukturnu građu normaliziranog čelika s 0,18% ugljika. Također, na mikrostrukturnoj je građi moguće vidjeti feritne, perlitne i austenitne faze. [44, 45]

Iz tablice 6 može se iščitati kako vanjska strana cijevi ima manju tvrdoću od unutarnje strane cijevi. Računanjem prosječne vrijednosti, tvrdoća je mjerena bliže vanjskoj stijenci 157,0 HV, a bliže unutarnjoj stijenci uzorka 168,4 HV.

Tablica 6: Rezultati mjerenja tvrdoće prema Vickersu

BROJ MJERENJA TVRDOĆE PREMA VICKERSU		Duljina prve dijagonale (μm)	Duljina druge dijagonale (μm)	Tvrdoća (HV1)
VANJSKA STRANA UZORKA	1.	107,39	108,73	159
	2.	107,09	107,87	160
	3.	107,78	111,02	155
	4.	108,39	110,74	154
	5.	108,21	109,10	157
UNUTARNJA STRANA UZORKA	1.	104,27	105,42	169
	2.	106,95	104,17	166
	3.	103,97	105,55	169
	4.	105,05	105,58	167
	5.	104,90	103,58	171

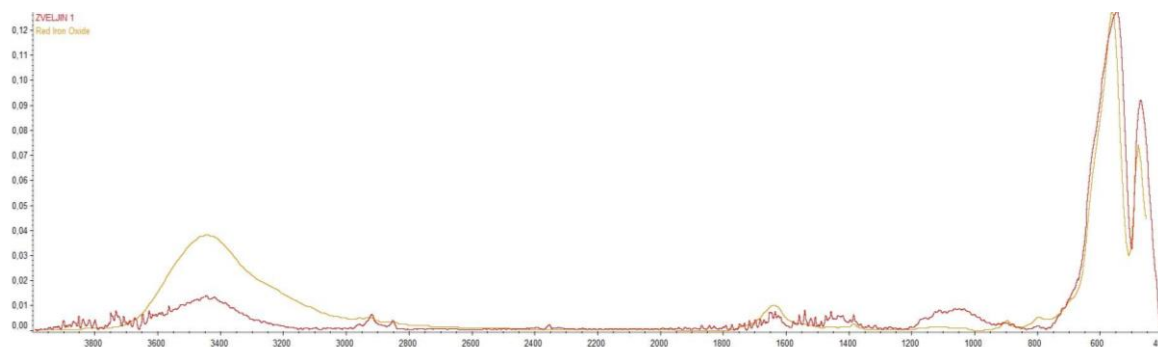
Dobivenim se podacima tvrdoće računa srednja vrijednost tvrdoće, prema jednadžbama (1) i (2).

$$\text{Srednja vrijednost tvrdoće vanjske strane cijevi} = \frac{159+160+155+154+157}{5} = 157,0 \text{ HV1 (1)}$$

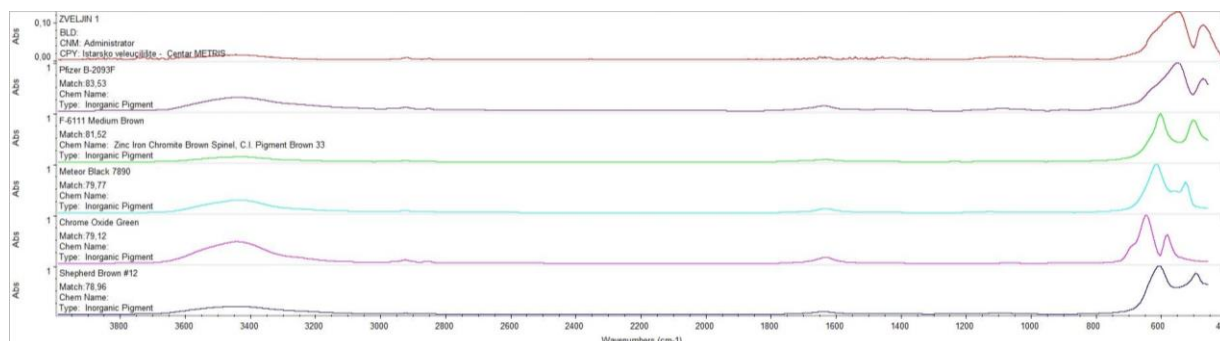
$$\text{Srednja vrijednost tvrdoće unutarnje strane cijevi} = \frac{169+166+169+167+171}{5} = 168,4 \text{ HV1 (2)}$$

Graf prikazan na slici 46 uspoređuje rezultate uzorkovanja pastile 1 sa željezov (III) oksidom, što dokazuje prisutnost željezov (III) oksida. Slika 47 prikazuje usporedbu rezultata uzorkovanja pastile 1 sa literaturom korištenog programa.

