

# Materijali za cijevi u postrojenju za proizvodnju soli

---

Vidić, Karlo

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:587181>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial 4.0 International](#)/[Imenovanje-Nekomercijalno 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-01**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

**Karlo Vidić**

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Vera Rede, dipl. ing.

Student:

Karlo Vidić

Zagreb, 2021.

Izjavljujem da sam ovaj rad napravio samostalno koristeći dostupnu literaturu i znanja stečena tokom studiranja.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Veri Rede na pruženoj pomoći i svim savjetima koji su mi pomogli u pisanju Završnog rada te na vrlo korektnoj suradnji.

Nadalje, hvala mome trenutnom poslodavcu, tvrtki Innoveva d.o.o., i šefu dipl. ing. Božidaru Šeketi na pruženoj podršci, iskazanom razumijevanju za manjak vremena i cijeloj dokumentaciji koja je pomogla opisati samo postrojenje.

Također, zahvalio bih se majci Višnji, braći Zvonimiru i Lovri, ostatku obitelji, kao i svim prijateljima na razumijevanju za manjak vremena te potpori koja je zasigurno olakšala pisanje ovog rada.

Karlo Vidić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite  
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:  
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo  
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 - 04 / 21 - 6 / 1	
Ur.broj: 15 - 1703 - 21 -	

## ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Karlo Vidić** Mat. br.: 0035208664

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Materijali za cijevi u postrojenju za proizvodnju soli**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Pipe materials used in salt production plant**

Opis zadatka:

Cjevovodi imaju vrlo široki raspon primjene i u velikoj mjeri su zastupljeni u kemijskoj, petrokemijskoj, prehrambenoj i mnogim drugim industrijskim granama. Njihova najčešća funkcija je transport različitih tvari, ali mogu imati i neke druge uloge. Radni uvjeti kojima su izloženi (tlak, temperatura, kemijska agresivnost i brzina strujanja medija) mogu biti u širokom rasponu, od vrlo blagih do iznimno zahtjevnih.

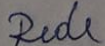
U završnom radu potrebno je opisati sustav za proizvodnju soli u kojem se upumpavanjem vode otapaju podzemne naslage kamene soli, preko sustava cijevi isplake se odvodi na površinu i nizom naknadnih procesa iz isplake se izdvaja industrijska i jestiva sol. Potrebno je navesti i opisati materijale koji se koriste za cijevi u ovakvim postrojenjima te najčešće mehanizme koji uzrokuju dotrajavanje dijelova cjevovoda s obzirom na specifična mehanička, korozivna i tribološka opterećenja.

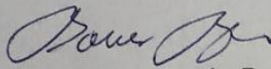
Zadatak zadala:  
30. studenoga 2020.

Datum predaje rada:  
1. rok: 18. veljače 2021.  
2. rok (izvanredni): 5. srpnja 2021.  
3. rok: 23. rujna 2021.

Predviđeni datumi obrane:  
1. rok: 22.2. – 26.2.2021.  
2. rok (izvanredni): 9.7.2021.  
3. rok: 27.9. – 1.10.2021.

Zadatak zadala:

  
Prof. dr. sc. Vera Rede

Predsjednik Povjerenstva:  
  
Prof. dr. sc. Branko Bauer

**SADRŽAJ**

SADRŽAJ .....	I
POPIS SLIKA .....	III
POPIS TABLICA .....	V
POPIS OZNAKA .....	VI
SAŽETAK .....	1
SUMMARY .....	2
1. Uvod .....	3
1.1. Općenito o cijevima i cjevovodima .....	3
1.2. Radni uvjeti .....	4
1.3. Primjena cjevovoda i važnost izbora materijala .....	5
2. Opis postrojenja i mehanizama trošenja .....	6
2.1. Opis procesa proizvodnje .....	6
2.2. Radni uvjeti, kemijski sastav isplake i korišteni materijali .....	10
2.3. Korozijski mehanizmi trošenja cijevi .....	11
2.4. Tribološki mehanizmi trošenja cijevi .....	15
2.5. Mehanički mehanizmi oštećenja cijevi .....	17
3. Čelici za cjevovode .....	20
3.1. Mikrolegirani sitnozrnati čelici povišene čvrstoće .....	22
3.1.1. Sitnozrnati normalizirani mikrolegirani čelici (HSLA) .....	23
3.1.2. Poboļjšani sitnozrnati mikrolegirani čelici .....	25
3.2. Nehrđajući čelici .....	26
3.2.1. Feritni nehrđajući čelici .....	28
3.2.2. Austenitni nehrđajući čelici .....	31
3.2.3. Dupleks nehrđajući čelici .....	35
3.2.4. Martenzitni nehrđajući čelici .....	36
3.3. Metode zaštite površine .....	40
4. Polimerni kompozit ojačan staklenim vlaknima.....	42
4.1. Općenito o kompozitima .....	42
4.2. Vlaknima ojačani kompoziti .....	43

---

4.2.1. Staklena vlakna .....	44
4.2.2. Polimerna matrica .....	45
4.2.3. Punila i dodaci .....	47
4.3. Svojstva polimernih kompozita ojačanih staklenim vlaknima (stakloplastike).....	47
5. Zaključak .....	49
LITERATURA .....	50
PRILOZI .....	51

**POPIS SLIKA**

Slika 1.1 Podjela cjevovoda prema radnom tlaku .....	3
Slika 1.2 Podjela cjevovoda prema namjeni .....	3
Slika 2.1 Mineral halit .....	6
Slika 2.2 Prikaz niza spremnika za isparavanje isplake [2] .....	7
Slika 2.3 P&ID dijagram sustava za pročišćivanje sirove isplake .....	9
Slika 2.4 Neki pojavni oblici korozije [4] .....	12
Slika 2.5 Korozija u procjepu .....	13
Slika 2.6 Primjer puknuća cijevi zbog djelovanja kontaktne korozije [5] .....	13
Slika 2.7 Oštećenje cjevovoda zbog djelovanja jamičaste korozije [5] .....	14
Slika 2.8 Jedinični događaji pojedinih triboloških mehanizama trošenja .....	15
Slika 2.9 Erozijsko trošenje bakrene cijevi [8] .....	16
Slika 2.10 Primjer udubljenja cijevi [9] .....	17
Slika 2.11 Primjer savinuća cijevi [9] .....	18
Slika 2.12 Primjer naboranosti cijevi [9] .....	18
Slika 2.13 Ispupčenje cijevi [9] .....	19
Slika 2.14 Poprečni presjek ovalne cijevi [9] .....	19
Slika 3.1 Feritno-perlitna mikrostruktura sitnozrnatog čelika [10] .....	23
Slika 3.2 Schaefflerov dijagram .....	28
Slika 3.3 Mikrostruktura feritnih nehrđajućih čelika .....	29
Slika 3.4 Mikrostruktura austenitnih nehrđajućih čelika [14] .....	31
Slika 3.5 Mikrostruktura dupleks nehrđajućeg čelika [15] .....	36
Slika 3.6 Martenzitna mikrostruktura nehrđajućeg martenzitnog čelika .....	38
Slika 3.7 Pjeskarena površina čelika .....	41



---

Slika 4.1 Osnovni tipovi kompozita: (a) kompoziti s česticama, (b) kompoziti s vlaknima, (c) slojeviti kompoziti [16] .....	42
Slika 4.2 Različiti načini rasporeda vlaknastih ojačavala: (a) kontinuirana jednosmjerna vlakna, (b) slučajno usmjerena diskontinuirana vlakna, (c) ortogonalno raspoređena vlakna, (d) višesmjerno usmjerena vlakna [16] .....	43
Slika 4.3 Staklena vlakna .....	44

**POPIS TABLICA**

Tablica 2.1 Kemijski sastav sirove isplake .....	11
Tablica 3.1 Mehanička svojstva sitnozrnatih normaliziranih mikrolegiranih čelika [11] .....	24
Tablica 3.2 Mehanička svojstva poboljšanih sitnozrnatih čelika .....	26
Tablica 3.3 Mehanička svojstva nekih feritnih korozijski postojanih čelika [11] .....	31
Tablica 3.4 Kemijski sastav austenitnih nehrđajućih čelika .....	33
Tablica 3.5 Mehanička svojstva austenitnih nehrđajućih čelika .....	33
Tablica 3.6 Mehanička svojstva martenzitnih nehrđajućih čelika [11] .....	38
Tablica 4.1 Prednosti i nedostaci epoksidnih smola .....	46

**POPIS OZNAKA**

<b>Oznaka</b>	<b>Mjerna jedinica</b>	<b>Opis</b>
A	%	Istezljivost
$Cr_e$	%	Krom-ekvivalent
D	mm	Polumjer cijevi
d	mm	Najveća visina ispupčenja
$D_0$	mm	Promjer neoštećene cijevi
$d_b$	mm	Najveća dubina nabora
$d_k$	mm	Najveća visina nabora
$d_{max}$	mm	Najveći vanjski promjer
$d_{min}$	mm	Najmanji vanjski promjer
DN	mm	Nazivni promjer cijevi
F	N	Sila
$F_N$	N	Normalna komponenta sile
$F_T$	N	Tangencijalna komponenta sile
KV	J	Udarni rad loma
$M_s$	°C	Temperatura početka martenzitne pretvorbe
$M_f$	°C	Temperatura završetka martenzitne pretvorbe
$Ni_e$	%	Nikal-ekvivalent
p	bar	Tlak
PN	bar	Nazivni tlak cijevi
$R_e$	N/mm <sup>2</sup>	Granica tečenja
$R_m$	N/mm <sup>2</sup>	Rastezna čvrstoća
t	mm	Debljina stijenke cijevi

---

$T_i$	K	Temperatura tališta
$v$	m/s	Brzina kretanja
$\delta$	°	Kut zakrivljenja

---

**SAŽETAK**

U ovom radu navedeni su i opisani materijali koji se koriste za cijevi u sustavu za pročišćivanje i isparavanje isplake unutar postrojenja za proizvodnju soli. U uvodnom dijelu opisan je proces proizvodnje i prerade soli, radni uvjeti koji vladaju u postrojenju i karakteristike radnog medija. Navedeni su najčešći mehanizmi koji uzrokuju dotrajavanje dijelova cjevovoda s obzirom na specifična korozijska, mehanička i tribološka opterećenja.

Radne temperature u promatranom niskotlačnom cjevovodu kreću se između 60 i 135 °C. Isplaka je izrazito agresivna zbog visokog udjela otopljenog natrijeva klorida, pa materijali za cijevi moraju imati prije svega visoku korozijsku otpornost.

S obzirom na radne uvjete, austenitni nehrđajući čelici i polimerni kompoziti ojačani staklenim vlaknima predstavljaju optimalan materijal za cijevi u postrojenju za proizvodnju i preradu soli. Oni čine preko 99 % materijala za cijevi unutar promatranog sustava.

**Ključne riječi:** cjevovod, solana, materijali, radni uvjeti

**SUMMARY**

The aim of this paper is to briefly list and describe materials used for pipes in the brine purification and evaporation system within the plant for the production and processing of salt. The introductory part describes the process of salt production and processing, the working conditions prevailing in the plant and the characteristics of the working medium. The most common mechanisms that cause wear of pipeline parts due to specific corrosion, mechanical and tribological loads are listed.

Operating temperatures in the observed low-pressure pipeline range between 60 and 135 °C. The brine is extremely aggressive due to the high content of dissolved sodium chloride, so the pipe materials must have, above all, high corrosion resistance.

Considering the operating conditions, austenitic stainless steels and glass-fiber-reinforced polymer composites are optimal materials for pipes in a salt production and processing plant. They make up over 99% of the pipe materials within the observed system.

**Key words:** pipeline, saltworks, materials, working conditions

## 1. UVOD

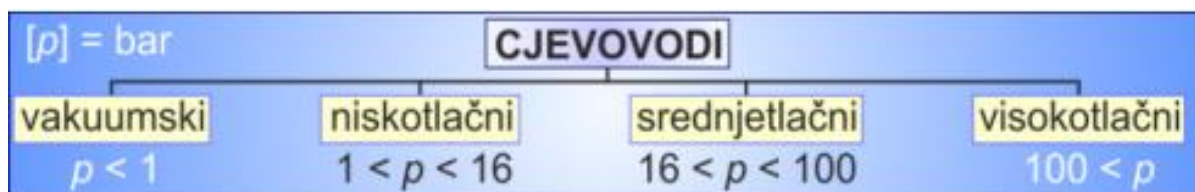
### 1.1. Općenito o cijevima i cjevovodima

Cijevi se u najvećem broju slučajeva mogu definirati kao šuplji cilindri otvoreni s obje strane. Ponekad poprečni presjek cijevi ne mora biti cilindričan, stoga postoje kvadratne, pravokutne, eliptične cijevi, itd. Najčešće se koriste za prenošenje tvari koje imaju mogućnost proticanja (tekućine i plinovi), ali koriste se i kao elementi za izradu raznih konstrukcija.

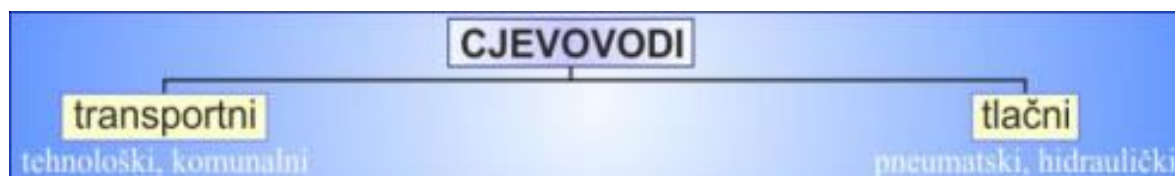
Spajanjem komada cijevi s potrebnom opremom i instrumentacijom u jednu cjelinu dolazi se do pojma cjevovoda. Osnovna funkcija cjevovoda bila bi prijenos neke tvari od točke A do točke B, međutim osim toga cjevovodi imaju i neke parcijalne funkcije:

- mjerenje i održavanje tlaka, temperature i protoka fluida
- uklanjanje pojedinih sastavnih komponenti fluida
- hlađenje/grijanje fluida
- sigurnosna funkcija itd.

Zbog toga cjevovodi često sadržavaju različite mjerne instrumente, ventile, brtve, pumpe, izmjenjivače topline, koljena, T-komade, grijače, sušilice, kondenzatore i ostale cjevovodne komponente. Postoje različite sistematizacije cjevovoda, a podjela prema radnom tlaku i prema namjeni prikazana je na slici 1.1 i slici 1.2.



Slika 1.1 Podjela cjevovoda prema radnom tlaku



Slika 1.2 Podjela cjevovoda prema namjeni

Izrada samih cjevovoda uvelike je normirana, pa se tako na području Europe za dizajn i izradu opreme pod tlakom koristi Direktiva opreme pod tlakom 97/23/EC. Materijali koji se koriste za izradu cjevovoda također su standardizirani, a neki od najčešće korištenih standarda za materijal cijevi su:

- API standard za naftovode (American Petroleum Institute - API)
- ASME SA106 GRADE B – standard za bešavne cijevi od ugljičnog čelika za visoke temperature, (American Society of Mechanical Engineers - ASME )
- ASTM A312 – standard za bešavne i zavarene cijevi od austenitnog nehrđajućeg čelika, (American Society for Testing and Materials - ASTM)
- ASTM C76 – standard za betonske cijevi
- ASTM D3033/3034 – standard za cijevi od poli(vinil-klorida) (PVC). [1]

Cijev je definirana s nekoliko glavnih parametara, a među njima vrijedi izdvojiti dva parametra koja su standardizirana i prema kojima se daju ostali parametri cijevi u zadanoj normi. Jedan je od njih nazivni promjer (DN) i on odgovara unutarnjem promjeru cijevi. Drugi je važan parametar nazivni tlak (PN) koji služi kao osnova za proračun dijelova cjevovoda.

