

Utjecaj pripreme površine ugljičnog čelika na zaštitna svojstva premaza

Aljinović, Fedor

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:549282>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-24**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij naftnog rudarstva

**UTJECAJ PRIPRME POVRŠINE UGLJIČNOG ČELIKA NA
ZAŠTITNA SVOJSTVA PREMAZA**

Diplomski rad

Fedor Aljinović

N-214

Zagreb, 2018.

UTJECAJ PRIPRME POVRŠINE UGLJIČNOG ČELIKA NA ZAŠTITNA SVOJSTVA PREMAZA

FEDOR ALJINOVIĆ

Diplomski rad izrađen:

Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu
Zavod za kemiju, Zavod za naftno inženjerstvo RGN fakulteta
Zavod za kemiju i laboratorij za zaštitu materijala FSB
Pierottijeva 6, 10002 Zagreb

Sažetak

Čelik, odnosno ugljični čelik, je značajan konstrukcijski materijal čija je upotreba neobično značajna u naftnoj i petrokemijskoj industriji, rafinaciji, cjevovodima, rudarstvu itd. Proces korozije čelika predstavlja fizikalno-kemijsko međudjelovanje metala i njegova okoliša koje uzrokuje promjenu uporabnih svojstava metala te može dovesti do oštećenja funkcije metala, a samim time i do opasnosti od kvarova i nesreća. Ugljični čelik ima relativno ograničenu otpornost prema koroziji. U ovom radu provedena su ispitivanja fizikalno-kemijskih svojstava zaštitnog epoksidnog premaza na čeliku oznake S235JRG2. Premazi predstavljaju jedan od najčešćih načina zaštite metala od korozije. Ispitano je svojstvo debljine premaza, tvrdoće, sjaja, te prionjivosti. Ista su svojstva ispitana izlaganjem čeličnih pločica uzoraka korozivnim uvjetima slane i vlažne komore te morske vode. Dio uzoraka je prije nanošenja premaza fosfatiran kako bi se dodatno ispitali učinci fosfatiranja na svojstva premaza. Nakon izlaganja pločica uvjetima slane i vlažne komore na uzorcima nisu pronađeni tragovi korozijskih produkata, pucanja niti ljuštenja prevlake. Svojstvo prionjivosti ispitano je *Pull off* testom. Sila *Pull off* testa pokazuje manje vrijednosti za nefosfatirane uzorke (3,9 MPa) nego za fosfatirane (5,03 MPa).

Ključne riječi: čelik, korozija, premaz, fosfatiranje,

Diplomski rad sadrži: 58 stranica, 9 tablica, 22 slike i 12 referenci.

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen:

Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, Zagreb

Voditelj:

Dr. sc. Frankica Kapor, redovita profesorica RGNF

Pomoć pri izradi:

Marina Samardžija, dipl. ing./mr.sc., asistent

Ocjenjivači:

Dr. sc. Frankica Kapor, redovita profesorica RGNF

Dr. sc. Vesna Alar, redovita profesorica FSB

Dr. sc. Borivoje Pašić, docent RGNF

Datum obrane: Zagreb, 20. rujna 2018. Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu,.

**INFLUENCE OF THE PREPARATION OF STEEL TO THE PROPERTIES OF
PROTECTIVE COATING**

FEDOR ALJINOVIĆ

Thesis completed in: University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, Department of Chemistry, Department for Petroleum Engineering &
University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Laboratory for Material Protection

Abstract

Steel or carbon steel is a significant construction material whose use is remarkably important in the oil and petrochemical industry, refining, pipelines, mining etc. The steel corrosion process represents the physico-chemical interaction of metals and their environment which causes change in usable metal properties and can lead to damage the functions of the metal, and thus the danger of malfunctions and accidents. Carbon steel has a relatively limited resistance to corrosion. In this paper, tests of some physico-chemical properties of protective epoxy coating on steel type S235JRG2 have been carried out. Coatings represent one of the ways to protect metal from corrosion. The properties of coating thickness, hardness, gloss and adhesion were investigated. The same properties were tested by exposing the sample steel plates to corrosive conditions of the salt and humid chamber and seawater. Part of the samples prior to application of the coating were phosphated to further investigate the effects of phosphatization on the properties of the coating. After exposure of the plates to the salt and moist chamber conditions, no traces of corrosion products, cracking or peeling of the coating were found on the surfaces. The traitability properties were tested by the Pull off test. Force pull off test shows less value for unphosphated samples (3.9 MPa) than for phosphated ones (5.03 MPa).

Keywords: steel, corrosion, phosphatizing coating

Thesis contains: 58 pages, 9 tables, 20 figures and 12 references.

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering,
Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisor: PhD Frankica Kapor, Full Professor
Technical support and assistance: Marina Samardžija, B.S./MSc. Assistant

Reviewers: PhD Frankica Kapor, Full Professor, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, University of Zagreb
PhD Vesna Alar, Full Professor Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, , University of Zagreb
PhD Borivoje Pašić, Assistant Professor, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, University of Zagreb

Date of defense: Zagreb, 20 September, 2018
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, University of Zagreb

SADRŽAJ

POPIS TABLICA	i
POPIS SLIKA	ii
POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I PRIPADAJUĆIH SI JEDINICA	iii
1. UVOD.....	1
2. ČELIK I PROCESI KOROZIJE.....	3
2.1. SVOJSTVA ČELIKA.....	3
2.2. PROCESI KOROZIJE	4
2.2.1. Metode ispitivanja korozije	6
2.3. PROBLEM KOROZIJE U NAFTNOM RUDARSTVU	10
2.3.1. Najčešće vrste korozije prisutne u naftnom rudarstvu.....	11
2.3.2. Korozija u cijevima (plinovodi/naftovodi)	13
3. ZAŠTITA METALA OD KOROZIJE	18
3.1. ZAŠTITA METALA INHIBITORIMA.....	18
4. ZAŠTITA METALA PREMAZIMA.....	21
4.1. KLASIFIKACIJA PREMAZA	23
4.2. FIZIKALNO SUŠENJE PREMAZA	23
4.3. KEMIJSKO SUŠENJE PREMAZA.....	25
4.4. OSNOVNI KONCEPT ZAŠTITE PREMAZIMA	25
4.5. MEHANIZAM ZAŠTITNOG DJELOVANJA PREMAZA	26
5. METODE ISPITIVANJA KOROZIJE	28
5.1. ODREĐIVANJE DEBLJINE PREMAZA	29
5.2. ISPITIVANJE SJAJA PREMAZA.....	30
5.3. ISPITIVANJE TVRDOĆE PREMAZA	30
5.4. ISPITIVANJE PRIONJIVOSTI PREMAZA	31
5.5. ISPITIVANJA U SLANOJ KOMORI	32
5.6. ISPITIVANJA U VLAŽNOJ KOMORI	33
6. EKSPERIMENTALNI DIO	34
6.1. PRIPREMA UZORAKA.....	34
6.2. PLAN ISPITIVANJA	35
6.3. DEFINIRANJE SVRHE ISTRAŽIVANJA	35
6.4. UREĐAJ.....	36
6.4.1. Mikroskopske karakteristike premaza	36
6.4.2. Uređaj za mjerenje debljine premaza	36