Slika 46: Usporedba rezultata uzorkovanja pastile 1 sa željezov (III) oksidom



Slika 47: Usporedba rezultata uzorkovanja pastile 1 sa literaturom korištenog programa



Dakle, FT-IR analizom dokazano je kako na svakoj od uzorkovanih pastila ima najviše kemijskih spojeva željezova (III) oksida, aluminosilikata i nitrata.

Istraživanja korozije provedena na 15Mo3 legiranoj čeličnoj cijevi iz TE Plomin pokazala su da se radi o niskolegiranom čeliku. Mikroskopskim je ispitivanjem dokazano da su brazde i udubljenja na objektu istraživanja posljedica udarne erozijske korozije. Ispitivanjem tvrdoće prema Vickersu utvrđeno je da je tvrdoća vanjske strane cijevi 157 HV, a tvrdoća unutarnje strane cijevi 168 HV. FTIR analiza dokazala je prisutnost željezov (III) oksida, aluminosilikata i nitrata. Provedena su istraživanja dokazala hipotezu koja glasi "Korozija nastala na objektu istraživanja je erozijska korozija."

5. ZAKLJUČAK

Poseban značaj u grani strojarstva ima erozijska korozija kojom osim trošenja, dolazi i do pucanja materijala, stvaranja brazdi i udubljenja. Erozijska je korozija specifična za transportne cijevi. Naime, ovaj oblik korozije uzrokovan je gibanjem fluida u cijevi, a kao posebna pojava ističu se udarna i kavitacijska erozijska korozija.

Kako je analizirana cijev u kotlu termoelektrane i dio je zavojnice kroz koju prolazi suhozasićena para pod tlakom, nakon puknuća prve cijevi dimni plinovi koji su puni pepela, samim time i silicija, dobivaju kinetičku energiju. Zatim se erozijom brusi površina ostalih cijevi što je brz proces i vrlo agresivan te posljedično propagira te pukne i više cijevi u nizu. Svakako bi bilo od interesa istražiti i uzrok puknuća prve cijevi, ali prema svim rezultatima, a najviše temeljem poznavanja samog procesa u kotlu, uvjeta kojima je izložen i okoliša analiziranog uzorka, te temeljem rezultata gdje svakako treba izdvojiti SEM analizu i mikroskopsku analizu vanjske površine cijevi sa tipično izraženim tragovima trošenja koji upućuju na erozijom uzrokovanu koroziju. Učestalijim bi se ultrazvučnim mjerenjima debljine stijenki kotlovskih cijevi na kritičnim mjestima, smanjila mogućnost propuštanja cijevi u kotlu uzrokovanog erozijskom korozijom.

POPIS SLIKA

Slika 1: Oštećenje ventila uzrokovano kemijskom korozijom.....	5
Slika 2: Opća korozija na zupčanicima	6
Slika 3: Sheme tipova lokalne korozije: a) pjegasta, b) rupičasta, c) potpovršinska i d) kontaktna.....	7
Slika 4: Pjegasta korozija oštrice noža	7
Slika 5: Procijepna korozija konstrukcije mosta	8
Slika 6: Mikrostruktura materijala s interkristalnom korozijom	8
Slika 7: Decinkacijom mjedi uzrokovano je puknuće ventila	9
Slika 8: Tarna korozija automobilske kočnice	9
Slika 9: Korozijski zamor na dijelu osovine	10
Slika 10: Smjer protoka lokalizirane korozije	10
Slika 11: Posljedica erozijske korozije je pucanje cijevi za transport nafte	11
Slika 12: Posljedice djelovanja kavitacije na brodskom vijku.	11
Slika 13: Utjecajni čimbenici (lijevo) i mehanizam napetosne korozije (desno)	12
Slika 14: Cijev s pukotinom iz TE Plomin.....	15
Slika 15: Plan uzorkovanja za ispitivanje u laboratoriju	15
Slika 16: Uzorak 1	16
Slika 17: Univerzalna statička kidalica MESSPHYSIK BETA 250	16
Slika 18: Uređaj za brušenje i poliranje STRUERS LABOPOL.....	17
Slika 19: Otisci GDS ispitivanja	17
Slika 20: Uzorak 3	19
Slika 21: Područje oko pukotine na uzorku 3 (vanjska strana cijevi – lijevo , unutarnja strana cijevi – desno)	19
Slika 22: SEM mikrosnimci unutarnje strane cijevi uvećani 50X (lijevo) i 200X (desno)	20
Slika 23: SEM mikrosnimci unutarnje strane cijevi uvećani 400X (lijevo)	21
Slika 24: BSED mikrosnimak unutarnje strane cijevi uvećan 200X	21
Slika 25: Zbirna obojena mapa područja sa slike 24	22
Slika 26: Parcijalne obojene mape područja sa slike 24	22
Slika 27: SEM mikrosnimak cijevi	23
Slika 28: Zbirna obojena mapa područja sa slike 27	23
Slika 29: Parcijalne obojene mape područja prikazanog na slici 27	24