## **1.2. Radni uvjeti**

Radni uvjeti u kojima se koriste cjevovodi imaju velik raspon i ovise o mnogo čimbenika. Oni mogu biti blagi, ali mogu biti i izrazito agresivni što najviše ovisi o radnom mediju i o tome što se želi postići s radnim medijem u određenom dijelu. Ako se na nekom mjestu fluid zagrijava, njegova temperatura može biti vrlo visoka, što onda traži od materijala postojanost svojstava na povišenim temperaturama. Ponekad su tlakovi izrazito visoki što od materijala zahtijeva izvrsna mehanička svojstva kako ne bi došlo do oštećivanja. Ako se cjevovodom transportira medij jako agresivnog kemijskog sastava, potrebno je voditi računa o tome da je korozivna postojanost materijala cijevi dovoljno dobra. Također, brzina i način strujanja medija jako su bitni jer mogu pokrenuti razne procese trošenja stijenke cijevi (kavitacijska erozija, abrazija, erozija kapljevnom) koji rezultiraju smanjenjem debljine stijenke i zakazivanjem određenog dijela cjevovoda.



### **1.3. Primjena cjevovoda i važnost izbora materijala**

Cjevovodi imaju širok raspon primjene i vrlo su zastupljeni u kemijskoj i petrokemijskoj industriji, u industriji prerade i proizvodnje hrane i pića, u raznim procesnim postrojenjima, u opskrbnim postrojenjima za pitku i toplu vodu, itd. S inženjerske strane najzanimljivije je promatrati cjevovode koji se nalaze u najagresivnijem okolišu jer su tamo prisutni utjecaji raznih mehanizama trošenja, a optimalnim izborom materijala moguća su i najveća unaprijeđenja procesa.

Kvar na nekom mjestu cjevovoda često rezultira time da cijeli pogon (kojeg je cjevovod sastavni dio) obustavlja svoj rad. S ekonomske strane, ovakve situacije za većinu poduzeća predstavljaju velike gubitke. Pravilnim izborom i razvojem materijala za izradu cijevi moguće je produžiti njihov vijek i usporiti mehanizme trošenja te na taj način izbjeći velike gubitke uzrokovane kvarovima. Uporaba novijih, skupljih i materijala s boljom kombinacijom svojstava rezultirat će potencijalnim povećanjem troškova na materijal, ali se mogu smanjiti troškovi održavanja, pojednostaviti obrada materijala i zaštita površina, smanjiti ukupna masa cjevovoda, olakšati postupak zavarivanja, povećati produktivnost poduzeća itd. Iz svega navedenog može se zaključiti da je isplativije uložiti vrijeme i novac u izbor materijala kako bi se u konačnici smanjili troškovi i povećao profit.

U ovom radu opisani su svi materijali koji se primjenjuju za izradu cijevi unutar jednog kemijskog postrojenja za proizvodnju soli. Navedeni su njihovi kemijski sastavi, mikrostruktura te mehanička, korozijska i tribološka svojstva. O svome tome ovisi vijek trajanja i funkcionalnost cjevovoda.

## 2. OPIS POSTROJENJA I MEHANIZAMA TROŠENJA

Odabrano kemijsko postrojenje nalazi se na sjevernom, kontinentalnom dijelu Njemačke i služi za proizvodnju mokre soli, solnih tableta, granula soli, soli za hranu i farmaceutske soli. Proizvodnja se temelji na eksploataciji minerala halita, koji je prikazan na slici 2.1. Radi se o kamenoj soli koja se nalazi u Zemljinoj kori, a sastoji se velikim dijelom od natrijeva klorida. Unutar kompletnog postrojenja postoji nekoliko cjevovodnih sistema, a kao predmet promatranja ovog Završnog rada odabran je sistem za pročišćivanje i isparavanje isplake.



Slika 2.1 Mineral halit

### 2.1. Opis procesa proizvodnje

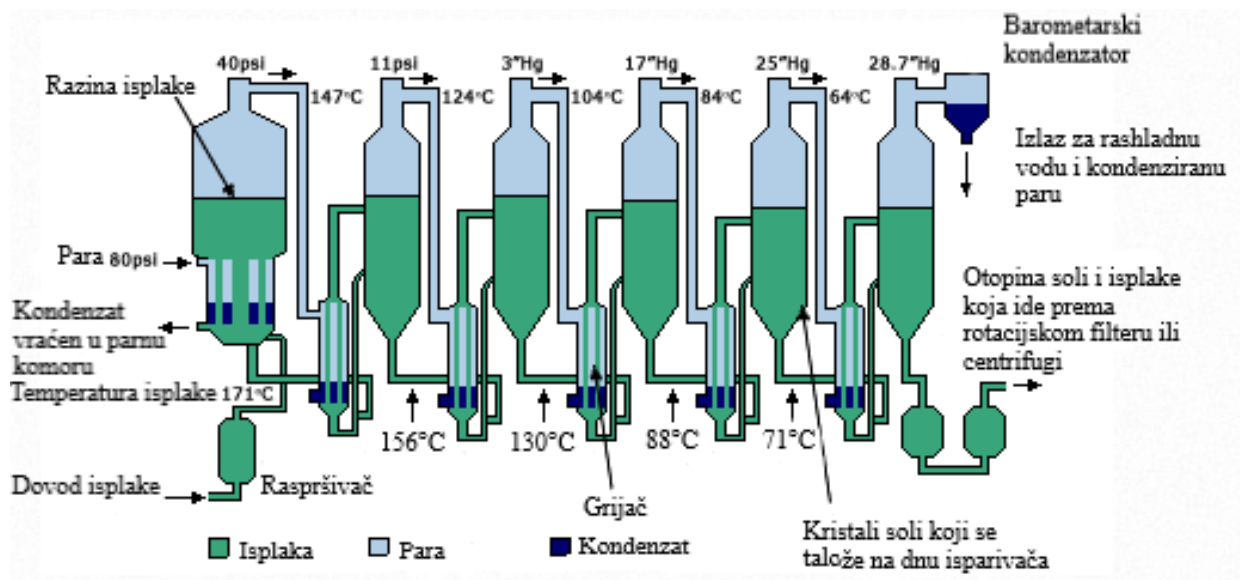
Proizvodnja soli započinje na bušotini gdje se voda pod visokim tlakom ubrizgava kroz prethodno izbušene rupe u ležište minerala. Dolazi do otapanja minerala u vodi i stvara se sirova isplaka koja se zatim pomoću sustava cijevi izvlači iz zemlje. Nakon ovog prvog koraka sirova se isplaka cjevovodom transportira do postrojenja gdje se dalje prerađuje do krajnjih željenih produkata. Daljnja prerada sirove isplake može se podijeliti na tri glavna dijela, a to su:

- pročišćivanje sirove isplake
- isparavanje sirove isplake i sušenje soli
- formulacija proizvoda i pakiranje.

Proces pročišćavanja sastoji se od dva koraka kojima je zajedničko da se neželjene tvari u sirovoj isplaci uklanjaju taloženjem iz otopine kroz niz spremnika. U prvom koraku uklanjaju se magnezij, kalcijev sulfat (djelomično) i teški metali. Nakon toga se u drugom koraku uklanja ostatak kalcijeva sulfata iz isplake.

Sljedeći je korak isparavanje pročišćene isplake i sušenje soli. Isparavnje se provodi kroz niz zatvorenih, cilindričnih spremnika s parnim komorama koje sadrže brojne cijevi u uložici izmjenjivača topline. Tijekom ovog postupka sirova isplaka nalazi se u parnoj komori, a para koja služi za zagrijavanje isplake cirkulira kroz cijevi. Prvi spremnik prima paru niskog tlaka u svoju parnu komoru, a isplaka vrije na temperaturi koja je određena ulaznim tlakom pare. U njemu počinje isparavanje vode iz isplake što rezultira stvaranjem nove pare i rastom kristalića soli. Na dnu spremnika taloži se gusta otopina kristalića soli i isplake. Ova otopina zatim cirkulira kroz drugi spremnik koji koristi paru iz prvog spremnika za daljnje isparavanje vlage iz otopine i stvaranje novih kristalića soli. U svakom idućem spremniku smanjuje se vrijednost ulaznog tlaka pare što uzrokuje niže temperature vrenja.

Postupak isparavanja isplake prikazan je na slici 2.2. [2]



Slika 2.2 Prikaz niza spremnika za isparavanje isplake [2]

Jedan dio otopine koja izlazi iz posljednjeg isparivača potom se ubacuje u rotirajuću centrifugu, a nakon toga u sušilicu. Dolazi do odvajanja veće količine vlage i kao rezultat nastaje farmaceutska sol. Drugi dio otopine ubacuje se također u rotirajuću centrifugu koja djelomično odvaja vlagu i nastaje tzv. mokra sol. Dio mokre soli odvaja se i skladišti kao finalni produkt, a dio se transportira do nove sušilice koja smanjuje udio vlage na manje od 0,1 % i dobiva se suha sol. Jedan dio suhe soli koristi se za proizvodnju solnih tableta, a drugom dijelu dodaje se sredstvo protiv stvrdnjavanja. Nadalje, takva sol koristi se za proizvodnju soli za hranu i soli u granulama.

U fazi formulacije proizvoda i pri pakiranju dodaju se po potrebi željeni aditivi, sol se prosijava, razvrstava i oblikuje u svoj prodajni oblik, a nakon toga se pakira.

Na slici 2.3 prikazan je Dijagram cjevovoda i instrumentacije sustava za pročišćivanje sirove isplake. Naziv dijagrama dolazi od engleskog izraza „*Piping and Instrumentation Diagram*“, stoga kratica koja se često koristi nosi naziv P&ID dijagram. On shematski prikazuje funkcionalne relacije cjevovoda, instrumentacije i opreme. Prikazuje sve cjevovode uključujući i fizički slijed grana, redukcije, ventile, opremu, instrumente i kontrolne ventile. Neki od elemenata koje ovaj dijagram treba sadržavati su:

- instrumenti s oznakom
- mehanička oprema s imenima i brojevima
- svi ventili i njihove identifikacije
- veličine i imena cijevnih linija
- predviđeni fizički slijed opreme
- stalne startne i drenažne linije
- smjerovi protoka
- reference za međuspojeve
- oznake promjena klasa
- nivo kvalitete
- predviđeni ulazi
- razni otvori, slivnici, posebna oprema, linije za prikupljanje uzoraka, redukciju i nepovratne zaklopke
- kontrolne ulazne i izlazne podatke te međuveze
- računalni sustav kontrole ulaza, seizmičku kvalitetu. [3]



## 2.2. Radni uvjeti, kemijski sastav isplake i korišteni materijali

Unutar promatranog sustava za pročišćivanje i isparavanje isplake nalaze se 162 cijevi koje su uzete u razmatranje. Nazivni promjeri koji su prisutni kreću se u rasponu od 20 do 700 mm, a najzastupljeniji su oni do 250 mm.

Radne temperature medija koji se prenose ovim cijevima su u rasponu od 60 °C do 135 °C. Radni tlakovi kreću se u rasponu od 0 bara do 9,7 bara što svrstava ove cjevovode u niskotlačne.

Većina cijevi nalazi se u zatvorenom prostoru, a tek nekolicina proteže se između pojedinih zgrada unutar postrojenja. Za one cijevi koje se nalaze unutar zgrade ne postoji velika opasnost od atmosfere korozije, međutim cijevi koje se nalaze na otvorenom zraku podložne su različitim vremenskim uvjetima pa tako do promjena u kemijskom sastavu i mikrostrukturi može doći i zbog nametnutih radnih uvjeta s vanjske strane cijevi. Češće su one promjene koje nastaju s unutarnje strane cijevi, a osim mehaničkog i tribološkog opterećenja može ih uzrokovati i agresivni kemijski sastav medija.

Zbog toga je u tablici 2.1 opisan kemijski sastav sirove isplake.

Po kemijskom sastavu vidljivo je da se radi o kiseloj otopini, koja uvelike podsjeća na morsku vodu jer je jedino natrijev klorid prisutan u značajnijim količinama. Iako se kemijski sastav isplake mijenja kako isplaka prolazi kroz različite faze proizvodnje, sve promjene u materijalu komentirat će se u odnosu na kemijski sastav sirove isplake.

Materijali koji se koriste za izradu opisanih cijevi razne su vrste konstrukcijskih čelika među kojima su najviše zastupljeni austenitni nehrđajući čelici. Također, koriste se i polimerni kompoziti ojačani staklenim vlaknima. Cijevi od potonjeg materijala primjenjuju se bez dodatne zaštite površine, ali to nije slučaj kod čeličnih cijevi. Za čelične materijale primijenjeno je nekoliko postupaka zaštite površine, a to su: nagrizanje, pasivizacija, pjeskarenje te zaštitni premazi.

Za izradu cijevi unutar promatranog postrojenja koristi se nekoliko vrsta austenitnih nehrđajućih čelika, a one su:

- X1NiCrMoCu25-20-5
- X1CrNiMoCuN20-18-7
- X1NiCrMoCu32-28-7
- X6CrNiMoTi17-12-2.

Tablica 2.1 Kemijski sastav sirove isplake

<b>KEMIJSKI ELEMENT ILI SPOJ</b>	<b>UDIO</b>
<b>Natrijev klorid</b>	23,5-23,8 %
<b>Kalcij</b>	670,7 ÷ 1006,0 mg/kg
<b>Kalij</b>	70,7 ÷ 106,0 mg/kg
<b>Magnezij</b>	18,7 ÷ 28,0 mg/kg
<b>Mangan</b>	0,02 ÷ 0,03 mg/kg
<b>Bromidi</b>	17,5 ÷ 44,2 mg/kg
<b>Bor</b>	0,16 ÷ 0,24 mg/kg
<b>Aluminij</b>	0,03 ÷ 0,05 mg/kg
<b>Silicij</b>	1,8 ÷ 2,1 mg/kg
<b>Željezo</b>	0,05 ÷ 0,06 mg/kg
<b>Arsen</b>	0,0006 ÷ 0,0010 mg/kg
<b>Olovo</b>	0,034 ÷ 0,050 mg/kg
<b>Krom</b>	0,034 ÷ 0,050 mg/kg
<b>Cink</b>	0,034 ÷ 0,050 mg/kg
<b>Barij</b>	0,034 ÷ 0,050 mg/kg
<b>Kobalt</b>	0,034 ÷ 0,050 mg/kg
<b>Živa</b>	0,002 ÷ 0,0002 mg/kg
<b>Stroncij</b>	3,49 ÷ 5,24 mg/kg
<b>Organski ugljik</b>	1,33 ÷ 2,00 mg/kg
<b>Netopivi spojevi</b>	15,2 ÷ 22,8 mg/kg
<b>Karbonati</b>	126,0 ÷ 189,0 mg/kg
<b>Bikarbonati</b>	128,1 ÷ 192,2 mg/kg
<b>Nitrati</b>	14,7 ÷ 22,0 mg/kg
<b>Amonijak</b>	22,0 ÷ 33,0 mg/kg
<b>Fluor</b>	0,13 ÷ 0,2 mg/kg
<b>Sulfati</b>	1813,3 ÷ 2720,0 mg/kg
<b>Fosfati</b>	0,13 ÷ 0,2 mg/kg
<b>Sumpor</b>	450,0 ÷ 675,0 mg/kg
<b>CSB</b>	80,0 ÷ 120,0 mg/kg