6.4.3. Uređaj za mjerenje sjaja	36
6.4.4. Uređaj za mjerenje tvrdoće premaza	37
6.4.5. Uređaj za ispitivanje prionjivosti.....	38
6.4.6. Slana komora	39
6.4.7. Vlažna komora.....	40
7. REZULTATI	41
7.1. MIKROSKOPSKE KARAKTERISTIKE PREMAZA.....	41
7.2. MJERENJE DEBLJINE PREMAZA	43
7.3. ISPITIVANJE SJAJA.....	43
7.4. ISPITIVANJE TVRDOĆE PREMAZA	44
7.5. ISPITIVANJE PRIONJIVOSTI	45
7.6. ISPITIVANJE OTPORNOSTI U KOROZIVNIM UVJETIMA	45
7.6.1. Ispitivanja u slanoj komori	45
7.6.2. Ispitivanje otpornosti na vlažnu i toplu atmosferu (vlažna komora)	48
7.6.3. Ispitivanje otpornosti u slanoj (morskoj) vodi.....	49
7.7. REZULTATI ISPITIVANJA PRIONJIVOSTI NAKON IZLAGANJA UZORAKA KOROZIVNIM UVJETIMA	50
8. RASPRAVA.....	53
9. ZAKLJUČAK.....	55
10. LITERATURA	57

POPIS TABLICA

Tablica 2-1. Nesreće na cjevovodima koje su primarno bile uzrokovane korozijom.....	10
Tablica 4-1. Usporedba svojstava premaza na bazi otapala i premaza na bazi vode.....	24
Tablica 5-1. Definicija vrijednosti sjaja i uvjeta mjerenja.....	30
Tablica 5-2. Uvjeti ispitivanja korozije u slanoj komori prema normi HRN EN ISO 9227:2012.....	32
Tablica 6-1. Sastav odabranih premaza.....	34
Tablica 6-2. Plan ispitivanja.....	35
Tablica 7-1. Vrijednosti sjaja u jedinicama <i>Gloss unit</i> (GU) nakon izlaganja u slanoj i vlažnoj komori.....	44
Tablica 7-2. Uvjeti ispitivanja koji se prema normi moraju zadovoljiti pri ispitivanju uvjetima slane komore.....	46
Tablica 7-3. Rezultati vrijednosti <i>Pull-off</i> ispitivanja nakon izlaganja korozivnim uvjetima.....	50

POPIS SLIKA

Slika 2-1. Primjer točkaste korozije.....	11
Slika 2-2. Primjer pukotinske korozije.....	12
Slika 2-3. Opća korozija u cjevovodu).....	13
Slika 4-1. Peteroslojni sustav premaza, ukupne debljine od 360 do 600 μm	21
Slika 5-1. Set olovaka za ispitivanje tvrdoće premaza.....	31
Slika 6-1. Uređaj za mjerenje debljine premaza.....	36
Slika 6-2. Uređaj za mjerenje sjaja.....	36
Slika 6-3. Postupak mjerenja tvrdoće premaza olovkama.....	37
Slika 6-4. Ispitivanje prionjivosti premaza <i>Pull-off</i> testom.....	38
Slika 6-5. Valjak zalijepljen na površinu uzorka.....	39
Slika 6-6. Slana komora.....	39
Slika 6-7. Vlažna komora.....	40
Slika 7-1. Mikroskopiranje presjeka čeličnih pločica i nanesenih premaza.....	42
Slika 7-2. Rezultati mjerenja debljine premaza.....	43
Slika 7-3. Ispitivani uzorci smješteni u slanoj komori.....	46
Slika 7-4. Rez napravljen na uzorku prije stavljanja u slanu komoru.....	47
Slika 7-5. Uzorak s urezom nakon tretiranja u slanoj komori.....	47
Slika 7-6. Uzorci smješteni u vlažnoj komori.....	48
Slika 7-7. Uzorci nakon tretiranja u vlažnoj komori bez uočenih promjena izgleda premaza.....	48
Slika 7-8. Uzorci potopljani u morskoj vodi.....	49
Slika 7-9. Oštećenja premaza (strelice) nakon izlaganja korozivnih uvjeta morske vode.....	49
Slika 7-10. Uzorci nakon izlaganja u uvjetima korozivne atmosfere; A) uzorak 9 nakon vlažne komore; B) uzorak 18 nakon uvjeta morske vode; C) uzorak 14 nakon uvjeta vlažne komore; D) uzorak 18 nakon slane komore.....	51

POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I PRIPADAJUĆIH SI JEDINICA

v - brzina korozije, [kg m⁻² d⁻¹]

N - Količina nafte – m³

D - Promjer cijevi – m

1. UVOD

Čelik, odnosno ugljični čelik, je značajan konstrukcijski materijal čija je upotreba najznačajnija u pomorstvu, nuklearnim elektranama, naftnoj i petrokemijskoj industriji, rafinaciji, cjevovodima, rudarstvu, kemijskoj industriji, opremi za građevinarstvo, obradu metala i drugima. U ukupnom procesu istraživanja, pridobivanja i daljnje proizvodnje u naftnoj industriji ugljični se čelik upotrebljava u čak 99 % slučajeva. Bitni nedostatak ugljičnog čelika jest svojstvo korozije. Koroziju čini skup kemijskih i elektrokemijskih promjena tijekom kojih metal prelazi od elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi. Ona djeluje na mnoge metale, ali i druge materijale te se općenito može reći da procesi korozije nenamjerno razaraju konstrukcijske materijala pod kemijskim, mehaničkim i biološkim djelovanjem okoliša. Proces korozije metala predstavlja fizikalno-kemijsko međudjelovanje metala i njegova okoliša koje uzrokuje promjenu uporabnih svojstava metala te može dovesti do oštećenja funkcije metala, a samim tim i do opasnosti od kvarova i nesreća. To je spontani proces koji se ne može spriječiti, ali se može usporiti.