Slika 30: Unutarnja strana cijevi uvećana 3000X.....	25
Slika 31: Područje kemijske analize unutarnje strane cijevi EDS-om	25
Slika 32: SEM mikrosnimci vanjske strane cijevi uvećane 100X (lijevo) i 400X (desno)	26
Slika 33: SEM mikrosnimak vanjske strane cijevi uvećane 1 600X	26
Slika 34: Oznake područja ispitivanja kemijskog sastava EDS analizom	27
Slika 35: Uzorak 2	28
Slika 36: Metalografska slika vanjske strane uzorka 2 pri uvećanju 500X.....	28
Slika 37: Metalografska slika vanjske strane uzorka 2 pri uvećanju 1000X.....	29
Slika 38: Uzorak 2 u kalupu od poliesterske smole	29
Slika 39: Uzorak 2 nakon brušenja i poliranja.....	30
Slika 40: Tvrdomjer STRUERS DURAMIN 2	31
Slika 41: Uzorak nakon mjerenja tvrdoće	32
Slika 42: Pastile pripravljene za uzorkovanje FT-IR analize	32
Slika 43: Rezultati uzorkovanja pastile 1	33
Slika 44: Rezultati uzorkovanja pastile 2	33
Slika 45: Rezultati uzorkovanja pastile 3	34
Slika 46: Usporedba rezultata uzorkovanja pastile 1 sa željezov (III) oksidom.....	37
Slika 47: Usporedba rezultata uzorkovanja pastile 1 sa literaturom korištenog programa	37

POPIS TABLICA

Tablica 1: Kemijski sastav materijala cijevi	18
Tablica 2: Kemijski sastav naslage korozije unutarnje strane cijevi	26
Tablica 3: Kemijski sastav područja označenih na slici 34.....	27
Tablica 4: Kemijski sastav materijala 15Mo3 [43]	35
Tablica 5: Usporedna tablica dobivenih i certificiranih podataka o 15Mo3	35
Tablica 6: Rezultati mjerenja tvrdoće prema Vickersu	36

POPIS LITERATURE

- [1] Ćurković, H.O.: *Korozija i okoliš*, Interna skripta, 2014.
- [2] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=33255>
- [3] ASM International: *ASM Handbook, Volume 13A Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection*, 2003
- [4] <https://corrosion-doctors.org/Corrosion-History/Theories.htm>
- [5] Habashi, F.: *History of corrosion research*, CIM Bulletin, Laval University, Quebec City, Canada, 2003
- [6] Safiuddin, Md.: *Occurrences of corrosion: causes and prevention*, BRAC University Journal, Waterloo, Canada, 2006
- [7] HILTI: *Corrosion Handbook, Schaan, Lihtenštajn*, 2015
- [8] <http://documents.tips/documents/vrste-korozije.html>, dostupno
- [9] Juraga, I. et. al.: *Korozija i metode zaštite od korozije*, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, FSB, 2007.
- [10] Levanić, T.: *Zaštita konstrukcija od korozije primjenom premaza*. Diplomski rad, FSB, Zagreb, 2009.
- [11] Andrić, I.: *Korozija i zaštita od korozije poljoprivredne tehnike*, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera Osijek, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek, 2017.
- [12] Alar, A., Šimunović V. i I. Juraga.: *Teorijske osnove korozijskih procesa i metode zaštite*, Autorizirana predavanja, Zagreb, 2011.
- [13] Rački-Weihnacht N.: *Boje i lakovi - jučer danas sutra*, Chromos boje i lakovi d.d., Zagreb, 2004.
- [14] Čabraja, V.: *Elektrokemijski korozijski postupci na nelegiranim konstrukcijskim čelicima*. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, FSB, 2012.