### 2.3. Korozijski mehanizmi trošenja cijevi

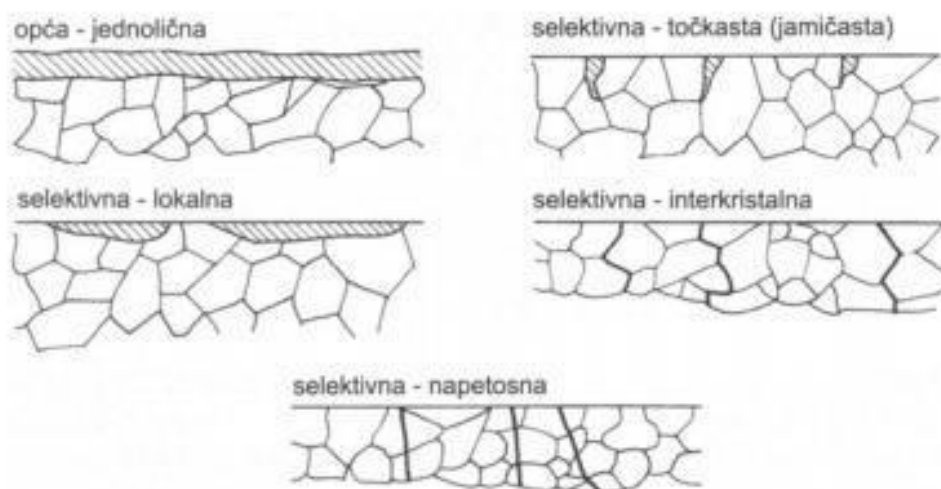
Korozija je spontano razaranje materijala pod djelovanjem okolnog medija – plina, kapljevine ili krutih agresivnih čestica. Ona može biti uzrokovana kemijskim ili elektrokemijskim procesima, pa je tako napravljena i osnovna podjela na kemijsku i elektrokemijsku koroziju. Prvi tip korozije nastaje djelovanjem vrućeg i suhog zraka te plinova ili neelektrolita, dok je za elektrokemijsku koroziju preduvjet postojanje elektrolita. Naime, kada su dva materijala s različitim elektropotencijalom spojena u glavanski par dolazi do korozije na način da se korodirani metal ponaša kao anoda i u obliku iona ulazi u otopinu. [4]

Ovi procesi trošenja česti su uzrok dotrajavanja cjevovodnih komponenti pa je stoga poželjno da materijal ima dobru korozivsku postojanost koja se definira kao otpornost materijala na djelovanje okolnog medija. Navedena otpornost procjenjuje se i mjeri preko: gubitka mase i volumena, promjene mehaničkih i ostalih svojstava tijekom korozivskog djelovanja, opažanja pojava površinskih oštećenja ili strukturnih promjena u nutrini presjeka te na brojne druge načine. [4]

Na konstrukcijama gdje postoji opasnost od korozije potrebno je paziti na: zagađivanje produktima korozije, propuštanje ili prokapavanje cjevovoda ili spremnika te na narušavanje mehaničkih i fizikalnih svojstava zbog djelovanja korozije. Da bismo utvrdili potrebnu korozivsku otpornost služimo se sljedećim kriterijima:

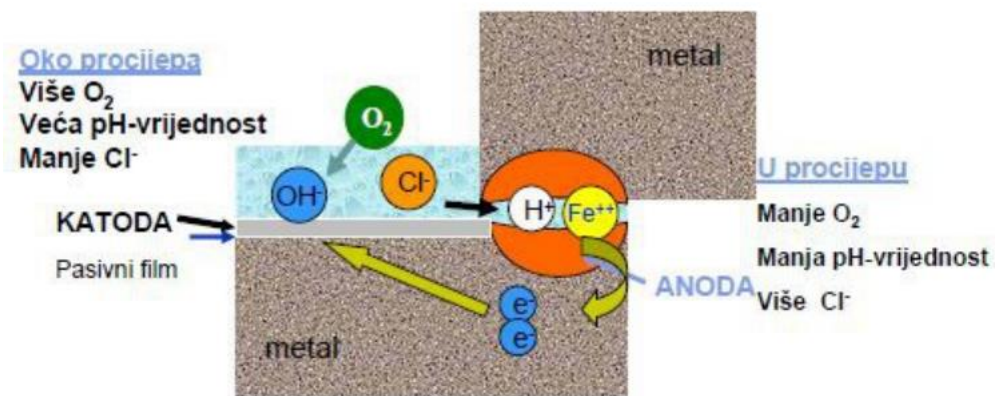
- dopušteni stupanj zagađenja česticama u uporabi
- predviđena ili tražena trajnost konstrukcije
- korozivske karakteristike okolnog medija
- posljedice i rizici od djelovanja korozije. [4]

Postoji više pojavnih oblika korozije, koji su prikazani na slikama 2.4 i 2.5, a podjela koja će u nastavku biti opisana temelji se na literaturi [4]:



Slika 2.4 Neki pojavnici oblici korozije [4]





Slika 2.5 Korozija u procjepu

**Opća korozija** najčešći je i najrašireniji, ali i najmanje opasan tip korozije koji nastupa jednolično po cijeloj površini dijela. Kod svih vrsta čelika opasnost od ovog tipa korozije raste s povećanjem udjela ugljika u čeliku.

Mnogo opasniji tipovi korozije su oni lokalni jer nisu toliko uočljivi, pogotovo ako započinju negdje ispod površine. Lokalna korozija može se podijeliti na kontaktnu, jamičastu, interkristalnu, napetosnu te koroziju u procjepu.

**Kontaktna korozija** nastaje kada se dva metala različitog elektropotencijala nalaze u kontaktu i okruženi su elektrolitom. Dolazi do stvaranja galvanskog članka pri čemu će više korodirati onaj metal koji se ponaša kao anoda.

Slika 2.6 pokazuje primjer dotrajavanja cijevi zbog djelovanja kontaktne korozije.



Slika 2.6 Primjer puknuća cijevi zbog djelovanja kontaktne korozije [5]

**Jamičasta korozija** elektrokemijski je tip korozije koji ne nastupa na cijeloj površini nekog dijela, a očituje se malim jamicama koje se šire prema unutrašnjosti i prerastaju u rupice. Rupice mogu uzrokovati koncentraciju naprezanja pa su stoga izrazito opasne. Uzrok korozije su lokalne nehomogenosti u strukturi ili kemijskom sastavu u prisutnosti elektrolita.

Slika 2.7 prikazuje primjer cjevovoda koji je oštećen djelovanjem jamičaste korozije.



Slika 2.7 Oštećenje cjevovoda zbog djelovanja jamičaste korozije [5]

**Interkristalna korozija** napreduje nevidljivo duž granica zrna i uzrokuje razaranje metalne veze u mikrostrukturi čelika, što rezultira raspadom cijelog strojnog dijela. Po granicama zrna izlučuju se razne nečistoće i različiti spojevi koji su rezultat kemijskih reakcija kao npr. karbidi ili oksidi, a oni samo ubrzavaju tijek korozije. Izrazito je opasna kod cijevi kroz koje struji agresivni medij jer razaranje materijala počinje na unutrašnjoj površini i napreduje prema vanjskoj, a uočeno se kada je već kasno.

**Napetosna korozija** javlja se kada je strojni dio izložen istovremenom djelovanju vlačnog naprezanja i agresivnog medija. Pukotine koje nastaju napreduju okomito na smjer vlačnog naprezanja, a šire se intrakristalno ili transkristalno. Karakteristična mjesta za nastanak ovog tipa korozije na cjevovodima bila bi hladno deformirana koljena i mjesta zavora gdje su prisutna povećana zaostala naprezanja.

**Korozija u procjepu** nastaje kada između dva dijela u kontaktu postoji zračnost koja je dovoljno velika da u nju uđe elektrolit, ali je opet premala da dođe do obnavljanja dotoka

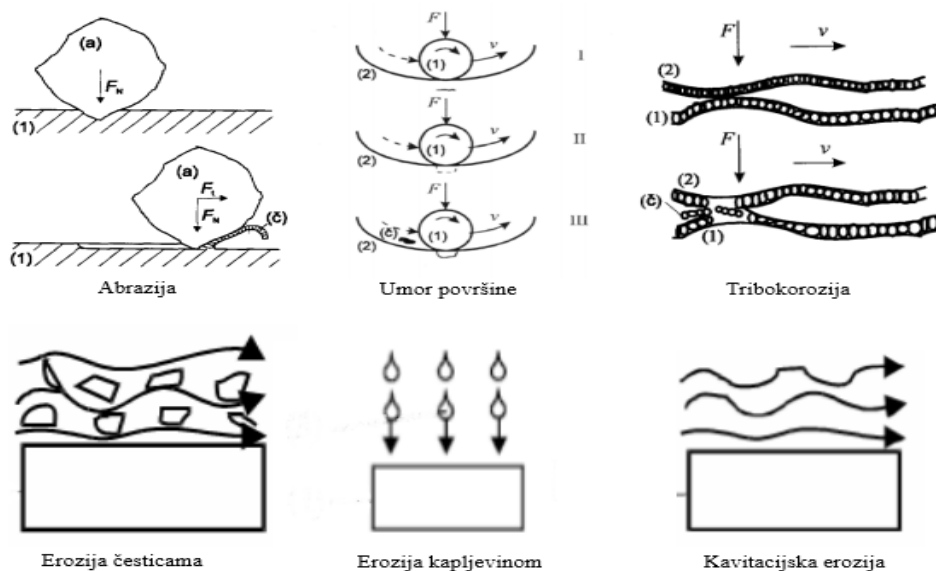
elektrolita i kisika. Ovaj tip korozije intenzivniji je u kloridnim otopinama poput morske vode, tako da je u slučaju modeliranja cjevovoda unutar solane ovo bitan korozijski mehanizam.

Brzina i vrsta mehanizma korozijskih procesa ovisi o unutrašnjim faktorima (sastav čelika, mikrostruktura, raspodjela naprezanja, ujednačenost sastava po presjeku, itd.) i o vanjskim faktorima (vrsta medija i njegov sastav, tlak i temperatura okolnog medija, brzina strujanja medija, mehanička i tribološka naprezanja, itd.).

#### 2.4. Tribološki mehanizmi trošenja cijevi

Tribološko trošenje materijala može se definirati kao gubitak materijala s površine krutog tijela uslijed dinamičkog dodira s drugim tijelom, fluidom i/ili česticama, uzrokovano trenjem dvaju materijala. [6] Najzastupljeniji mehanizmi trošenja kod cjevovoda su abrazija, umor površine i tribokorozija.

Slika 2.8 prikazuje jedinične događaje navedenih triboloških mehanizama za najčešće slučajeve trošenja u cjevovodima: eroziju česticama, eroziju kapljevinom i kavitacijsku eroziju.



Slika 2.8 Jedinični događaji pojedinih triboloških mehanizama trošenja

**Abrazija** je trošenje istiskivanjem materijala, uzrokovano tvrdim česticama ili tvrdim izbočinama. Dolazi do utiskivanja tvrdog materijala u mekši, a zbog relativnog gibanja između dvije površine dolazi do grebanja na mekšoj površini. Kao rezultat ovog tipa trošenja na površini mekšeg materijala vide se brazde koje su paralelne sa smjerom klizanja. [7]

**Umor površine** je mehanizam trošenja uzrokovan cikličkom promjenom naprezanja. Dolazi do stvaranja potpovršinskih pukotinica koje se vremenom povećavaju, prodiru prema površini, a mogu rezultirati prekidom površine i stvaranjem sitnih kuglastih čestica trošenja što na površini materijala ostavlja jame. [7]

**Tribokorozija** predstavlja mehanizam trošenja u koji su uključene kemijske i elektrokemijske reakcije materijala s okolišem. Kod male intenzivnosti na površini su vidljivi proizvodi tribokorozije, dok u intenzivnijim uvjetima dolazi do uklanjanja uglavnom praškastih oksidnih čestica i površina izgleda kao da je polirana. Radi se uglavnom o manje intenzivnom procesu trošenja. [7]

**Erozija** je slučaj trošenja koji nastupa uz istovremeno djelovanje agresivnog medija i mehaničkog trošenja uzrokovanog nstrujavanjem plina, tekućine ili pare. Dijeli se na eroziju česticama, kapljevnom i kavitacijsku eroziju. Kod prvog oblika tvrde čestice koje se nalaze u struji fluida udaraju od površinu materijala i izazivaju trošenje, a za drugi oblik karakteristično je da su ulogu tvrdih čestica preuzele kapljice fluida koje se sudaraju velikim brzinama s trošenom površinom. Kod kavitacijske erozije dolazi do stvaranja mjehurića pare koji onda naglo implodiraju i pritom izazivaju velika i brza oštećenja površine. [7]

Slika 2.9 prikazuje bakrenu cijev na kojoj je erozija izazvala puknuće cijevi.



Slika 2.9 Erozijsko trošenje bakrene cijevi [8]

## 2.5. Mehanički mehanizmi oštećenja cijevi

Iako su ovi mehanizmi najrjeđi razlog dotrajavanja i oni mogu biti uzrok puknuća cjevovoda. Mehaničko opterećenje može se podijeliti na statičko, dinamičko i udarno. Na prva dva načina opterećenja temelji se većina proračuna cijevi, pa je opasnost od njihovog štetnog utjecaja, za predviđeni rok trajanja cijevi, većinom otklonjena pravilnom provedbom proračuna jer će onda sigurno biti odabran materijal čija mehanička svojstva zadovoljavaju radne uvjete. Iako su i udarna opterećenja uključena u proračune njih je teže predvidjeti i ona se ne moraju pojaviti samo tijekom eksploatacije, već i u fazi izrade, transporta i montaže same cijevi. Zbog toga je potrebno sve faze izrade cjevovoda provesti pažljivo, a ako na cijevi nastane neko oštećenje potrebno ga je na vrijeme sanirati (prije puštanja cjevovoda u rad). Mehaničko opterećenje može izazvati geometrijske promjene na samoj cijevi koje mogu voditi ka zakazivanju, odnosno puknuću cjevovoda. Najčešće geometrijske promjene su: udubljenja, savinuća, ispupčenja, naboranost i ovalnost cijevi.

**Udubljenje** je deformacija stijenke cijevi prema unutra koja je izazvana mehaničkim udarcem s vanjske strane. Ono može biti obično ili s oštrim rubom.

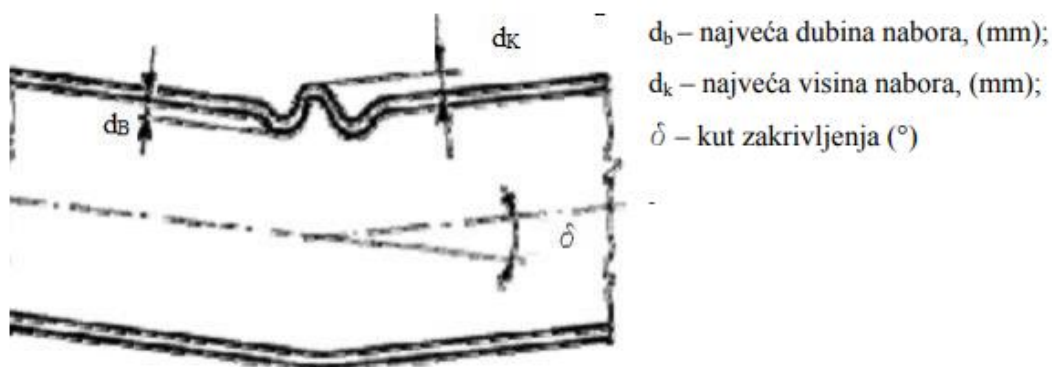
Na slici 2.10 prikazano je udubljenje na površini cijevi naftovoda.