Troškovi prouzrokovani korozijom su izrazito veliki tako da u visoko industrijaliziranim zemljama iznose oko 1000 \$ po stanovniku, a gotovo je 50 % svih čeličnih konstrukcija propalo uslijed korozije tijekom 33 godine.

Ugljični čelik ima relativno ograničenu otpornost prema koroziji. U svrhu poboljšanja njegove kvalitete u smislu veće otpornosti na koroziju u posljednjih je nekoliko desetljeća došlo do značajnog razvoja korozijski otpornih legura. Ipak ugljični je čelik još uvijek najisplativiji, jer je čak 3 do 5 puta jeftiniji od nehrđajućeg čelika.

U svrhu antikorozivne zaštite koriste se dva načela, kojima se istovremeno koče/zaustavljaju ili sprečavaju pojave različitih vrsta i oblika korozijskih razaranja (Esih i Dugi, 1990). To su: smanjenje ili poništenje afiniteta za proces korozije i povećanje otpora koroziji. Tri su načina primjene ovih načela: promjena unutrašnjih faktora korozije, promjena vanjskih faktora korozije i nanošenjem premaza na konstrukcijske materijale.

U svrhu zaštite od korozije provode se, razvijaju i istražuju različite kemijske metode zaštite – upotreba inhibitora i zaštita premazima. Upotreba inhibitora je jedan od načina zaštite materijala od korozije. U naftnoj industriji inhibitori korozije imaju najširu i najrazličitiju primjenu. Razlog tome su, s jedne strane, izuzetno agresivna svojstva korozivnog okoliša i s druge strane, značajne tehnološke i ekonomske prednosti dobivene uporabom inhibitora. Najčešće korišteni inhibitori korozije u naftnoj industriji su organski

spojevi, koji u svojoj strukturi imaju atom dušika, kao amini, amidi, kvaterne amonijeve soli, te imidazoli i njihovi derivati.

Drugi način zaštite ugljičnih čelika je korištenje različitih premaza. Premaz je općeniti naziv za jedan ili više međusobno povezanih slojeva na nekoj podlozi koji stvaraju suhi film. Nanošenjem premaza mijenjaju se i unutarnji i vanjski faktori korozije. Gledamo li osnovi materijal mijenja mu se okolina tj. vanjski faktori, a s gledišta agresivne okoline mijenja se karakter površine metala tj. unutarnji faktor.

Upotreba i efikasnost premaza ovise o brojnim faktorima: svojstvima površine čelika koji se premazuje, svojstvima prionjivosti i sušenja zaštitnog filma boje te tvrdoće zaštitnog premaza. Površinska zaštita čeličnih konstrukcija radi se u skladu s propisima norme SN 555 011, 1990.

U ovom su radu laboratorijski ispitivana zaštitna svojstva epoksidnog premaza na ugljičnom čeliku, koji je nanijet na različito pripremljene podloge. Cilj rada je usporediti svojstva premaza i njihovu učinkovitost u različitim korozivnim uvjetima. Rad je napravljen na Zavodu za kemiju Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta te su eksperimentalna ispitivanja provedena u Laboratoriju za zaštitu materijala, Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu.

2. ČELIK I PROCESI KOROZIJE

Najzastupljeniji metalni konstrukcijski materijal je čelik. Čelik je značajno prisutan i u naftnoj industriji i to kao najvažniji materijal za: alate i opremu, konstrukciju naftnih platformi, naftovode, plinovode i drugo.

Čelik se može definirati kao legura željeza i ugljika ($w < 2\%$) sa ili bez dodataka legirajućih elemenata (Kožuh, 2010).

Tijekom eksploatacije čelične su konstrukcije izložene različitim korozivskim sredinama kao što su: atmosfera, morska i slatka voda, industrijska voda, razne kemikalije, plinovi i dr.

U kemijskom smislu pojam korozija (od lat. *corrodere*: nagrizati) predstavlja trošenje konstrukcijskih materijala (najčešće čelika) djelovanjem plinova ili kapljevina. Korozija razara metale i anorganske nemetale (npr. beton).

2.1. SVOJSTVA ČELIKA

Većina konstrukcijskih elemenata u proizvodnji nafte izrađena je od ugljičnog čelika (Kožuh, 2010). Isti autor navodi da se prema kemijskom sastavu čelici mogu podijeliti na **specijalne** i **masovne** čelike. Specijalni čelici razlikuju se od masovnih po specifičnim karakteristikama koje se postižu utjecanjem na kemijski sastav te proizvodnjom i preradom. Uglavnom su legirani s jednim ili više elemenata. Element se može smatrati legirajućim ukoliko je njegov maseni udio u leguri viši od granične vrijednosti definirane normom (HRN EN 10020: 2000). Elementi masenog udjela manjeg od granične vrijednosti smatraju se primjesama. Prema sumi masenih udjela legirajućih elemenata čelici se dijele na visokolegirane ($w \geq 5\%$) i niskolegirane čelike ($w < 5\%$).

Najčešći legirajući elementi čelika su krom, nikal, silicij, mangan, volfram, molibden i vanadij, a u posebnim slučajevima kobalt, titanij, bakar, aluminij, bor, niobij, tantal i drugi.