- [15] Županić, A.: *Korozija u kotlogradnji*, Diplomski rad, Filozofski fakultet Rijeka, Rijeka, 2021.
- [16] <https://repair.expertepro.com/hr/natalia/2018/09/28/podgotovka-metalla-k-okrashivaniyu-udalenie-sledov-korozii-i-zasoreniy/#i>
- [17] Škuflić, C.: *Korozija i zaštita konstrukcije broda*, Završni rad, Istarsko veleučilište, Pula, 2021.
- [18] Grgić, M.: *Rupičasta korozija zavarenih spojeva nehrđajućih čelika*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, FSB, Zagreb 2020.
- [19] Koren, D.: *Osnove korozije i zaštita konstrukcije primjenom premaza*. Završni rad, Sveučilište Sjever, Varaždin, 2016.
- [20] Špadina, B.: *Galvanska korozija*, Seminarski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet Sisak, Šibenik, 2007.
- [21] Alar, V.: "Kemijska postojanost metala." Autorizirana predavanja kolegija Kemijska postojanost materijala, Sveučilište u Zagrebu, FSB, Zagreb, 2015.
- [22] Esih I. i Dugi Z.: *Tehnologija zaštite od korozije I*. Školska knjiga. Zagreb, 1990.
- [23] Stupnišek-Lisac, E.: *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*. Sveučilišni udžbenik, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Zagreb, 2007.
- [24] Horvat, M., I. Samardžić i V. Kondić: *Napetosna korozija*. Tehnički glasnik, Veleučilište u Varaždinu, Varaždin, 2011
- [25] <https://corrosion-doctors.org/Forms-EC/Mechanically-assisted.htm>
- [26] Van Dijk, P. i F. Meijl: *Solutions for fretting corrosion*. Components and Packaging Technologies, IEEE Transactions, 1999.
- [27] http://www.safebraking.com/wp-content/uploads/2012/09/IMG_9382.jpg
- [28] Shipilov, S.: *Corrosion Fatigue*, Southampton, SAD, 2005

- [29] Rajahram, S. et. al.: *Erosion–corrosion resistance of engineering materials in various test conditions*. *Wear*, 267(1-4), 244-254, 2009
- [30] S. Mladenović: *Korozija materijala*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Srbija, 1978.
- [31] Khoshnaw, F. i R. Gubner: *Part I: General Aspects of Corrosion, Corrosion Control, and Corrosion Prevention, Corrosion Atlas Case Studies*, Elsevier Science, 2019.
- [32] <https://www.corrosionpedia.com/definition/662/impingement-corrosion>
- [33] Esih, I.: *Osnove površinske zaštite*, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, FSB, Zagreb, 2003.
- [34] Krčelić, B.: *Napetosna korozija metala i metalnih legura*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet Sisak, Sisak, 2019.
- [35] <https://www.coursehero.com/file/59869231/KIO-EI5-Biokorozija1pdf/>
- [36] <https://www.corrosionpedia.com/definition/1033/stray-current-corrosion>
- [37] Tirić, T.: *Zaštita od korozije odobalnih konstrukcija*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, FSB, Zagreb, 2017
- [38] Dolinar, A.: *Zaštita od korozije u ljevaonici*, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2021.
- [39] <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=17604>
- [40] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=17558>
- [41] <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/elektrane.pdf>
- [42] Špada, V.: *Priprava nanokompozita iz ugljikovih nanocijevi i Al legure visokotlačnim lijevanjem*. Doktorska disertacija, Tehnički fakultet u Rijeci, Rijeka, 2019.
- [43] <https://woite-edelstahl.com/15415en.html#>

- [44] Özdemir, M. et. al.: The Development of Microstructure and Mechanical Properties of Cr-Mo High-Temperature Steel in Different Heat-Treated-state, Turska, 2015
- [45] Šundrica, J. et. al.: *Znanost i tehnologija materijala s osvrtom na primjenu*, NAŠE MORE, 51(3-4), str. 105-120, 2004.

SAŽETAK

U ovom je radu prikazano istraživanje korozije u elektroenergetskom postrojenju. Teorijskim je dijelom definirana korozija, njezino istraživanje kroz povijest i uvjeti u kojima nastaje, kategorizacija korozije i metode zaštite od korozije, te elektroenergetska postrojenja. Kategorizacijom se korozija u ovome radu dijeli prema tri čimbenika: mehanizmu djelovanja, obliku korozijskog napada i specifičnosti nastanka. Objašnjena su elektroenergetska postrojenja s naglaskom na termoelektrane. Prikazani su rezultati istraživanja korozijskog podrijetla na cijevi. Provedena su istraživanja kemijskog sastava, mikroskopska istraživanja, ispitivanja tvrdoće i FT-IR analiza korodirane cijevi iz TE Plomin.

Ključne riječi: korozija, erozijska korozija, termoelektrana, istraživanje korozije

SUMMARY

This paper presents the investigation of corrosion in a power plant. The theoretical part defines corrosion, its research through history and the conditions in which it occurs, categorization of corrosion and corrosion protection methods, and power plants. In this work, corrosion is categorized according to three factors: mechanism of action, form of corrosion attack and specificity of occurrence. Power plants are explained with an emphasis on thermal power plants. The results of the investigation of the corrosion origin on the pipe are presented. Investigations of the chemical composition, microscopic investigations, hardness tests and FT-IR analysis of the corroded pipe from the Plomin TPP were carried out.

Keywords: corrosion, erosion corrosion, thermal power plant, corrosion research