Slika 2.10. Primjer udubljenja cijevi [9]



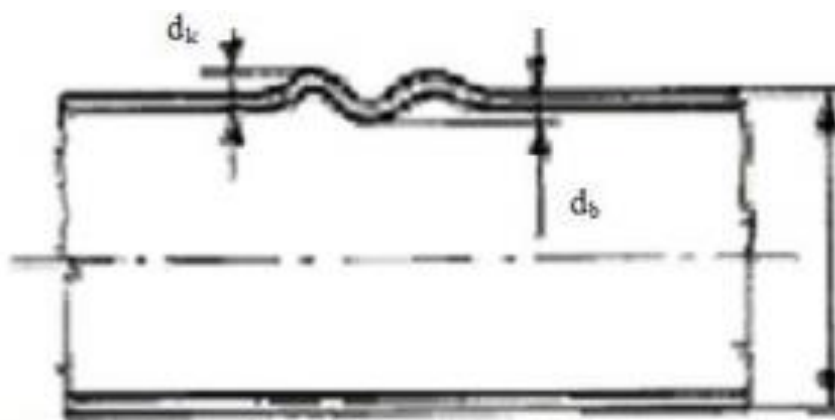
**Savinuće** cijevi može se opisati kao oštećenje pri kojem dolazi do otklona cijevi od prirodnog smjera pružanja. Ono može nastati zbog vanjskog mehaničkog udara ili zbog pomicanja zemlje. Na mjestu savinuća dolazi do stvaranja nabora s jedne strane, a s druge strane dolazi do istegnuća, što je i prikazano na slici 2.11. [9]



Slika 2.11 Primjer savinuća cijevi [9]

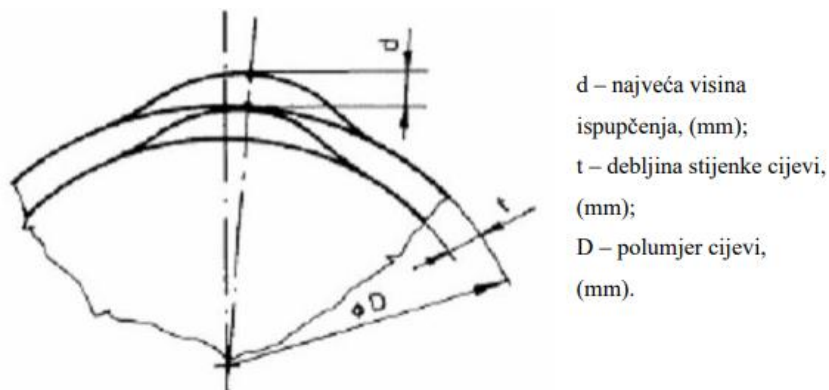
**Naboranost** cijevi vrsta je oštećenja kod kojeg s vanjske strane cijevi nastaju nabori bez da dolazi do savinuća. Ova vrsta oštećenja nastaje zbog pomicanja zemlje ili zbog grešaka prilikom proizvodnje same cijevi.

Slika 2.12 prikazuje naboranost cijevi, a oznake na njoj identične su kao i na slici 2.11.



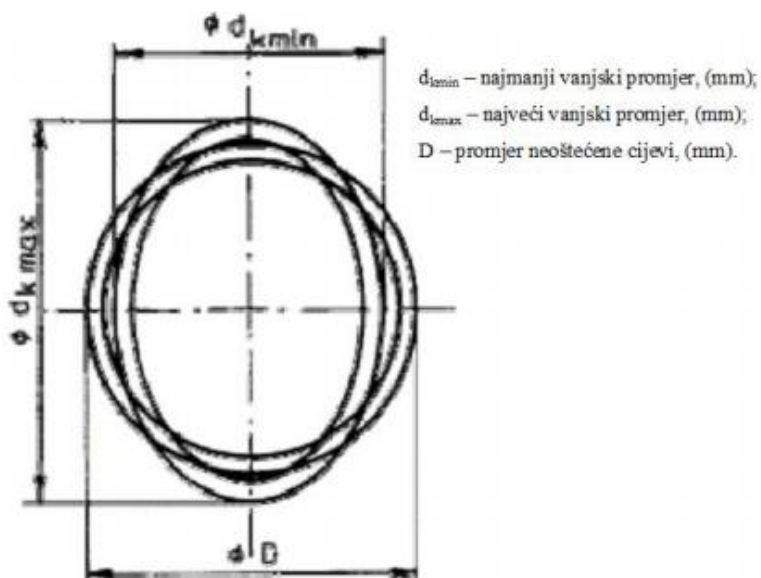
Slika 2.12 Primjer naboranosti cijevi [9]

**Ispupčenje** cijevi, prikazano na slici 2.13, oštećenje je koje za posljedicu ima deformaciju stijenke cijevi prema van bez oštih rubova. Ono može nastati prilikom promjene unutarnjeg tlaka u cijevi ukoliko na tom mjestu već postoji neko manje oštećenje. [9]



Slika 2.13 Ispupčenje cijevi [9]

**Ovalnost** cijevi, prikazano na slici 2.14, skoro je simetrična devijacija poprečnog presjeka cijevi koja za rezultat ima poprečni presjek cijevi u obliku elipse umjesto kruga. Na cijevi nema oštih prijelomnih točaka, a ovo oštećenje nastaje zbog vanjskog mehaničkog udara ili zbog grešaka prilikom proizvodnje. [9]



Slika 2.14 Poprečni presjek ovalne cijevi [9]

### 3. Čelici za cjevovode

Cijevi u ovom slučaju možemo promatrati kao konstrukcijski dio cjevovoda. Kako cjevovodi imaju već navedenu funkciju transportiranja tekućina ili plinova, za njihovu izradu najprikladniji su konstrukcijski čelici zbog svojih dovoljno dobrih mehaničkih i kemijskih karakteristika uz relativno manju cijenu u usporedbi s nekim drugim grupama materijala. Od svakog konstrukcijskog materijala traži se da zadovolji sljedeća svojstva ovisno o uvjetima primjene:

- **mehanička svojstva** (visoka granica razvlačenja, dovoljna istežljivost, otpornost na krhki lom, dovoljno visoka granica puzanja, čvrstoća pri povišenim temperaturama; žilavost i čvrstoća pri normalnim, sniženim i niskim temperaturama te dovoljna dinamička izdržljivost)
- **otpornost na trošenje** (što manja promjena stanja površine zbog međusobnog djelovanja dijelova u dodiru)
- **otpornost na koroziju** (korozijska postojanost u atmosferi ili u agresivnim tekućinama, otpornost na oksidaciju pri visokim temperaturama uz prisutnost različitih plinova)
- **tehnološka svojstva** (reznjivost, zavarljivost, hladna oblikovljivost). [4]

Konstrukcijski čelici jedna su od osnovnih grupa čelika, pa je razvojem tehnologije i samim razvojem materijala dobiveno puno podgrupa materijala koji se koriste za neku specifičnu primjenu. Za izradu cjevovoda najviše se koriste nehrđajući čelici, sitnozrnati mikrolegirani čelici povišene čvrstoće, neke grupe visokočvrstih čelika, čelici za rad na povišenim temperaturama te čelici za rad na niskim temperaturama. U okviru ovog Završnog rada detaljnije će se opisati prve dvije grupe jer su one najprikladnije i najzastupljenije. Visokočvrsti čelici iz ekonomskih razloga nisu optimalni za ovu primjenu. Čelici za rad na povišenim i visokim te sniženim temperaturama nisu najbolji izbor jer zadane radne temperature spadaju u normalne radne temperature za čelike. Važno je naglasiti da navedene grupe materijala nisu jedine grupe koje se koriste za izradu cjevovoda, cijevi se mogu izrađivati i od drugih materijala u nekim specifičnim uvjetima (npr. obojeni metali).

Postoje mnoge razlike između navedenih podgrupa čelika od kojih na sama svojstva materijala najviše utječu razlike u vrsti i udjelu legiranih elemenata te samoj toploj i hladnoj obradi materijala.



Utjecaj najzastupljenijih legirnih elemenata [4]:

- **Mangan** – veže na sebe sumpor koji je nepoželjan i djeluje dezoksidirajuće. Povećuje granicu razvlačenja kod konstrukcijskih čelika i djeluje povoljno na žilavost. Povećava sklonost pregrijavanju (brzom porastu zrna pri visokim temperaturama) i krhkosti nakon popuštanja. Također, radi se o gamagenom elementu tako da stabilizira austenitnu mikrostrukturu.
- **Silicij** – povišuje čvrstoću i otpornost na trošenje te djeluje dezoksidirajuće. Povišuje granicu elastičnosti kao i dinamičku izdržljivost. Pri toplinskoj obradi povećava sklonost razugljičenju površine.
- **Krom** – jaki karbidotvorac koji stvaranjem karbida povišuje otpornost na pritisak i otpornost na abrazijsko trošenje. Alfageni je element pa stabilizira feritnu mikrostrukturu. Kada ga ima preko 12 % u krutoj otopini dobiva se potpuna korozijska postojanost. Udarni rad loma čelika legiranih s Cr manji je nego kod ostalih čelika jednake razine čvrstoće. Povećava sklonost krhkosti nakon popuštanja te smanjuje toplinsku vodljivost i toplinsku rastezljivost.
- **Nikal** – jaki gamageni element koji promiče austenitnu mikrostrukturu. Ne tvori karbide i otapa se u FCC-rešetki željeza. Povišuje žilavost i pri niskim temperaturama. Smanjuje toplinsku vodljivost i toplinsku rastezljivost čelika.
- **Volfram** – jaki karbidotvorac čiji su karbidi vrlo tvrdi i toplinski postojani. Povišuje granicu razvlačenja, vlačnu čvrstoću, a u manjoj mjeri i žilavost. Sprječava porast zrna pri povišenim temperaturama.
- **Molibden** – utječe na povišenje granice razvlačenja i vlačne čvrstoće, kao i granice puzanja. Kod Cr-Ni i Mn-čelika dodaje se da bi smanjio opasnost od pojave krhkosti nakon popuštanja. Povoljno djeluje na formiranje sitnozrnate mikrostrukture. Jaki je karbidotvorac.
- **Vanadij** – jaki karbidotvorac koji povišuje tvrdoću i otpornost na trošenje pri normalnim i povišenim temperaturama, a povišuje i granicu razvlačenja. Usporava rast zrna pri povišenim temperaturama.
- **Kobalt** – rastvara se u rešetki željeza i proširuje austenitno područje. Usporava rast zrna pri povišenim temperaturama, omogućuje postojanost mikrostrukture te povišuje čvrstoću pri povišenim temperaturama.

- **Titanij** – ima jak afinitet prema kisiku, ugljiku, dušiku i sumporu. Najjači je karbidotvorac, a njegovi karbidi teško su topivi na povišenim temperaturama. Usitnjuje zrna i djeluje na sužavanje austenitnog područja.
- **Aluminij** – primjenjuje se kao dezoksidirajući element. Veže na sebe dušik i tako smanjuje opasnost od pojave starenja. Jako sužava austenitno područje i ne pokazuje značajan utjecaj na mehanička svojstva čelika.

### 3.1. Mikrolegirani sitnozrnati čelici povišene čvrstoće

Razvoj ove grupe materijala počinje krajem 20-ih godina prošlog stoljeća razvojem zavarljivih konstrukcijskih čelika. Motivacija za njihov razvoj bila je povećanje čvrstoće, odnosno granice razvlačenja, a danas se sve više pažnje posvećuje i svojstvima žilavosti, sposobnosti oblikovanja i zavarljivosti. Primjenom ovih čelika smanjuju se nosivi presjeci kod jednakih opterećenja, što dovodi do sniženja ukupnih troškova na materijal. U razvoju ove grupe čelika nastojao se zadržati povoljan omjer  $R_c/R_m$  (0,7 - 0,85), tzv. „plastična rezerva“, tako da se smanji opasnost od iznendanog loma. Povišenjem granice razvlačenja opada deformabilnost, a raste i osjetljivost prema krhkom lomu. Ne dolazi do pretjeranog rasta dinamičke izdržljivosti, pa se javlja i osjetljivost na urezno djelovanje. Niskim udjelom ugljika i legirnih elemenata postignuta je zadovoljavajuća zavarljivost.

Razlika u odnosu na uobičajen sastav konstrukcijskih čelika je u relativno niskom sadržaju ugljika od 0,02 do 0,2 % i dodatku mikrolegirajućih elemenata od 0,01 do 0,1 %.

Mikrolegirajući elementi utječu na :

- povišenje tvrdoće ferita zbog nastanka kristala mješanaca
- povišenje tvrdoće ferita zbog izlučenih čestica
- smanjenje veličine zrna ferita zbog usporavanja i pothlađenja transformacije austenita u ferit
- smanjenje veličine zrna zbog nastanka klica
- smanjenje veličine zrna zbog „kočenja“ rekristalizacije austenita. [10]

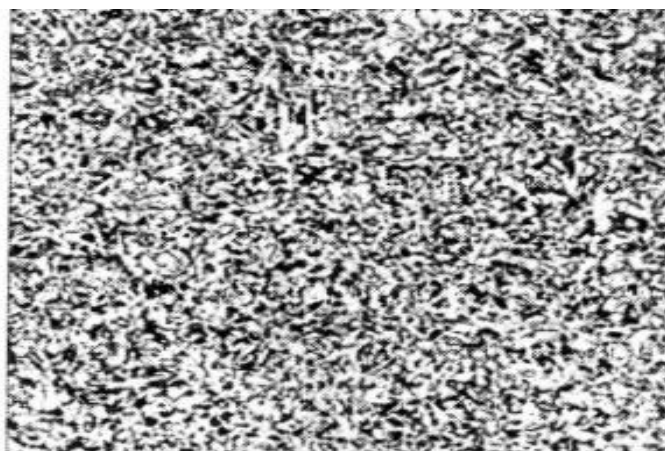
Postoje dva načina proizvodnje ovih čelika. Jedan način je tzv. kontrolirano valjanje u određenom temperaturnom intervalu uz određeni „plan“ smanjenja debljine, a drugi predstavlja kombinaciju valjanja i toplinske obrade (termomehanička obrada).

Svi načini povišenja čvrstoće čelika temeljeni su na otežanom kretanju dislokacija nastajanjem prepreka. Postoji pet osnovnih mehanizama očvrnuća:

- **Očvrnuće kristalima mješancima** – otopljeni strani atomi u rešetki željeza tvore intersticijske ili supstitucijske kristale mješance koji predstavljaju prepreke za gibanje dislokacija. Od svih načina očvrnuća ovaj daje najmanje efekte.
- **Očvrnuće martenzitnom transformacijom** – kaljenjem dolazi do transformacije austenita u martenzit čime se povisuje tvrdoća i čvrstoća, ali pada istezljivost i žilavost pa je nužno dodatno provesti popuštanje.
- **Očvrnuće hladnom deformacijom** – s većim stupnjem deformacije dolazi do većeg porasta granice razvlačenja jer raste i gustoća dislokacija, a žilavost se znatno smanjuje.
- **Očvrnuće usitnjenjem zrna** – zapreke gibanju dislokacija čine velikokutne granice zrna. Povoljnije je što sitnije zrno. Usitnjenjem zrna dolazi i do povećanja žilavosti. [4]
- **Očvrnuće precipitacijom i disperzijom faza** – dolazi do izlučivanja karbida ili intermetalnih spojeva i prijelaznih faza iz homogene mikrostrukture ferita, austenita ili martenzita. Ove faze nastaju kada se prekorači granica topljivosti stranih atoma u rešetki željeza i one predstavljaju prepreku gibanju dislokacija.

### 3.1.1. Sitnozrnati normalizirani mikrolegirani čelici (HSLA)

Razvijeni su iz čelika za nosive konstrukcije kao što su čelici oznake S355J0G3 i S355J2G3. Smireni su aluminijem i silicijem pa imaju sitniju feritno-perlitno mikrostrukturu.



Slika 3.1 Feritno-perlitna mikrostruktura sitnozrnatog čelika [10]

Dodavanjem malih količina pojedinih disperzoidnih elemenata (<0,1 %) kao što su npr.: Nb, V i Ti uz već spomenuto dodavanje Al, stvaraju se fino raspoređeni nitridi (AlN, VN, TiN), karbidi (VC, NbC) i karbonitridi (VCN) koji koče porast austenitnog zrna. Zagrijavanjem ohlađene taline na 1200 °C te valjanjem do uobičajenih temperatura valjanja zrno ostaje sitno, ako hlađenje nije bilo presporo. Snižanjem završne temperature valjanja, uz prisutnost precipitata otežava se rekristalizacija austenita te se takav sitnozrnat pretvara u sitnu feritno-perlitnu strukturu. Ako se nije kontrolirano valjalo do dovoljno niske temperature, mikrostruktura se može popraviti normalizacijskim žarenjem.

Visoka čvrstoća i granica razvlačenja ovih čelika rezultat je kombiniranog utjecaja precipitata i usitnjenja zrna. Također, povećanjem udjela perlita raste čvrstoća, ali se smanjuje žilavost i zavarljivost. Stvaranjem kristala mješanaca (legiranje s Mn, Ni i Cr) raste čvrstoća, pada žilavost i zavarljivost, pada temperatura pretvorbe austenita i smanjuje se gornja kritična brzina hlađenja. Ovi čelici nisu osjetljivi na krhki lom i imaju nisku prijelaznu temperaturu. Dobra zavarljivost postiže se niskim masenim udjelom ugljika (<0,2 %) i ekvivalentom ugljika ispod 0,4.