Prema općim značajkama legiranja koje navode Esih i Dugi (1990) legiranje metala često se provodi kako bi se povećala korozivska postojanost u određenim sredinama. Ta se operacija uglavnom izvodi s ciljem postizanja posebnih mehaničkih ili nekih drugih fizikalnih svojstava. U malobrojnim idealnim slučajevima, legiranjem se poboljšavaju mehaničke i druge karakteristike te korozivsko ponašanje materijala. Češće se primjenjuju postupci antikorozivskog legiranja koji gotovo ne mijenjaju ili čak kvare mehanička svojstva,

odnosno postupci legiranja koji ta svojstva poboljšavaju, ali ne utječu na korozijsko ponašanje ili ga čak pogoršavaju.

Esih i Dugi (1990) također navode da se u tehnici može razlikovati nisko i visoko legiranje. Pri niskom legiranju u leguri ima do 5% jedne ili više legirajućih komponenata (metala ili nemetala), a pri visokom legiranju više od toga. Posebno valja naglasiti da se među te komponente ne ubrajaju elementi-pratioci (npr. C, Si, Mn, P, S i drugi pratioci željeza u ugljičnom čeliku) koji se ne dodaju namjerno nego dospijevaju u metal iz rude ili prilikom njezine prerade. Spominje se i činjenica da elementi-pratioci ponekad imaju značajni utjecaj na korozijsko ponašanje.

Radi zaštite od korozije primjenjuju se i nisko i visoko legiranje, pri čemu je visoko legiranje daleko djelotvornije. Ima postupaka legiranja kojima se koče i kemijska i elektrokemijska korozija, no u većini slučajeva usporava se samo kemijska odnosno samo elektrokemijska korozija.

2.2. PROCESI KOROZIJE

Može se razlikovati kemijska i elektrokemijska korozija. Kemijskoj koroziji podložni su metali u neelektrolitima kao što su suhi plinovi i nevodljive kapljevine (npr. maziva ulja), te nevodljivi nemetali (beton, keramika, staklo, kamen, polimerni materijali, drvo) u plinovima i kapljevinama. Elektrokemijski korodiraju metali i vodljivi nemetali u elektrolitima - u vodi i vodenim otopinama, u vlažnom tlu, u talinama soli i hidroksida te u vodi koja potječe iz vlažnoga zraka ili drugih plinova u obliku filma ili kapljica.

Korozija se često pojavljuje istovremeno s mehaničkim oblicima smanjivanja upotrebne vrijednosti metalnih predmeta, dijelova motora, alatima itd. Postoje dvije grupe takvih pojava. U prvoj grupi, kao i prilikom korozije, metal gubi masu (abrazija i erozija, to jest trošenje metala trenjem zbog relativnog gibanja prema čvrstim ili fluidnim tvarima). To se događa, na primjer u cilindrima motora s unutarnjim izgaranjem, u cjevovodima i crpkama. U drugoj grupi masa materijala se ne smanjuje, ali mu se pogoršavaju svojstva ili mijenja oblik. Istovremeno, prilikom zamora, opada čvrstoća metala pod utjecajem dinamičkih naprezanja, a dugotrajnim djelovanjem naprezanja (puzanje) nastaje trajna deformacija metala. Umor nastaje na primjer, na dijelovima vozila i na strojevima koji rade periodički, a puzanje u konstrukcijama koje su na povišenim temperaturama izložene mehaničkom opterećenju.

Korozija uzrokuje nezamislive materijalne štete, a često i nesreće s katastrofalnim

posljedicama. Prevencija se između ostalog provodi zaštitom od korozije nanošenjem prevlaka (nalič) i promjenom okolnosti. Postoje složeni procesi zaštite od korozije. Ona se može primjenjivati nanošenje metalnih prevlaka (metalizacija) obuhvaća uranjanje u talinu (na primjer u talinu cinka ili vruće cinčanje), vruće prskanje (*šopiranje*), platiranje, navarivanje, difuzijsku metalizaciju, neparivanje, galvanizaciju ili elektroplatiranje, kemijsku redukciju i tako dalje. Anorganske nemetalne prevlake postižu se emajliranjem, oksidacijom, na primjer bruniranjem čelika i anodizacijom ili eloksiranjem aluminija (anodička oksidacija), zatim fosfatiranjem, kromatiranjem, patiniranjem i slično, dok se organske prevlake nanose ličenjem bojama i lakovima, plastifikacijom, gumiranjem, bitumenizacijom, omatanjem folijama i na druge načine.

S kemijskog gledišta korozivni procesi mogu se definirati na više načina. Koroziju definiramo kao nepoželjno ili štetno trošenje konstrukcijskog materijala uslijed djelovanja fizikalnih kemijskih i bioloških tvari (Esih i Dugi, 1990). Tehničku koroziju prate i određene fizikalne promjene kao što su promjene oblika, boje i drugih fizikalnih svojstava, energetske promjene itd. Tehnički pojam korozije odnosi se i na metalne i na nemetalne konstrukcijske materijale, ali se u užem smislu primjenjuje samo na metale. (Esih i Dugi, 1990).

Smatra se da je korozija spontani proces koji se ne može spriječiti, već samo usporiti. Elektrokemijske promjene koje se događaju u procesu korozije jesu kemijske i elektrokemijske. Tijekom korozijskih promjena metal prelazi iz elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi (Stupinšek-Lisac, 2007). Da bi se rude ili prirodni spojevi preradili u metal podvrgavaju se priometalurškim procesima uz dodavanje energije, pri čemu se metalno stanje definira kao ono koje sadrži visoku energiju. Prirodna težnja metala je da reagiraju s drugim tvarima uz odgovarajućim oslobađanjem energije prelaze u stanje niže energije (Stupinšek-Lisac, 2007). Imajući to u vidu smanjenje slobodne energije može smatrati pokretačkom silom procesa korozije (Stupinšek-Lisac, 2007)

Znanost koja se bavi proučavanjem korozije i zaštite od nje zove se znanost o koroziji i zaštiti materijala ili korozijska tehnologija (Esih i Dugi, 1990).

Postoji više načina zaštite od korozije. Korozija se može usporiti ili djelomično spriječiti zamjenom konstrukcijskog materijala, legiranjem metala, inhibicijom ili deaktivacijom korozivnog medija, električnim metodama kao što je katodna zaštita, konstrukcijskim i tehnološkim mjerama te zaštitnim prevlačenjem različitim premazima.