Kemijski sastav ovih čelika nije propisan, već su propisana samo mehanička svojstva. Kako svaka čeličana ostvaruje tražena svojstva specifičnom kombinacijom elemenata teško je dati neki generalni opis korozijske postojanosti jer se ona bitno mijenja za svaku kombinaciju legiranih elemenata. U tablici 3.1 prikazana su mehanička svojstva nekih sitnozrnatih normaliziranih mikrolegiranih čelika.

Tablica 3.1 Mehanička svojstva sitnozrnatih normaliziranih mikrolegiranih čelika [11]

Mehanička svojstva nakon normalizacije, debljina stjenke < 60mm					
Oznaka čelika	R <sub>m</sub> , N/mm <sup>2</sup>	R <sub>e</sub> , N/mm <sup>2</sup>	KV pri 0°C, J	A (%)	Grupa čelika po CR ISO 15608
P275NL1	390-510	275	43-50	24	1.1
P285NH	370-510	285	34	21-23	1.1
P355NH	490-630	355	35-40	22	1.2
P355NL1	490-630	355	43-50	22	1.2
P460NH	570-720	460	35-40	16-19	1.3
P460NL1	570-720	460	43-50	17-19	1.3

### 3.1.2. Poboľšani sitnozrnati mikrolegirani čelici

Ova skupina čelika razvijena je u trećoj etapi razvoja nelegiranih čelika za nosive konstrukcije. Čelici su kaljeni u vodi s temperature oblikovanja i popušteni u čeličani pri 680 do 710 °C. Cilj je postići mikrostrukturu niskougličnog martenzita ili donjeg bainita. Da bi se osigurala tražena mikrostruktura, udjeli legiranih elemenata (Cr, Ni, Mo, B) određeni su tako da se omogući zakaljivost hlađenjem na zraku (kod zavarivanja), a da se pritom izbjegne stvaranje ferita. Dobra zavarljivost osigurana je s udjelom ugljika ispod 0,2 %. Pri zavarivanju mora se izbjeći stvaranje igličastog martenzita i poligonalnog ferita te je poželjna manja količina unešene topline.

Niskouglični martenzit u mikrostrukturi osigurava odlična svojstva čvrstoće i žilavosti, a povećava i otpornost na krhki lom u odnosu na feritno-perlitnu i homogenu bainitnu mikrostrukturu. Mikrolegiranjem se povisuje  $M_s$  temperatura (oko 400 °C) tako da pri hlađenju dolazi do poboljšavanja samopopuštenjem martenzita u površinskim slojevima toplinom jezgre, čime se poboljšava žilavost čelika.

Mikrolegiranjem se žele ostvariti sljedeći učinci:

- smanjiti utjecaj debljine tako da se legiranjem ostvari što viša prokaljenost
- hlađenjem na zraku dobiti niskouglični martenzit ili donji bainit kako bi pri zavarivanju svojstva zavara bila što bliže svojstvima osnovnog materijala
- izbjeći stvaranje ferita hlađenjem na zraku čime mogu nastati pukotine
- količine elemenata moraju biti tako ograničene da ne snize  $M_s$  temperaturu i osiguraju samopopuštanje martenzita
- otpornost na popuštanje ovih zavarljivih čelika treba biti što veća kako kod zavarivanja ne bi došlo do pada tvrdoće na mjestima gdje je osnovni materijal ugrijan iznad temperature popuštanja
- disperzoidni elementi (V, Zr, Ti, B) trebaju omogućiti stvaranje sitnog zrna. [4]

U tablici 3.2 prikazana su mehanička svojstva nekih poboljšanih sitnozrnatih čelika.

Tablica 3.2 Mehanička svojstva poboljšanih sitnozrnatih čelika

Mehanička svojstva nakon kaljenja i popuštanja, debljina stjenke < 100mm					
Oznaka čelika	R <sub>m</sub> , N/mm <sup>2</sup>	R <sub>e</sub> , N/mm <sup>2</sup>	KV pri 0°C, J	A (%)	Grupa čelika po CR ISO 15608
P460Q	550-720	460	40	19	3.1
P460QL1	550-720	460	60	19	3.1
P500Q	590-770	500	40	17	3.1
P500QL2	590-770	500	80	17	3.1
P620Q	740-930	620	31	14	3.1
P690QH	770-940	690	31-40	14-16	3.1
P690QL1	770-940	690	39-60	14-16	3.1

### 3.2. Nehrđajući čelici

Nehrđajući ili korozijski postojani čelici grupa su metalnih materijala koji se koriste prvenstveno zbog svoje korozijske postojanosti za specifičnu primjenu ili specifični okoliš. Njihov razvoj počinje 30-ih godina 19. stoljeća kada je otkriveno da su željezo-krom legure otpornije na djelovanje određenih kiselina. Daljnjim razvojem pokušao se definirati točan maseni udio legirnih elemenata da bi se čelik smatrao nehrđajućim. Isprva je udio kroma bio jako velik (30 %), a početkom 20. stoljeća otkrivena je povezanost kroma i otpornosti prema koroziji. Tada je utvrđeno da je legura s najmanje 12 %Cr značajno otpornija na koroziju. Idući korak u razvoju ove grupe materijala bio je sniženje udjela ugljika te legiranje s drugim legirnim elementima kao npr. niklom. Dodavanjem nikla dobiven je nehrđajući čelik nazvan „18/8“ sa 18 %Cr i 8 %Ni i austenitnom mikrostrukturom koji je otporniji na djelovanje kiselina.

Legirni elementi (Cr, Ni, Mo, W, Ti, Al) potiču stvaranje tanke guste zaštitne prevlake oksida, koji štite nehrđajuće čelike od korozije (tzv. pasivizacija površine). Svi navedeni legirni elementi moraju biti otopljeni u kristalu mješancu željeza. Udio ugljika treba biti što manji, u suprotnom, može doći do stvaranja kromovih (ili nekih drugih) karbida koji osiromašuju čvrstu otopinu s legirnim elementima i tako smanjuju korozijsku postojanost.

Postoje dva nužna uvjeta da bi čelik bio potpuno korozijski postojan. Osim već navedenog uvjeta da čelik mora imati barem 12 % kroma u čvrstoj otopini, drugi uvjet potpune korozijske postojanosti je homogena monofazna mikrostruktura. Takvim mikrostrukturnim stanjem, bez karbida, oksida ili nekih drugih intermetalnih faza, smanjuje se opasnost od elektrokemijske korozije. Monofazna feritna mikrostruktura postiže se legiranjem s alfa genim elementima

(feritotvorcima) od kojih je najjači Cr i uz njega: Si, Al, Mo, V, Nb i Ti. Gamageni elementi (austenitotvorci) omogućuju stvaranje monofazne austenitne mikrostrukture i to su: Ni – kao najjači, Mn, Co, Cu i N. Ipak, postoje vrste s namjerno postignutom dvojnomo mikrostrukturom i kod njih je važno da razlika potencijala bude što je moguće manja kako u agresivnom mediju ne bi došlo do korozije.

Legiranje molibdenom omogućava lakše pasiviziranje, te poboljšava korozijsku postojanost i otpornost na jamičastu koroziju Cr-Ni čelika. Legiranjem jakim karbidotvorcima (npr. Ti, Nb) omogućava se izbjegavanje interkristalne korozije. Nehrđajući čelici redovito se depasiviraju u kloridnoj kiselini, u sulfatnoj kiselini srednjih koncentracija, osobito pri povišenim temperaturama te u reducirajućim elektrolitima. [12]

S obzirom na mikrostrukturu, nehrđajući čelici dijele se u četiri osnovne grupe:

- feritni nehrđajući čelici
- austenitni nehrđajući čelici
- dupleks nehrđajući čelici
- martenzitni nehrđajući čelici.

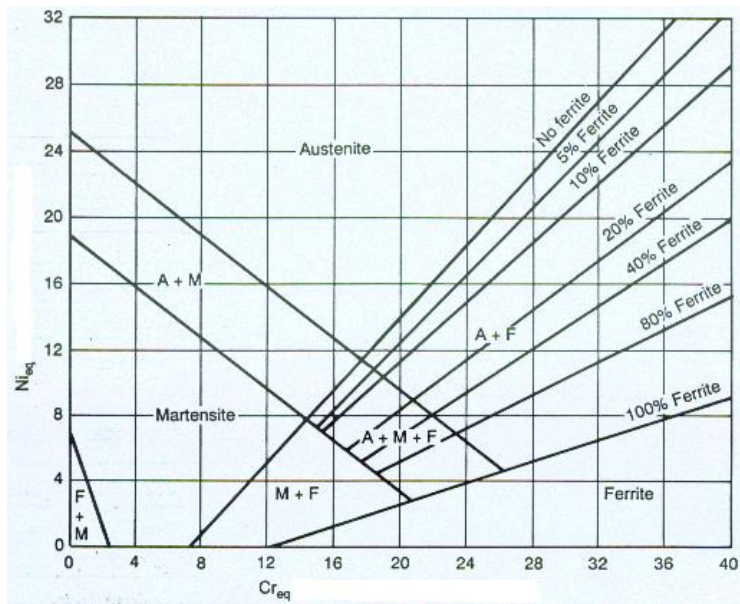
Daljnijim razvojem ovih grupa nastale su manje podgrupe kao npr. mekomartenzitni čelici i superferitni čelici.

Postignuta mikrostruktura može se utvrditi korištenjem tzv. strukturnih dijagrama. Primjer jednog takvog dijagrama je Schaefflerov dijagram prizan na slici 3.2. Njemu se na ordinati nalazi Ni-ekvivalent ( $Ni_e$ ), a na apscisi Cr-ekvivalent ( $Cr_e$ ).

$Cr_e$  i  $Ni_e$  računaju se prema sljedećim formulama:

$$Cr_e = \%Cr + 2 \cdot (\%Si) + 1,5 \cdot (\%Mo) + 0,5 \cdot (\%V + \%Nb + \%Ti) + 1 \cdot (\%Al)$$

$$Ni_e = \%Ni + 30 \cdot (\%C) + 0,5 \cdot (\%Mn) + 0,6 \cdot (\%Cu) + 20 \cdot (\%N) + 0,5 \cdot (\%Co)$$



Slika 3.2 Schaefflerov dijagram

Nehrđajući čelici su posebno važni zbog odlične korozijske i toplinske otpornosti, visokog odnosa čvrstoće s obzirom na masu, dobrih svojstava kod niskih temperatura, niske magnetske permeabilnosti, itd. [13]

### 3.2.1. Feritni nehrđajući čelici

Feritni su čelici legure temeljene na Fe-Cr-C sustavu u kojima je glavni legirni element krom, a mogu sadržavati i manju količinu Mo, Ti, Nb i drugih legirnih elemenata. Sadrže <0,1 %C i 10,5 do 30 %Cr i zbog toga zadržavaju feritnu mikrostrukturu. Nemaju sposobnost fazne transformacije (nisu zakaljivi).

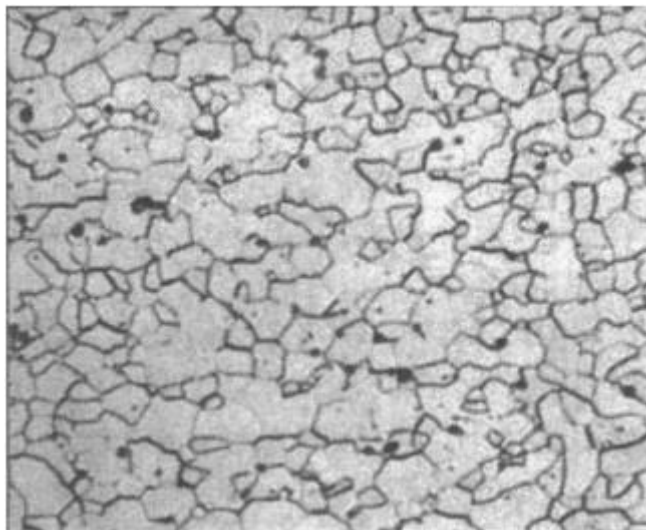
Mikrostruktura feritnih čelika prikazana je na slici 3.3.

Usitnjenje zrna i povećanje čvrstoće može se postići hladnom deformacijom (stupanj deformacije 30 do 50 %) i rekristalizacijskim žarenjem. Povećanje čvrstoće moguće je postići dodavanjem dušika i ugljika, ali to nosi opasnost od pojave krhkosti.

Fazna transformacija može se dogoditi ako u mikrostrukturi ovih čelika postoji određeni udio austenita i ako je hlađenje s temperature na kojoj je u mikrostrukturi prisutan austenit bilo prebrzo. Nastali martenzit u feritnim čelicima povisuje sklonost prema hladnim pukotinama pri



zavarivanju, snizuje istežljivost, povećava lomnu žilavost te izrazito loše djeluje na korozivsku postojanost.



Slika 3.3 Mikrostruktura feritnih nehrđajućih čelika

Ovi su čelici postojani prema oksidirajućim kiselinama ( $\text{HNO}_3$ ) i neosjetljivi su na plinove koji sadrže sumpor, za razliku od austenitnih čelika. Iako su manje postojani prema kloridnim otopinama kao što je morska voda, nisu osjetljivi na pojavu napetosne korozije u tom okruženju. Ako su legirani s molibdenom, umjereno su postojani na pojavu jamičaste korozije. Nisu korozivski otporni na rastaljene metale (Al, Sb i Pb), soli i reducirajuće kiseline. Primjenjuju se za slučajeve kada je otpornost na koroziju važnija od mehaničkih svojstava.

Ova grupa čelika relativno je mekana i feromagnetična. Oblikovljivost deformiranjem je slaba, ali je zato obradivost odvajanjem čestica bolja nego kod austenitnih čelika. Skloni su lomljivosti pri niskim temperaturama, a cijenom su pristupačniji od ostalih čelika zbog niskog sadržaja legiranih elemenata. Isporučuju se u žarenom i toplo valjanom stanju, a primjenjuju u brušenom ili fino poliranom žarenom stanju.

Prema sadržaju kroma feritni čelici se dijele na:

- vrste s nižim udjelom kroma (10,5-14 %Cr)
- vrste sa srednjim udjelom kroma (14-18 %Cr)
- vrste s visokim udjelom kroma (18-30 %Cr).

Feritni čelici teže se zavaruju, osobito one vrste sa srednjim i visokim udjelom kroma. Primjena je ograničena do 400 °C zbog smanjenja žilavosti.

Tri su glavna uzroka smanjenja žilavosti kod feritnih čelika: krhkost 475 °C, formiranje sigma faze i visokotemperaturna krhkost.

**Krhkost 475 °C** nastaje kada se feritni čelici drže dulje vrijeme u području između 425 i 550 °C. Dolazi do stvaranja alfa-prim ( $\alpha'$ ) faze koja izaziva povećanje tvrdoće i vlačne čvrstoće i drastičan pad žilavosti, istežljivosti i korozijske postojanosti.  $\alpha'$  faza nemagnetična je i ekstremno sitna, bogata je kromom, a njezina kristalna struktura jednaka je onoj  $\alpha$ -faze (BCC-rešetka). Pojava krhkosti 475 °C je reverzibilna. Alfa-prim faza se otapa, a dobra svojstva čelika vraćaju se žarenjem na temperaturi između 550 i 600 °C. [14]

**Krhkost izazvana sigma-fazom** nastaje u Fe-Cr legurama s 20-70 %Cr, na temperaturi 500-800 °C. Nastala sigma-faza bogata je kromom, to je tvrda, krhka i nemagnetična intermetalna faza. Ima tetragonalnu, prostorno centriranu kristalnu strukturu. Sklonost nastanku ove faze raste s povećanjem sadržaja Cr i Mo. Poguban je njezin utjecaj na mehanička i korozijska svojstva, a eliminirati se može kratkotrajnim žarenjem iznad 800 °C.