U postupcima zaštite od korozije isprepliću se mehaničke, toplinske i kemijske karakteristike materijala stoga ih je preporučeno razmatrati zajedno, a ne pojedinačno. (Stupinšek-Lisac, 2007)

U današnje vrijeme potrebno je posvetiti puno više pažnje koroziji metala nego ranije zbog, kako navodi Stupinšek-Lisac, (2007), nekoliko razloga:

- povećane upotrebe metala u svim područjima tehnologije;
 - upotrebe metalnih konstrukcija sve tanjih dimenzija koje ne toleriraju korozijske napade istog intenziteta kao teške, nekad upotrebljavane konstrukcije;
 - upotrebe metala za specijalnu primjenu (npr. u području nuklearne energije) ili upotrebe rijetkih i skupih metala čija zaštita zahtjeva posebne mjere opreza;
 - pojačane korozivnosti okoline uslijed povećanog zagađenja vode, zraka i tla;
- Proučavanje korozije metala obuhvaća;
- pronalaženje uzroka korozije u različitim uvjetima;
 - traženje postupaka koji povećavaju otpornost metala na koroziju;
 - proučavanje mehanizama korozijskih procesa (Stupinšek-Lisac, 2007).

2.2.1. Metode ispitivanja korozije

Korozija predstavlja složeni skup procesa, a prema Stupinšek-Lisac (2007) pouzdano proučavanje brzine i tijeka korozije nije moguće niti u najjednostavnijim slučajevima samo na osnovi teorije. Postoje brojne metode ispitivanja korozije među kojima su najznačajnije sljedeće:

- 1) Kontrola površine metala,
- 2) Gravimetrijske metode,
- 3) Volumetrijske metode,
- 4) Analitičke metode,
- 5) Konduktometrijska metoda,
- 6) Mjerenje dubine pittinga,
- 7) Ubrzane metode,
- 8) Elektrokemijske metode.

Opis metoda određivanja korozije metala (Stupinšek-Lisac, 2007):

1) **Kontrola površine metala** - prema navedenom autoru metoda kontrole površine metala određuje se vizualnim pregledom površine korodiranog metala. Time se određuju žarišta korozije, njihova veličina i broj, postotak korodirane površine, oblik korozije (jamice, udubine, pukotine) te oblik i boja korozijskih produkata. Površina i poprečni presjek

korodiranog materijala pregledavaju se pomoću mikroskopa (svjetlosno optički i elektronski mikroskop) što zbog povećanja daje bolji uvid u korozijske procese. Postoje indikatori anodnih i katodnih mjesta na željezu čiji se raspored na korodiranoj površini željeza može odrediti tzv. **feroksilnom** probom koja kao temeljni sastojak sadrži kalijevheksacijanoferat (III) i fenolftalein. U neutralnom mediju kalijevheksacijanoferat (III) ($K_3Fe(CN)_6$) daje s Fe^{2+} ionima plavu boju tzv. berlinsko modriilo $KFe[Fe(CN)_6]$. To predstavlja indikator za anodna mjesta. Fenolftalein je u lužnatom mediju ružičast pa su katodna mjesta obojena ružičasto.



2) Gravimetrijske metode se temelje na promjeni mase uzorka izloženog agresivnom (korozivnom mediju). Upotrebljava se metoda mjerenja gubitka mase i metoda prirasta mase.

Metoda mjerenja gubitka mase predstavlja postupak gdje se promjena mase tijekom pokusa mjeri vaganjem prije i nakon izlaganja agresivnoj sredini. Brzina korozije dobije se prema izrazu

$$v = \frac{\Delta m}{S \Delta t} \quad [kg\ m^{-2}\ d^{-1}] \quad (2-3)$$

gdje su:

v - brzina korozije, $kg\ m^{-2}\ d^{-1}$

m – masa, kg

S – površina uzorka, m^2

t – vrijeme, dan

Ova metoda vrijedi za jednoliku opću koroziju uz primjenu otopina za dekapiranje kojima se prije vaganja uklanjaju korozijski produkti s površine uzorka metala (NORMA: ASTM G 31-72 (1990)).

Metoda mjerenja prirasta mase predstavlja metodu gdje se uzorak važe zajedno s korozijskim produktima. Količina korodiranog metala računa se iz prirasta mase, a brzina korozije se određuje na isti način kao i kod metode gubitka mase. U ovom slučaju Δm predstavlja prirast mase uslijed nastalih produkata korozije. Kod ove je metode važno točno poznavanje korozijskih produkata koji trebaju dobro prijanjati uz metal. Metoda se primjenjuje najčešće kod korozije u vrućim plinovima i kod atmosferske korozije.

3) Volumetrijske metode: Ova metoda može imati i naziv „Mjerenje volumena razvijenog vodika“. Zasniva se na mjerenju volumena plina (vodika) nastalog katodnom reakcijom korozije metala u kiselini.



Masa korodiranog metala izračuna se primjenom opće plinske jednadžbe

$$pV = nRT \quad (2-6)$$

gdje su:

p – tlak, Pa

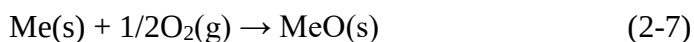
V – volumen, m³

n - množina tvari, mol

R - opća plinska konstanta, JK/mol

T – temperatura, K

Slično mjerenju volumena potrošenog vodika može se načiniti i mjerenje volumena potrošenog kisika. U takvoj se varijaciji ove metode mjeri volumen kisika potrošenog u reakciji oksidacije metala.



4) Analitičke metode se baziraju na određivanju koncentracije korozijskih produkata u otopini volumetrijskim, spektrofotometrijskim, kolorimetrijskim, polarografskim i drugim analitičkim metodama. Ovoj grupi metoda pripada i mjerenje promjene pH vrijednosti otopine.

5) Konduktometrijska metoda, uslijed stvaranja korozijskih produkata na njegovoj površini povećava se električni otpor metala te se u ovoj metodi može mjeriti električni otpor metalnih uzoraka prije i nakon izlaganja agresivnoj sredini.

6) Mjerenje dubine pittinga, tijekom korozije na površini metala nastaju udubine (pit) a dubina nastalog *pita* određuje se uporabom mikrometarskog komparatora s kazaljkom i šiljastim ticalom koje se nekom silom (oprugom) utiskuje u igličastu pukotinu. U novije vrijeme se dubina *pita* mjeri uz pomoć posebnog optičkog mikroskopa.

7) Ubrzane metode su laboratorijske metode u kojima odabrani uvjeti pokusa ubrzavaju koroziju. Pri tome se ne smije promijeniti karakter korozijskog procesa. Najčešće

se u specijalno konstruiranim komorama simuliraju uvjeti atmosferske korozije. Postoje tri takve komore: klima komora, industrijska komora i slana komora.

Ubrzana ispitivanja u komorama provode se sukladno normama ASTM, DIN i drugim.

Klima komora je termostatsko-hidrostatski uređaj koji omogućuje programiranje promjene vlage i temperature u ciklusima.

U klima komorama postoji velika mogućnost ispitivanja ubrzane atmosferske korozije jer se u njima može simulirati mikroklima širokog raspona temperatura (od -50 °C do +80 °C) i relativne vlažnosti (od 10% do 100%). Ovakav veliki raspon uvjeta zapravo simulira uvjete pustinjske tropske i polarne klime. Ako se u klima komoru uvedu agresivni plinovi (SO₂, SO₃, CO₂ itd.) tada se simuliraju uvjeti industrijske atmosfere (*industrijska komora*).

Slana komora simulira atmosferske uvjete uz pomoć raspršenih kapljica otopine NaCl.

8) Elektrokemijske metode, u kemijskoj kinetici određuju se konstantne brzine reakcije i red reakcije. U elektrokemijskoj kinetici dopunska mogućnost proizlazi iz činjenice da su reaktanti nabijene čestice, pa na brzinu reakcije direktno utječe razlika potencijala u elektrokemijskom dvosloju. Promjenom potencijala može se, dakle, utjecati na brzinu elektrokemijske reakcije. Povezanost između brzine reakcije struje i potencijala karakteristična je za određene reakcije i predstavlja dragocjen podatak u analizi procesa na elektrodama. Stoga je u analizi elektrodnih procesa važno eksperimentalno određivanje međusobne ovisnosti između jakosti (gustoće struje) i elektrodnog potencijala (prednapona).

2.3. PROBLEM KOROZIJE U NAFTNOM RUDARSTVU

Čelik je osnovni metal koji se koristi u naftnoj industriji. Karakteristike čelika za određene segmente naftne industrije strogo su kontrolirane standardom Američkog društva za ispitivanje i materijale (*engl. American Society for Testing and Material (ASTM)*).

U naftnoj se industriji uglavnom koriste više legirani metali kako bi se povećala otpornost na koroziju koja predstavlja značajnu opasnost u procesima pridobivanja, transporta i prerade ugljikovodika.

Korozija je moćan kemijski proces pa tako Obaniesu i dr. (2010) navode da čak i neki nehrđajući čelici npr. austenitni mogu biti napadnuti korozijskim pucanjem pod naprezanjem kad je takav čelik izložen fluidu koji sadrži kloridne ione na temperaturi iznad 60 °C. Korozijski procesi mogu dovesti do značajnih oštećenja opreme koja se koristi u naftnoj industriji, a ta oštećenja imaju za posljedicu velike kvarove i u konačnici nesreće koje uzrokuju gubitak ljudskih života, materijalnu štetu i nesagledive posljedice na okoliš.

S gospodarskog gledišta studija koju je 1996. proveo Battelle (1996) govori da su godišnji troškovi za gospodarstvo SAD-a zbog korozije u 1995. iznosili 300 milijardi USD, od čega je 1% (3 milijarde USD) otpadao na naftovode i plinovode. U tablici 2-1. navedeni su značajniji incidenti uzrokovani korozijom te njihove posljedice

Tablica 2-1. Nesreće na cjevovodima koje su primarno bile uzrokovane korozijom (Obaniesu i dr., 2010)

Datum	Lokacija	Priroda incidenta	Posljedice oštećenja
3. 2. 2009.	Shah Oilfield, Al Gharbia, UAE	Došlo je do propuštanja cjevovoda uslijed korozije na naftnom polju koje proizvodi približno 8 000 m ³ na dan i ispuštanja H ₂ S u okoliš prije eksplozije.	3 poginula od posljedica udisanja visoke koncentracije H ₂ S, 1 povrijeđeni.
19. 08. 2000.	Carlsbad, New Mexico, USA	Pucanje cjevovoda za prirodni plin promjera 0,76 m uslijed jake unutrašnje (točkaste) korozije i eksplozija.	Poginulo 12 članova iste obitelji, 3 izgorjela vozila i oštećenje dva obližnja čelična viseća mosta. Imovinske i ostale štete i gubici su iznosile \$998 296
08. 08. 1996.	Lively, Texas, USA	Pucanje cjevovoda za UNP promjera 0,2 m za transport tekućeg butana uslijed neadekvatne antikorozivne zaštite.	2 poginula, 25 obitelji evakuirano, štete preko \$217 000.
04. 03. 1965.	Louisiana, Tennessee, USA	Došlo je do eksplozije plinovoda uslijed korozijskog pucanja pod naprezanjem.	17 poginulih

Stalno proučavanje i poboljšavanje antikorozivne zaštite može uvelike spriječiti nesreće uzrokovane korozijom te na taj način spriječiti gubitak ljudskog života, imovine te spriječiti ekološke katastrofe prikazane u tablici 2-1.

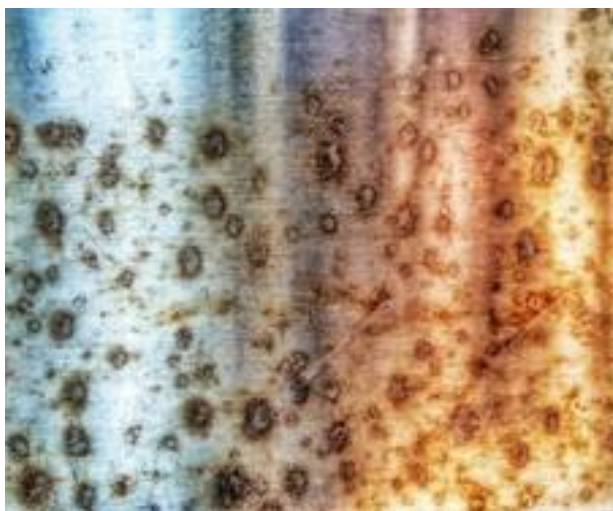
2.3.1. Najčešće vrste korozije prisutne u naftnom rudarstvu

Prema Robergeu (2008) korozija se općenito može podijeliti u tri glavne kategorije:

- 1) točkasta i pukotiska korozija
- 2) korozijsko pucanje pod naprežanjem
- 3) korozija tarnih površina.