**Visokotemperaturna krhkost** nastaje zbog mikrostrukturnih promjena na temperaturi višoj od  $0,7 \cdot T_i$  (temperatura tališta) koje se postižu pri zavarivanju i termomehaničkoj obradi čelika. Na visokoj temperaturi intersticijski elementi otopljeni su u feritu, hlađenjem nastaju karbidi, nitridi i karbonitridi u obliku sitnih precipitata. Nastali precipitati smanjuju žilavost i narušavaju korozijsku postojanost. Osjetljivost čelika na ovaj tip krhkosti ovisi o udjelu Cr i intersticijskih elemenata (C, N, O), te o veličini kristalnih zrna. Nastalo stanje može se popraviti žarenjem čelika između 730 i 790 °C. [14]

Razvojem feritnih nehrđajućih čelika nastali su **superferitni čelici** (eng. *Extra Low Additions - ELA*). Povećanjem čistoće sastava čelika pročišćavanjem u vakuumskim pećima i u elektronskom mlazu, sniženjem %C, povišenjem %Cr te legiranjem s Mo, Ni, Ti ili Nb poboljšana su neka od lošijih svojstava feritnih čelika. Ovi čelici imaju veću otpornost na kloridnu napetosnu koroziju, interkristalnu koroziju, veću žilavost pri niskim temperaturama te veću granicu razvlačenja u odnosu na feritne čelike. Zbog tih svojstava i niže cijene mogu biti nadomjestak za skuplje austenitne čelike. [4]

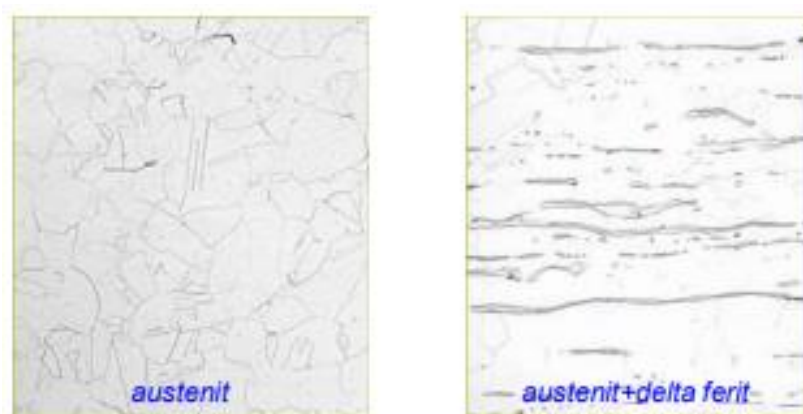
Tablica 3.3 prikazuje neka najbitnija mehanička svojstva feritnih čelika.

Tablica 3.3 Mehanička svojstva nekih feritnih korozijski postojanih čelika [11]

Mehanička svojstva nakon normalizacije, debljina stjenke < 60mm					
Oznaka čelika	R <sub>m</sub> , N/mm <sup>2</sup>	R <sub>e</sub> , N/mm <sup>2</sup>	KV pri 0°C, J	A (%)	Grupa čelika po CR ISO 15608
P275NL1	390-510	275	43-50	24	1.1
P285NH	370-510	285	34	21-23	1.1
P355NH	490-630	355	35-40	22	1.2
P355NL1	490-630	355	43-50	22	1.2
P460NH	570-720	460	35-40	16-19	1.3
P460NL1	570-720	460	43-50	17-19	1.3

### 3.2.2. Austenitni nehrđajući čelici

Austenitni nehrđajući čelici najveća su i najčešće korištena grupa nehrđajućih čelika. Radi se o visokolegiranim čelicima s Cr (16 do 26 %), Ni (8 do 20 %) i Mn ( $\leq 2$  %). Mikrostruktura austenitnih nehrđajućih čelika prvenstveno može biti potpuno austenitna ili austenitno-feritna s 5 do 10 % delta-ferita. Dubokim hlađenjem ili hladnom deformacijom delta-ferit može se transformirati u martenzit. Delta ferit negativno djeluje na ponašanje čelika pri toploj obradi, ali je ipak nužan zbog otežavanja pojave toplih pukotina. Tipična mikrostruktura ove grupe čelika prikazana je na slici 3.4.



Slika 3.4 Mikrostruktura austenitnih nehrđajućih čelika [14]

Maseni udio ugljika treba biti što manji zbog manje opasnosti od stvaranja karbida tipa  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  koji osiromašuju periferne zone austenitnog zrna s legirnim elementima. Krom treba biti zastupljen u što većoj mjeri zbog uvjeta antikorozivnosti. Maseni udio nikla treba biti što viši jer je to gamageni element koji mora prevladati alfageno djelovanje Cr, tako da nastane austenitna mikrostruktura. Može im se dodati još i Mo, N, Al, Cu, Ti, Nb, Ta, Se i S koji poboljšavaju otpornost na neke specifične oblike korozije, poboljšavaju mehanička svojstva i poboljšavaju obradivost. Mo, Ti, Nb i Ta pospješuju pojavu ferita u mikrostrukturi ili djeluju stabilizirajuće kod opasnosti od interkristalne korozije. Povišeni maseni udio dušika djeluje naročito na povišenje čvrstoće i otpornosti na napetosnu i jamičastu koroziju. Također dušik proširuje područje austenita te snižava temperaturu početka stvaranja martenzita.

Glavna svojstva austenitnih nehrđajućih čelika:

- nema mogućnosti usitnjavanja zrna
- nemagnetični su
- veće su napetosti i deformacije tijekom zavarivanja nego kod feritnih čelika
- odlična plastičnost
- legiranjem s molibdenom, volframom i vanadijem postiže se dobra otpornost prema puzanju pri temperaturama iznad  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$
- visoka žilavost, oksidacijska i korozijska otpornost
- visok odnos čvrstoća/masa
- dobra svojstva pri niskim temperaturama
- postojana austenitna struktura od „solidus“ temperature do ispod sobne temperature
- kubično plošno centrirana FCC-rešetka koja osigurava visoku deformabilnost
- nisu skloni povećanju zrna u zoni utjecaja topline tijekom zavarivanja. [10]

Iako imaju visoku korozijsku otpornost, kod ovih čelika može doći do senzibilizacije koja drastično smanjuje otpornost na interkristalnu, rupičastu i napetosnu koroziju, te koroziju u procjepu. Naime, duljim zadržavanjem između  $425$  i  $870\text{ }^{\circ}\text{C}$  formiraju se po granicama zrna karbidi tipa  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ . Količina karbida ovisi o temperaturi i vremenu držanja. Nastankom karbida smanjuje se sadržaj kroma u području oko granice zrna. Kada se naruši prvi zahtjev za korozijsku postojanost čelika ( $>12\text{ \%Cr}$ ), dolazi do interkristalne korozije. Također, senzibilizacijom se kvare i mehanička svojstva. Ova pojava može se spriječiti izborom čelika

sa smanjenim udjelom ugljika (<0,03 %) te dodavanjem stabilizatora (Ti i/ili Nb). Ako je pak već došlo do senzibilizacije, stanje se može popraviti kratkotrajnim žarenjem na visokoj temperaturi uz naglo hlađenje ili dugotrajnim žarenjem na nižim temperaturama.

Sigma-, chi-, eta- i Lavsova-faza neke su od intermetalnih faza koje u određenim uvjetima mogu nastati u austenitnim nehrđajućim čelicima. Lakše i brže nastaju u čelicima koji sadrže molibden, niobij i titanij. U austenitnim čelicima s potpuno austenitnom mikrostrukturom sigma-faza teško može nastati. Naprotiv, kada je u mikrostrukтури prisutan delta-ferit nastaje u vrlo kratkom vremenu. Ugljik i dušik usporavaju rast precipitata sigma-faze. [13]

Tablica 3.4 prikazuje kemijski sastav austenitnih čelika koji se koriste za cijevi unutar promatranog sustava za pročišćivanje i isparavanje isplake, a u tablici 3.5 prikazana su njihova mehanička svojstva.

Tablica 3.4 Kemijski sastav austenitnih nehrđajućih čelika

Oznaka čelika	Maseni udio elemenata, %										
	C	Si	Mn	Ni	P	S	Cr	Mo	N	Cu	Ti
X1NiCrMoCu25-20-5	<0,02	<0,7	<2	24-26	<0,03	<0,01	19-21	4-5	<0,15	1,2-2	0
X1CrNiMoCuN20-18-7	<0,02	<0,7	<1	17,5-18,5	<0,03	<0,01	19,5-20,5	6-7	0,18-0,25	0,5-1	0
X1NiCrMoCu32-28-7	<0,015	<0,3	<2	30-32	<0,02	<0,01	26-28	6-7	0,15-0,25	1-1,4	0
X6CrNiMoTi17-12-2	<0,08	<1	<2	10,5-13,5	<0,045	<0,015	16,5-18,5	2-2,5	-	-	<0,7

Tablica 3.5 Mehanička svojstva austenitnih nehrđajućih čelika

Oznaka čelika	R <sub>m</sub> , N/mm <sup>2</sup>	R <sub>p0,2</sub> , N/mm <sup>2</sup>	KV, pri +20°C, J	KV, pri -196°C, J	A, %
X1NiCrMoCu25-20-5	520-730	220-230	60-100	60	30-35
X1CrNiMoCuN20-18-7	650-850	300-340	60-100	60	30-40
X1NiCrMoCu32-28-7	650-850	280	60-100	60	40
X6CrNiMoTi17-12-2	500-700	200-240	60-100	60	30-40

X1NiCrMoCu25-20-5 pripada skupini naprednih superaustenitnih čelika i često se koristi u sustavima za desalinizaciju vode. Zbog visokog udjela kroma i nikla, te zbog legiranja bakrom ovaj materijal ima visoku otpornost na razne kiseline, otopine soli i morsku vodu. Također ima odličnu otpornost na interkristalnu, jamičastu i napetosnu koroziju. Zavarljivost mu je dobra, maksimalna temperatura primjene je oko 400 °C. Visok udio kroma i molibdena potiče pasivizaciju površine i poboljšava mehanička svojstva.

X1CrNiMoCuN20-18-7 ima ultra visoku čvrstoću te vrhunske karakteristike žilavosti i zavarljivosti. Legiranje dušikom dodatno povisuje otpornost na jamičastu i napetosnu koroziju, a zbog niskog sadržaja ugljika opasnost od senzibilizacije i interkristalne korozije svedena je na najmanju moguću mjeru.

X1NiCrMoCu32-28-7 je vrsta legure s visokim udjelom nikla, kroma i molibdena. Ima široku primjenu u kemijskoj industriji zbog visoke korozijske otpornosti na razne reducirajuće i oksidirajuće medije, pa tako i na otopinu natrijeva klorida. Također posjeduje dobru oblikovljivost i zavarljivost. Dušik u ovoj leguri stabilizira austenit i otežava izlučivanje intermetalnih spojeva.

X6CrNiMoTi17-12-2 je vrsta čelika stabiliziranog titanijem. Legiranje titanijem sprječava senzibilizaciju prilikom zavarivanja i u konačnici čini čelik neosjetljivim na interkristalnu koroziju. Osim toga, otporan je i na jamičastu koroziju u većini kiselina i soli s umjerenim koncentracijama. Posjeduje relativno dobru čvrstoću na povišenim temperaturama, dobru zavarljivost i oblikovljivost u hladnom stanju.

### 3.2.3. Dupleks nehrđajući čelici

Već iz samog naziva dupleks čelika vidljivo je da oni nemaju monofaznu mikrostrukturu, već se ona sastoji od austenita i ferita s 40 do 60 % ferita. Omjer ferita i austenita ovisi o kemijskom sastavu čelika (udjelu alfa i gama legiranih elemenata) i toplinskoj obradi. Iako je takvom mikrostrukturom narušen drugi uvjet korozijske postojanosti, njihova postojanost prema koroziji jednako je dobra, ako ne i bolja, od drugih nehrđajućih čelika. Povećana je postojanost na napetosnu koroziju u kloridnom okruženju kao i na sumporovodik. Također, ova grupa materijala ima izvrsnu otpornost na jamičastu koroziju. Otpornost na interkristalnu koroziju raste s povećanjem sadržaja ferita. Dupleks čelici manje su osjetljivi prema pojavi vodikove bolesti.

Vlačna čvrstoća i granica razvlačenja imaju veće vrijednosti u odnosu na austenitne čelike, a vrijednosti žilavosti nalaze se između feritnih i austenitnih čelika. Visok udio ferita čini ove čelike feromagnetičnima. Imaju višu toplinsku vodljivost i nižu toplinsku rastezljivost od austenitnih čelika. Nisu prikladni za toplinsku obradu. Nadalje, imaju veću tvrdoću, pa tako i otpornost na abrazijsko trošenje u usporedbi s austenitnim čelicima. Najviša temperatura primjene iznosi 350 °C, a najniža -50 °C. Ne smiju se primjenjivati na temperaturama većim od 350 °C jer dolazi do pojave „krhkosti 475“ po istom principu kao i kod feritnih čelika.

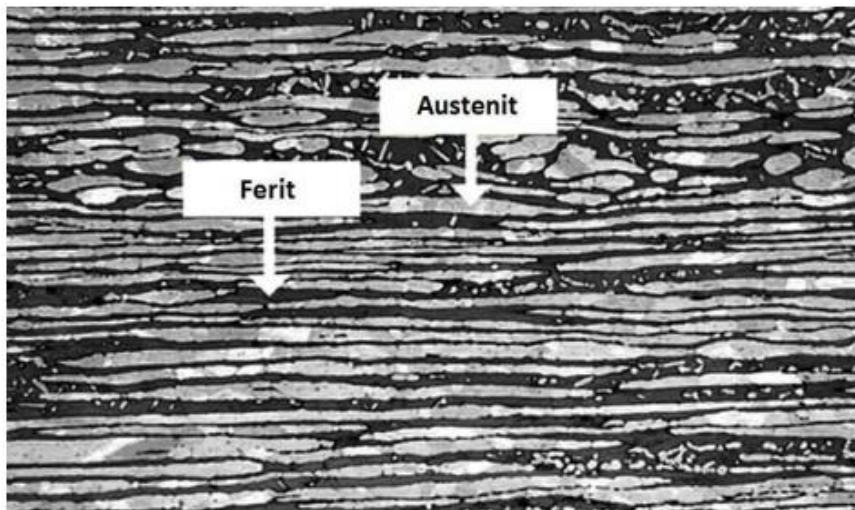
Glavni legirni elementi su krom (18 do 27 %), nikal (5 do 8 %) i molibden (1 do 4 %). Od ostalih legiranih elemenata prisutni su još dušik, molibden, bakar, silicij i volfram. Dušik u dupleks čelicima poboljšava zavarljivost, korozijsku postojanost i smanjuje opasnost od pojave krhkosti. Molibden, volfram i bakar dodaju se uglavnom zbog povišenja korozijske postojanosti.

Dvofaznost čelika može izazvati teškoće pri zavarivanju jer se zbog velikog unosa topline narušava izbalansirani odnos ferita i austenita na štetu austenita. Osim toga mogu se u mikrostruktuuri izlučiti neželjene alfa- i sigma-faza koje smanjuju žilavost čelika i loše djeluju na korozijsku postojanost. Zato u metalu zavara treba biti veći udio austenita.

Pojave koje uzrokuju krhkost dupleks čelika slične su onima kod feritnih čelika: sigma-faza i „krhkost 475“. Uklanjanje navedenih oblika krhkosti ostvaruje se zagrijavanjem čelika na 1050 do 1100 °C te hlađenjem u vodi. Žarenjem na 870 do 950 °C uklanjaju se kromovi karbidi koji nastaju po granicama ferit/austenit, iako je opasnost od nastanka kromovih karbida zbog niskog

udjela ugljika neznatna. Nakon takvog žarenja potrebno je provesti hlađenje na zraku ili u ulju zbog izbjegavanja nastanka sigma-faze i „krhkosti 475“. [10]

Na slici 3.5 prikazana je mikrostruktura dupleks nehrđajućeg čelika.



Slika 3.5 Mikrostruktura dupleks nehrđajućeg čelika [15]

#### 3.2.4. Martenzitni nehrđajući čelici

Martenzitni nehrđajući čelici su legure temeljene na Fe-Cr-C sustavu. Mikrostruktura ovih čelika je većinom monofazna martenzitna, a može biti i martenzitno-karbidna. Postiže se kaljenjem na zraku ili u ulju te naknadnim popuštanjem. Čelici s monofaznom mikrostrukturom imaju bolju korozivsku postojanost, ali i manju otpornost na abrazivsko trošenje u usporedbi s dvofaznom mikrostrukturom. Sadrže 0,15 do 1,2 % ugljika, a udio kroma je između 12 i 18 %. Čelici s nižim sadržajem ugljika koriste se kao konstrukcijski materijali, a oni s više ugljika kao alatni. Krom osigurava korozivsku postojanost, a kao jaki karbidotvorac uzrokuje stvaranje karbida koji povišuju tvrdoću, otpornost na trošenje i otpornost na povišene temperature. Ugljik je jaki promotor austenitne faze, povećava tvrdoću martenzita, povećava čvrstoću i otpornost na trošenje, ali i loše djeluje na korozivsku postojanost, zavarljivost i žilavost. Pritom vrijedi da ako čelik sadrži manje ugljika više će se kroma otopiti u austenitu i čelik će nakon kaljenja biti jače korozivski postojan. Osim Cr i C, često sadrže i molibden (<1,3 %) te vanadij. Molibden povećava korozivsku postojanost, poboljšava mehanička svojstva na sobnoj i povišenoj temperaturi, poboljšava obradivost odvajanjem čestica i odgađa okrupnjavanje karbidnih



čestica pri zagrijavanju. Vanadij ima važnu ulogu u sprječavanju rasta austenitnog zrna tijekom toplinske obrade.

Martenzitni čelici prvotno kristaliziraju iz taline u delta-ferit, a zatim hlađenjem prelaze u austenit. Daljnim kontroliranim hlađenjem austenit prelazi u martenzit. Da bi se postigla tražena korozijska otpornost i mehanička svojstva, potrebno je povisiti sadržaj kroma na 17 do 18 %. Međutim, porast sadržaja kroma neizbježno vodi ka proširenju područja delta-ferita. To se može izbjeći:

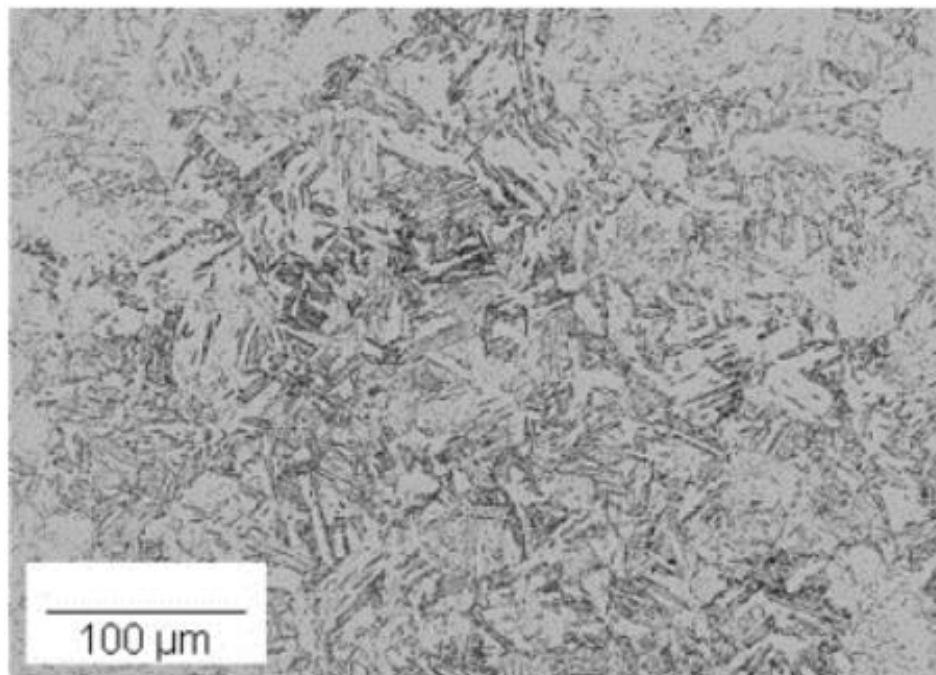
- povišenjem sadržaja ugljika, ali to nepovoljno utječe na korozijsku postojanost
- dodatkom određene količine nikla (1,5 do 2 %) koji sužava područje delta-ferita i širi područje austenita. [10]

Njihovo osnovno svojstvo je izvanredna kombinacija dobre korozijske postojanosti, visoke čvrstoće i tvrdoće, dobre otpornosti na toplinski i mehanički umor i izvrsne otpornosti na trošenje. Zbog povećanog sadržaja ugljika i smanjenog sadržaja kroma ova grupa čelika ima slabiju korozijsku postojanost u usporedbi s drugim grupama nehrđajućih čelika. Osjetljivi su prema vodikovoj bolesti u sulfidnoj okolini. U odnosu na feritne i austenitne čelike imaju višu tvrdoću i čvrstoću, te otpornost na trošenje. Imaju lošiju otpornost na udarni lom pri sniženim temperaturama. Imaju poboljšanu granicu razvlačenja i otpornost na puzanje pri povišenim temperaturama. Zbog nižeg sadržaja legiranih elemenata jeftiniji su od drugih nehrđajućih čelika. Ne koriste se na temperaturama iznad 650 °C zbog pada mehaničkih svojstava i korozijske postojanosti. Imaju najlošiju zavarljivost od svih nehrđajućih čelika jer pri hlađenju nakon zavarivanja u mikrostrukturi ostaje nepopušteni martenzit.

Primjenjuju se u uvjetima kada se od materijala traži visoka čvrstoća i tvrdoća uz blaže zahtjeve prema korozijskoj postojanosti.

Na slici 3.6 vidi se monofazna mikrostruktura martenzitnog nehrđajućeg čelika.

U tablici 3.6 prikazane su oznake nekih martenzitnih nehrđajućih čelika i njihova mehanička svojstva u ovisnosti o stanju.



Slika 3.6 Martenzitna mikrostruktura nehrđajućeg martenzitnog čelika

Tablica 3.6 Mehanička svojstva martenzitnih nehrđajućih čelika [11]

Oznaka čelika	Stanje	$R_m$ , N/mm <sup>2</sup>	$R_{p0,2}$ , N/mm <sup>2</sup>	A, %
X12Cr13	Žareno	485	275	20
	Srednje popušteno	690	550	15
	Visoko popušteno	825	620	12
X15Cr13	Žareno	485	275	20
	Srednje popušteno	690	550	15
	Visoko popušteno	825	620	12
X55CrMo14	Žareno	760	-	-
	Srednje popušteno	795	620	15
	Visoko popušteno	1210	930	13
X40CrMoVN16-2	Žareno	760	450	14

Martenzitni korozijski postojani čelici isporučuju se u sferoidizacijski odžarenom stanju, a nakon strojne slijedi toplinska obrada kojom se postiže konačna martenzitna mikrostruktura. Mikrostruktura ovih čelika u sferoidizacijski žarenom stanju sastoji se od feritne osnove i karbida u obliku kuglica. Čelik s takvom mikrostrukturom ima najmanju tvrdoću, a najveću oblikovljivost u hladnom stanju. Žarenjem se također smanjuje tvrdoća i poboljšava obradivost

odvajanjem čestica. Što je viša temperatura žarenja čelik će imati nižu tvrdoću, bolju oblikovljivost i veću opasnost od rasta zrna.

Toplinska obrada sastoji se od nekoliko faza:

- austenitizacije
- gašenja
- dubokog hlađenja – ako je potrebno
- popuštanja. [14]

**Austenitizacija** za svoj cilj ima postizanje austenitne mikrostrukture s potpuno ili djelomično otopljenim karbidima. Zbog male toplinske vodljivosti ovih čelika zagrijavanje na temperaturu austenitizacije treba biti postepeno. Postupnim otapanjem karbida na visokoj temperaturi, ugljik i karbidotvorci prelaze u austenit i preostale karbide. Posljedice su toga niže  $M_s$  i  $M_f$  temperature, više zaostalog austenita u mikrostrukтури i lošija mehanička svojstva. Rastom udjela kroma i ugljika raste i potrebna temperatura austenitizacije kako bi se što više kroma i ugljika otopilo u austenitu. Veća temperatura austenitizacije posljedično znači i krupnije karbide te rast zrna austenita.

**Gašenje** slijedi nakon austenitizacije i provodi se kako bi došlo do austenitno-martenzitne pretvorbe. Sporije hlađenje uzrokuje nastanak precipitata i nepotpunu tvrdoću, dok kod bržeg hlađenja postoji opasnost od deformacija i pukotina. U gašenom stanju čelik je tvrd, krhak, s puno zaostalih napreznja, a ponekad i sa zaostalim austenitom koji uzrokuje pad tvrdoće i žilavosti.

**Duboko hlađenje** provodi se po potrebi kod martenzitnih čelika kojima je temperatura  $M_f$  ispod sobne temperature kako bi se eliminirao zaostali austenit. Sredstvo za hlađenje je suhi led ili tekući dušik, a vrijeme hlađenja je između 24 i 36 sati.

**Popuštanje** se provodi kako bi se povisila žilavost martenzita postignutog kaljenjem, snizila zaostala napreznja i postigla dimenzijska stabilnost pretvorbom zaostalog austenita u martenzit i karbide popuštanja. Dolazi do blagog pada tvrdoće, što nije cilj već samo nužna posljedica. Temperatura popuštanja uvijek je niža od temperature pretvorbe u austenit.

**Mekomartenzitni čelici** razvijeni su krajem 20. stoljeća kao alternativa za skuplje austenitne i dupleks čelike te se izdvajaju kao posebna skupina martenzitnih nehrđajućih čelika. U njima je smanjen sadržaj ugljika na ispod 0,1 % što uzrokuje sniženje mehaničkih svojstava. Dobra

mehanička otpornost osigurava se legiranjem kromom (13 do 18 %), niklom (1 do 6 %) i molibdenom (<3 %). Smanjeni udio ugljika ima za posljedicu povećanje korozijske postojanosti, povišenje prokaljivosti i otpornosti na popuštanje, te poboljšanje žilavosti i zavarljivosti. Maksimalna dopuštena radna temperatura ove skupine čelika je oko 500°C. Po vrijednostima čvrstoće i granice razvlačenja spadaju u visokočvrste čelike. Imaju dobru otpornost na opću koroziju, ali slabije su otporni na neke tipove lokalne korozije, npr. jamičastu koroziju. Optimalna temperatura popuštanja je oko 600 °C.

### 3.3. Metode zaštite površine

U promatranom postrojenju korištena su četiri, prethodno navedena (poglavlje 2), postupka zaštite površine. Nagrizanje je korišteno u kombinaciji s pasivizacijom površine i ove dvije metode prikladne su za zaštitu površine nehrđajućih čelika (imaju sposobnost pasivizacije). Pjeskarenje u kombinaciji sa zaštitnim premazima prikladan je postupak zaštite površine mikrolegiranih sitnozrnatih čelika.

Nagrizanje je postupak agresivnog kemijskog čišćenja površine i odstranjivanja tankog sloja metala s površine. Ovim postupkom uklanjaju se oksidi, metalne čestice te tragovi korozije s površine čelika. Postupci nagrizanja koji koriste dušičnu i fluorovodičnu kiselinu pomažu ukloniti kromom osiromašene površine i povišiti korozijsku postojanost. Za nagrizanje mogu se koristiti i neke druge kiseline ili npr. pasta kojom se najčešće čisti zavar te zona utjecaja topline oko zavara. Nakon ovog postupka površina metala ima mat-svilenkasti izgled.

Pasiviranje je dvostupanjski proces. U prvom koraku potrebno je ukloniti slobodno željezo ili željezne spojeve koji se nalaze na površini. Za otapanje željeza i njegovih spojeva koriste se razne kiseline. U drugoj se fazi primjenjuje oksidant koji potiče stvaranje kromovih oksida na površini. Ovaj proces može nastupiti prirodno kod nehrđajućih čelika ili ga je potrebno potaknuti tretiranjem površine s oksidnom kiselinom. Najčešće korištena metoda pasiviranja nehrđajućih čelika je tretiranje dušičnom kiselinom.

Pjeskarenje je postupak upotrebe abrazivnog materijala za čišćenje ili obradu površine metala. Čestice abraziva udaraju u površinu materijala pod visokim tlakom i velikom brzinom te na taj način čiste površinu. U ovom se slučaju koristi kako bi se skinula hrđa s površine metala, uklonili srhovi od prijašnjih postupaka obrade te kako bi se površina metala pripremila za nove slojeve zaštitnih premaza. Nedostatak je što se materijal koji pjeskarimo može oštetiti.

Pjeskarenje se smatra najekonomičnijim procesom čišćenja i pripreme površine te je također brži od mehaničkih i elektrokemijskih postupaka.

Na slici 3.7 je prikazan izgled površine koja je očišćena pjeskarenjem u usporedbi s neočišćenom površinom.



Slika 3.7 Pjeskarena površina čelika

Zaštitne prevlake često se koriste kako bi se postigla tražena korozijska postojanost. Prevlake tvore stabilnu barijeru između korozivnog okoliša i površine na koju se nanose i na taj način štite površinu od negativnih vanjskih čimbenika. Uz navedenu funkciju prevlake imaju i neke sekundarne funkcije kao npr. smanjenje mehaničkog trošenja, popravak istrošenih dijelova te estetski razlozi. Odabir zaštitne prevlake ovisi o eksploatacijskim uvjetima i površini na koju se prevlaka treba nanijeti.

Postoje tri osnovne vrste zaštitnih prevlaka, a to su: metalne, nemetalne anorganske i organske.

## 4. Polimerni kompozit ojačan staklenim vlaknima

### 4.1. Općenito o kompozitima

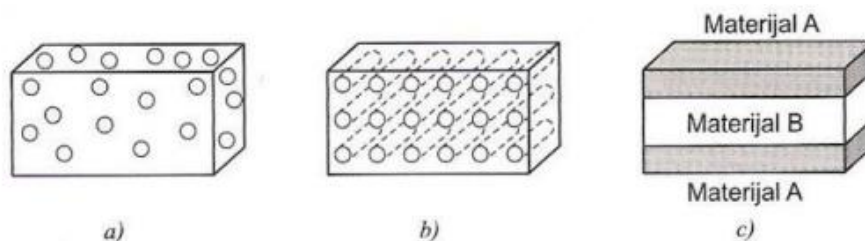
Kompoziti su materijali dobiveni umjetnim spajanjem dvaju ili više vrsta materijala s ciljem dobivanja takvih svojstava kakva ne posjeduje niti jedan materijal za sebe. Tako je moguće postići dobru kombinaciju mehaničkih, kemijskih i tehnoloških svojstava. Također, dolazi do velikih ušteda na ukupnoj masi proizvoda, tako da kompoziti sve više zamjenjuju tradicionalne metalne materijale. Sastoje se od ojačanja (vlakna ili čestice) i matrice (smola). Uz ove dvije osnovne komponente kompoziti često sadrže i razna punila, dodatke i inicijatore reakcije polimerizacije (inhibitori, ubrzivači, očvršćivači). Korozijska postojanost ovisi uvelike o materijalu matrice. Mehanizmi očvršćuća koji vrijede za homogene metalne legure u pravilu se teško mogu primijeniti na kompozite materijale, pa je zato potrebno svojstva kompozita „dizajnirati“.

Ukupno ponašanje kompozita ovisi o:

- svojstvima matrice i ojačala
- veličini i rasporedu konstituenata
- volumnom udjelu konstituenata
- obliku konstituenata
- prirodi i jakosti veze među konstituentima.

Prema vrsti matrice kompoziti se dijele na metalne, polimerne i keramičke. Također, postoji i podjela kompozita prema strukturi na kompozite s česticama, kompozite s vlaknima i slojevite kompozite.

Potonja podjela prikazana je na slici 4.1 i na njoj će se temeljiti daljni opis ove grupe materijala.