Postoji i moguća četvrta skupina uzrokovana djelovanjem mikroorganizama.

Točkasta i pukotinska korozija su povezane jer je za obje potrebna zaostala voda, Cl^- i O_2 ili CO_2 a mehanizam korozije vrlo je sličan za oba slučaja (Obaniesu i dr, 2010). Ograničene su na točku ili malu površinu, a razvijaju se na vrlo lokaliziranim područjima na površini metala. To rezultira razvojem šupljina ili “rupa” koje mogu varirati od dubokih šupljina malih promjera do relativno plitkih udubina u materijalu (slika 2-1.).



Slika 2-1. Primjer točkaste korozije (Oil and Gas Corrosion Lexicon, 2015, Himipex Oil)

Prema Obaniesu i dr. (2010) točkasta korozija često se pojavljuje na naftnim i plinskim poljima s CO_2 i H_2S . Teško ju je otkriti, predvidjeti ili spriječiti njen nastanak pri projektiranju postrojenja. Do pukotinske korozije dolazi prilikom kontakta dijelova istog ili nekog drugog metala sa susjednim nemetalom. Najčešće nastaje unutar zaštićene površine ispod brtvi, podloški, materijala za izolaciju, glava za stezanje, naslaga na površini, oštećenih premaza, navoja, preklopnih spojeva i spojnica. Ioni klorida i radna temperatura utječu na formiranje rupica, stoga su cjevovodi položeni u moru skloniji ovakvoj vrsti korozije budući da morska voda sadrži natrijev klorid, koji može nastati zbog mokrog prirodnog plina iz ležišta. Nepokretni fluidi (unutar cijevi ulazne kolone) isto tako mogu inicirati točkastu i pukotinsku koroziju, osobito ako se čestice istalože iz fluida.

Korozijsko pucanje pod naprezanjem može ubrzati rezidualno unutrašnje naprezanje u metalu ili vanjsko naprezanje. Rezidualna naprezanja uzrokuju deformacije prilikom izrade zbog nejednakog hlađenja s visokih temperatura i unutarnji strukturni raspored koji uključuje promjenu volumena. Čelični cjevovod se sastoji od brojnih kristala veličine oko 0,05 mm (Obaniesu i dr, 2010 i pridružene reference. To može dovesti do iradijacije u čeliku, naročito kod visoke temperature, pa je materijal u korozivnom okolišu podvrgnut vlačnom naprezanju (slika 2-2.).



Slika 2-2. Primjer pukotinske korozije (Sachs, N. 2018, Efficient Plant, Corrosion: Undertand It to Fight It)

Korozija tarnih površina predstavlja oštećenja koja nastaju abrazijom ili trošenjem, a uzrokuje je relativno gibanje/protok tekućine ili plina sa ili bez lebdećih čvrstih čestica (npr. u cjevovodu) uz površinu metala. Kod te vrste korozije postoji konstantno tarenje

čestica po površini stjenke (Roberge 2008). To postupno uklanja zaštitni film ili oksid metala s površine metala pa je na taj način površina izložena koroziji zbog svojstava fluida.

Do korodiranja uslijed trenja dolazi prilikom kontakta hrapavih površina. Izazvana je kretanjem transportiranih proizvoda uz površinu kod relativno velike brzine. Ovo se događa i u naftovodima i u plinovodima jer kod protoka fluida u cjevovodima dolazi do vibracija zbog kontakta težine fluida s unutarnjom površinom cijevi (Obaniesu i dr. 2010 i pridružene reference).

2.3.2. Korozija u cijevima (plinovodi/naftovodi)

U posljednje vrijeme u mnogim se zemljama posebna pažnja javnosti i regulatornih agencija posvećuje mogućoj opasnosti od puknuća cjevovoda (plinovoda/naftovoda) koji predstavljaju jedan od osnovnih dijelova infrastrukture modernog društva (Obaniesu i dr. 2010). To je jeftin i siguran način transporta naftnih proizvoda na velike udaljenosti, koji se često koristi za transport velikih količina ugljikovodika pod visokim tlakom (slika 2-3.). Prema podacima iz Obaniesu i dr. (2010) u SAD-u se prirodni plin i drugi rizični materijali prenose cjevovodima čija je ukupna duljina veća od 3,5 milijuna kilometara. Općenito, koriste se nehrđajući čelik i Monel (slitina nikla). Kao materijal otporan na koroziju u industriji se najčešće koristi nehrđajući čelik s dodatkom kroma većim od 12 % za oksidacijske uvjete, dok se za neoksidacijske uvjete otpornost na koroziju povećava dodatkom nikla. *Monel*, klasična slitina nikla i bakra u odnosu 2:1 je, nakon nehrđajućeg čelika, najčešće korištena slitina. Ona ima dobra mehanička svojstva do temperature od 500 °C. Skuplja je od nehrđajućeg čelika, otporna je na razrijeđene mineralne kiseline i može se koristiti u oksidacijsko-redukcijskim uvjetima gdje bi nehrđajući čelik bio nepogodan.

Korozija je kao razlog ustanovljena na preko 50 % puknuća cjevovoda u industrijaliziranim zemljama (tablica 2-1.).



Slika 2-3. Opća korozija u cjevovodu (Minero, C. 2011, Laboratorio de Corrosao e Protecao – LCP)

Korozije cjevovoda mogu se podijeliti na unutarnju i vanjsku koroziju. Dok su uvjeti okoliša oko cjevovoda uzročnici vanjske korozije, do unutrašnje korozije uglavnom dovode protok fluida kroz cjevovod i geometrija cjevovoda. Korozija može također biti uzrokovana ili pospješena aktivnošću mikroorganizama, koji žive u ili na stjenici cijevi (Obaniesu i dr. 2010 i pridružene reference).