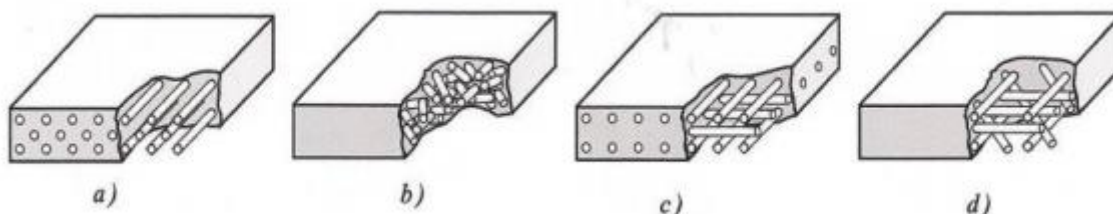
Slika 4.1 Osnovni tipovi kompozita: (a) kompoziti s česticama, (b) kompoziti s vlaknima, (c) slojeviti kompoziti [16]

## 4.2. Vlanknima ojačani kompoziti

Ovaj tip kompozita sastoji se od matrice i ojačala vlaknastog oblika. Kod njih dolazi do izražaja poboljšanje čvrstoće, žilavosti, krutosti te povećanja omjera „čvrstoća/gustoća“ uslijed ugradnje čvrstih, krutih i krhkih vlakana u mekaniju, duktilniju matricu. Materijal matrice prenosi opterećenje na vlakna te osigurava duktilnost i žilavost, budući da vlakna nose veći dio opterećenja. Nadalje, matrica štiti pojedinačna vlakna od površinskih oštećenja izazvanih abrazijom ili kemijskim reakcijama od strane okolnog medija. Kod ovih kompozita učinkovitost ojačanja je najveća, pogotovo ako je veza između vlakna i matrice jaka. Raspored vlakana bitno utječe na mehanička svojstva. Kod kompozita ojačanih kontinuiranim usmjerenim vlaknima mehanička svojstva su vrlo anizotropna. U smjeru vlakana čvrstoća je maksimalna, dok je u smjeru okomitom na vlakna čvrstoća minimalna. Do ovoga dolazi jer komponente djeluju neovisno jedna o drugoj kada je smjer opterećenja okomit na smjer vlakana. Ovaj problem može se riješiti ortogonalnim rasporedom vlakana, time se žrtvuje maksimalna čvrstoća, ali se postižu jednoličnija svojstva kompozita. Kod kompozita ojačanih kratkim vlaknima, vlakna mogu biti ili usmjerena ili slučajno raspoređena. Značajne vrijednosti čvrstoće i krutosti moguće je postići u uzdužnom smjeru kod spomenutih kompozita. Unatoč nekim ograničenjima na efikasnost ojačavanja, kod kompozita ojačanih slučajno usmjerenim kratkim vlaknima svojstva su izotropna. [4]

Omjer „duljina/promjer“ vlakana jako je bitan jer se kontinuirana vlakna teže ugrađuju u matricu, ali daju bolja svojstva od diskontinuiranih kratkih vlakana. Viši volumni udio vlakana vodi do povišenja čvrstoće i krutosti kompozita.

Na slici 4.2 prikazani su različiti mogući rasporedi vlakana.



Slika 4.2 Različiti načini rasporeda vlaknastih ojačavala: (a) kontinuirana jednosmjerna vlakna, (b) slučajno usmjerena diskontinuirana vlakna, (c) ortogonalno raspoređena vlakna, (d) višesmjerno usmjerena vlakna [16]



Kratka, slučajno orjentirana vlakna najčešće se koriste za izradu polimernog kompozita ojačanog staklenim vlaknima.

#### 4.2.1. Staklena vlakna

Vlakna trebaju biti lagana, čvrsta i kruta, uz to trebaju imati i visoku temperaturu tališta. Postoji nekoliko vrsta najčešće korištenih vlakana, a to su: ugljična, staklena, aramidna, metalna, vlakna na bazi bora i polimerna. Kako se u promatranom pogonu koriste kompoziti ojačani staklenim vlaknima, samo će ona biti detaljnije opisana.

Slika 4.3 prikazuje neugrađena staklena vlakna.



Slika 4.3 Staklena vlakna

Prema njihovom promjeru vlaknasta ojačala dijelimo na viskere, vlakna i žice.

Viskeri su vrlo tanke niti monokristala, visoke čvrstoće koji imaju ekstremno velik omjer „duljina/promjer“. Vlakna imaju veći omjer između duljine i promjera od viskera. Mogu se spajati u tkanine ili trake, a žice imaju najveći prethodno spomenuti omjer.



Staklena vlakna najučestaliji su tip ojačala za kompozite s polimernom matricom. Promjer ovih vlakana najčešće je između 3 i 20  $\mu\text{m}$ . Imaju povišenu vlačnu čvrstoću i modul elastičnosti, povoljan omjer čvrstoće i mase, postojani su pri povišenim temperaturama i koroziji, dimenzijski su stabilni, imaju dobra električna svojstva, postojani su prema starenju te se relativno jednostavno i jeftino ugrađuju u matricu. [16]

Tri su najpoznatija tipa staklenih vlakana:

- **E-staklo** je najčešće korišteno staklo. Ima nisku električnu vodljivost, dobru čvrstoću i krutost te dobru postojanost na atmosferilije.
- **C-staklo** ima visoku kemijsku postojanost, ali je puno skuplje od E-stakla i ima manju čvrstoću.
- **S-staklo** ima veći modul elastičnosti, bolje podnosi veće temperature i ima izuzetno nisku cijenu. [17]

#### 4.2.2. Polimerna matrica

Kako je već navedeno, matrica može biti polimerna, metalna i keramička. S obzirom na to da je u promatranom postrojenju korištena polimerna matrica, daljnji opis obuhvatit će samo ovaj tip matrice.

Matrica treba biti žilava i duktilna, ali isto tako i zadovoljavajuće čvrstoće kako bi služila kao prepreka napredovanju pukotina. Također, ne smije doći do kemijske reakcije između vlakana i matrice, uz istovremeno dobro prijanjanje matrice uz vlakno. Matrica određuje najvišu radnu temperaturu. Materijal matrice je mekši, tali se ili razgrađuje pri znatno nižim temperaturama nego materijal vlaknastih ojačala. Svojstva matrice uvelike utječu i na uzdužnu tlačnu čvrstoću, poprečnu vlačnu čvrstoću te međuslojnu posmičnu čvrstoću. Vrlo je važna karakteristika polimerne matrice i temperatura prelaska iz viskoznog u kruto stanje. Primjenom kompozita iznad navedene temperature dolazi do znatnog pogoršanja svojstava matrice. Za izradu polimernog kompozita ojačanog staklenim vlaknima najčešće se koriste tri tipa polimerne matrice:

- epoksidne smole
- poliesterske smole
- vinil-esteri.

**Epoksidne smole** pripadaju skupini duromera, tj. amorfnih plastomera. Karakterizira ih pojava gumene (gel) faze na višim, te staklaste faze na nižim temperaturama. Ako polimeriziraju na sobnoj temperaturi pogodni su za korištenje do 50 °C, međutim postoje i vrste koje se koriste na temperaturama od 120 do 180 °C. Uporaba prevelike količine otvrđivača tijekom polimerizacije, kao i visoka temperatura polimerizacije može dovesti do toplinske degradacije matrice. Moguće im je dodavati razne tvari u svrhu poboljšanja mehaničkih svojstava. Isto tako se može utjecati i na smanjenje viskoznosti prilikom obrade, poboljšanje otpornosti širenju pukotina, promjenu gustoće itd.

U tablici 4.1 prikazane su neke prednosti i nedostaci epoksidnih smola.

Tablica 4.1 Prednosti i nedostaci epoksidnih smola

<b>PREDNOSTI</b>
dobra dimenzijska i toplinska stabilnost
malo skupljanje
dobra kemijska otpornost
mogućnost modificiranja svojstava
mogućnost kontrole žilavosti
<b>NEDOSTACI</b>
viša cijena proizvodnje
osjetljivost na vlagu
sporo polimeriziranje
mala otpornost nekim organskim spojevima
relativno niska najviša temperatura primjene

**Poliesterske smole** svrstavaju se u duromere. Proizvode se egzotermnim kemijskim reakcijama pri kojima se nezasićeni poliesteri miješaju s relativno malom količinom katalizatora. Materijal prilikom polimerizacije prelazi iz tekuće, preko gel do krute faze. Glavne prednosti poliesteru su: mala početna viskoznost, mala cijena početnih sirovina, jednostavna proizvodnja i izvrsna otpornost atmosferskim utjecajima. Naprotiv, polimerizacija je vrlo egzotermna s visokim skupljanjem čime se u procesu proizvodnje unose značajna zaostala naprezanja, krhkost te slaba kemijska otpornost nekim spojevima. [16]

**Vinil-esteri** su isto tako duromeri. Po svojim svojstvima nalaze se između epoksida i poliestera. Polimerizacija se odvija na relativno niskim temperaturama i po tome su slični poliesterima. U konačnom stanju imaju dobru kemijsku otpornost kao i epoksidi, ali uz jednostavniju proizvodnju te bolja mehanička svojstva i bolju vezu vlakno/matrica u odnosu na poliestere. Imaju znatno veće troškove proizvodnje nego poliesteri te znatno veće skupljanje u odnosu na epoksidge.[16]

#### **4.2.3. Punila i dodaci**

Pored osnovnih sastojaka, polimerne osnove i ojačala, značajna su i punila kojima se reguliraju pojedina svojstva proizvoda, a vrlo često utječe i na cijenu. To su mineralna, staklena i organska punila te praškaste kovine. Mineralna punila poboljšavaju mehanička i električna svojstva. Dodacima se mijenjaju neželjena svojstva proizvoda. Postoje dodaci za snižavanje ili potpuno sprječavanje skupljanja te dodaci za poboljšanje vatrootpornosti. Inicijatori, ubrzivači i inhibitori produžavaju vrijeme skladištenja poluproizvoda, skraćuju ciklus umrežavanja i snižavaju maksimalnu temperaturu reakcije. U dodatke još ubrajamo i pigmente, UV-stabilizatore, indikatore i parafin. [17]

#### **4.3. Svojstva polimernih kompozita ojačanih staklenim vlaknima (stakloplastike)**

Staklena vlakna koja se koriste za ovaj kompozit mogu biti kontinuirana ili diskontinuirana. Staklena vlakna imaju veći omjer „vlačna čvrstoća/gustoća“ od čelika. Ovaj tip kompozita može imati relativno visoku čvrstoću, relativno visok modul elastičnosti i znatno manju gustoću u usporedbi s čelikom. Kako su materijali ojačala i matrice električni izolatori, tako je i ovaj kompozit izvrstan izolator. Staklena vlakna su otporna na visoke temperature i ne ispuštaju otrovne produkte kada su izložena povišenim temperaturama. Unatoč tome gornja temperatura primjene određena je materijalom matrice i većinom iznosi oko 200 °C. Za primjene do oko 300 °C koriste se kompoziti s matricom od visokotemperaturnih polimera. Nadalje, ovi kompoziti imaju nisku toplinsku vodljivost što je velika prednost kod primjene u građevini. Stakloplastika pokazuje i veliku mogućnost prigušenja vibracija, jako je izdržljiv materijal i ima dugačak životni vijek.

Jedna od glavnih prednosti stakloplastike u usporedbi s čelikom zasigurno je veći omjer „čvrstoća/gustoća“. Ovo omogućava velike uštede na masi konstrukcije u usporedbi s čelikom. Jednostavno oblikovanje i proizvodnja ovog kompozita također su bitne prednosti. Time je omogućena integracija funkcija različitih dijelova. Korozijska otpornost i kemijska postojanost ove grupe materijala jako je visoka što je poželjna karakteristika cjevovoda unutar solane. Razvoj različitih tehničkih metoda omogućio je recikliranje dijelova izrađenih od stakloplastike. Relativno niska cijena proizvodnje je također prednost ovog tipa materijala.

## 5. ZAKLJUČAK

S obzirom da se radi o niskotlačnom cjevovodu u postrojenju za pročišćivanje i isparavanje isplake, sile koje materijal mora izdržati nisu pretjerano velike. Zbog toga mehanička svojstva nisu u prvom planu pri odabiru materijala cijevi. Radne temperature koje se u promatranom sustavu kreću između 60 i 135 °C ne uzrokuju degradaciju svojstava kod većine materijala za cijevi. Kemijski sastav isplake nešto je na što treba obratiti najveću pažnju. Zbog velikog udjela natrijeva klorida, ona predstavlja izrazito agresivno okruženje i može izazvati nepovratne korozijske procese. Uzevši u obzir sve navedeno, materijali koji se koristi za izradu cjevovoda unutar solane moraju imati prije svega visoku korozijsku otpornost.

Obzirom na visoku korozijsku i oksidacijsku otpornost, te mehanička, toplinska i tehnološka svojstva, austenitni nehrđajući čelici su odličan izbor za materijal cjevovoda unutar postrojenja za pročišćivanje i isparavanje isplake. Čak 102 od 162 promatrane cijevi napravljene su od četiri vrste austenitnih čelika:

- X1NiCrMoCu 25-20-5
- X1NiCrMoCuN 20-18-7
- X1NiCrMoCu 32-28-7
- X6CrNiMoTi 17-12-2.

Austenitni čelici, uz polimerne kompozite ojačane staklenim vlaknima, čine preko 99 % materijala cijevi unutar promatranog postrojenja.

Cijevi od polimernog kompozita ojačanog staklenim vlaknima ne koriste se na temperaturama višim od 80 °C. Izrazito su prikladne za ovu primjenu jer se njihova mehanička svojstva mogu „dizajnirati“ tako da zadovolje radne uvjete, a dolazi i do uštede na masi konstrukcije. Pravilnim izborom materijala matrice dobiva se kompozit s odličnim korozijskim i toplinskim svojstvima. Uz sve navedeno, stakloplastika je jako izdržljiv materijal dugog životnog vijeka, koji se jednostavno oblikuje i proizvodi.

**LITERATURA**

- [1] Željko Potnar: Prostorno modeliranje cjevovoda na računalu, završni rad, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, 2014.
- [2] Salt Association, <https://www.saltassociation.co.uk/education/make-salt/white-salt-production/>, 10.11.2020.
- [3] Bojan Jurakić: Oblikovanje cjevovoda naftnog postrojenja, diplomski rad, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, 2012.
- [4] Tomislav Filetin, Franjo Kovačiček, Janez Indof: Svojstva i primjena materijala, Sveučilište u Zagrebu, FSB, 2013.
- [5] Vladimir Čabraja: Elektrokemijski korozijski procesi na nelegiranim konstrukcijskim čelicima, diplomski rad, FSB, 2012.
- [6] Krešimir Grilec, Suzana Jakovljević, Tribologija i inženjerstvo površina, 2019.
- [7] Vera Kovačević, Domagoj Vrsaljko: Nastavni materijal – Tribologija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2011.
- [8] Vera Rede: Izbor materijala pri oblikovanju proizvoda – nastavni materijali, 2020.
- [9] Vjeran Kasumović: Kontrola i održavanje naftovodnog sustava JANAF-a, diplomski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2018.
- [10] Stjepan Kožuh: Specijalni čelici – skripta, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2010.
- [11] Marko Pongrac: Materijali za tlačne posude, završni rad, FSB, 2016.
- [12] Matija Pavlinec: Utjecaj stanja površine na korozijsku otpornost nehrđajućih čelika, završni rad, FSB, 2012.
- [13] Mario Barišić: Svojstva nehrđajućih čelika, završni rad, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2015.
- [14] Vera Rede: Posebni metalni materijali – prvi dio, predavanja – nastavni materijal, Sveučilište u Zagrebu, FSB, 2018.
- [15] Matija Horvatek: Pasivizacija korozijski postojanih čelika, završni rad, Sveučilište sjever, Varaždin, 2019.
- [16] Tomislav Mihaljević: Mehanička svojstva kompozita s metalnom matricom, diplomski rad, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2015.
- [17] Laura Strupar: Recikliranje stakloplastike, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet, Varaždin, 2016.

## **PRILOZI**

1. CD-R disk