Do korozije unutarnje stjenke plinovoda dolazi kad je stjenka cijevi izložena vodi i zagađivačima u plinu poput kisika (O_2), sumporovodika (H_2S), ugljikovog dioksida (CO_2) ili iona klorida (Cl). Priroda i opseg štete uzrokovane korozijom su funkcija koncentracije i određene kombinacije raznih korozivnih tvari unutar cjevovoda. U cjevovodima za transport plina unutarnja korozija obično je pokazatelj značajnog parcijalnoga tlaka CO_2 i/ili H_2S unutar cjevovoda (Obaniesu i dr. 2010 i pridružene reference).

Na osnovu masenog udjela ili težine, O_2 se više otapa na običnom čeliku nego što to čine CO_2 ili H_2S . Iako je vjerojatnost prisustva značajne koncentracije O_2 unutar cjevovoda prilično mala, mali parcijalni tlak O_2 može prouzročiti veću brzinu korozije u čeličnim cijevima, nego u slučaju kada one sadrže tekuću vodu (Obaniesu i dr. 2010 i pridružene reference).

Na koroziju materijala plinovoda primarno utječu neki čimbenici koji su lako dostupni tijekom transporta unutar sustava. Ti faktori između ostalih uključuju pH vrijednosti plina, prisutne oksidirajuće agense, temperaturu sustava, brzinu strujanja fluida, smično naprezanje stjenki cijevi, veličinu prisutnih čestica, sastav i viskoznost fluida.

Na brzinu korozije kod većine metala djeluje pH pa su cjevovodi za transport ugljikovodika podložni koroziji uzrokovanoj naprezanjem i korozijskom pucanju prilikom

naprezanja, kod visokog pH (Obaniesu i dr. 2010 i pridružene reference). Isto tako pH potiče galvansku koroziju u metalima i slitinama. Za koroziju povezanu s pH, brzina korozije metala topivih u kiselinu, kao što je željezo, prevladavajući utjecaj ima brzina prijenosa oksidanta (obično otopljenog kisika) na površinu metala

Oksidirajući agensi su često snažni ubrzivači korozije. U svojoj studiji na osnovu sustava monoetalomina Veawab i Aroonwilas (2002) su pokazali da su ion bikarbonata (HCO_3^-) i voda (H_2O) primarni oksidirajući agensi, dok su Stack i dr. (2003) utvrdili da kisik doprinosi erozijskoj koroziji u vodenim suspenzijama čvrstih čestica. U mnogim slučajevima oksidacijska moć otopine najvažnije je pojedinačno svojstvo u poticanju korozije. U slučaju da je uključen kisik dolazi do brze reakcije između O_2 i polarizirajućeg sloja apsorbiranog atoma vodika na sloju kisika i ta reakcija brzo uklanja polarizirajući sloj.

Temperatura ubrzava koroziju kao i većinu ostalih kemijskih reakcija. Brzina korozije raste s temperaturom jer mobilnost iona, pa stoga i vodljivost, rastu s temperaturom. Temperatura i tlak upravljaju topivošću korozivnih komponenti u fluidima. Te komponente uključuju kisik, ugljik dioksid (ili H_2S u slučaju polja koje sadrži ugljikovodike s visokim sadržajem sumporovodika), klorid i između ostalih i octenu kiselinu.

Brzina strujanja fluida igra važnu ulogu u brzini korozije. Kada je brzina vrlo velika, sudar čestica prisutnih u fluidu s unutrašnjom stjenkom cijevi uzrokuje uklanjanje zaštitnog oksidnog sloja i nekih metala ispod njega uzrokujući eroziju što s vremenom dovodi do erozijske korozije (Obaniesu i dr. 2010 i pridružene reference).

Kemijski sastav i koncentracija utječu na koroziju na način da za bilo koji pH, brzina korozije cijevi raste s koncentracijom nemetalnih komponenti u fluidu (Obaniesu i dr. 2010 i pridružene reference). Čestice i ostale geometrijske promjene tijekom protjecanja uzrokuju porast smičnog naprezanja zbog abrazije, dovodeći do smicanja (površinskog trenja), koje na kraju inducira koroziju unutarnje stjenke trošenjem zaštitnog premaza. Ustanovljeno je da povećanje koncentracije kositra ima nepovoljan učinak na otpornost koroziji (Obaniesu i dr. 2010 i pridružene reference).

Rad bez propuštanja i kvarova je cilj svakog vlasnika cjevovoda. Budući da to nije realno, potrebno je uvesti preventivne i korektivne upravljačke sheme kako bi se korozija cjevovoda svela na najmanje moguću (Obaniesu i dr. 2010). Postoji potreba efikasnog

praćenja korozije u plinovodima, posebno unutrašnje korozije što je očividno mnogo teže od praćenja vanjske korozije. Jedna od metoda kojom je moguće dobiti vrijedne informacije koje se odnose na opće stanje unutrašnjosti cjevovoda je povremeno korištenje strugača.

Cjevovodi za transport prirodnog plina velikog promjera moraju biti vrlo čvrsti, napravljeni od niskolegiranog čelika sa znatnim udjelom molibdena. Ravi i dr. (1993) su otkrili da su čelici u slitini s molibdenom mnogo *otporniji* na korozijsko sulfidno pucanje pod naprezanjem (*engl. Sulphide Stress Cracking - SSC*), mjehuričasto pucanje inducirano vodikom (HIBC) i vodikovu krhkost (HE), kao i to da imaju minimalnu brzinu korozije zbog kiselog plina u usporedbi s čelicima koji u slitini sadrže nikal, bakar i krom. pH sustav treba pažljivo pratiti i potrebno je brzo staviti pod kontrolu svaku nepovoljnu pH vrijednost.

Danas je najčešća metoda ispitivanja propuštanja metoda korištenja magnetskog toka, kod koje dolazi do magnetiziranja stjenke cijevi kako bi se očitao gubitak metala pomoću senzora. Međutim ova metoda zahtjeva magnetsku saturaciju stjenki cjevovoda što otežava njenu primjenu kod ispitivanja tankih stjenki cjevovoda ili cjevovoda malog promjera, pa je treba unaprijediti.

Propust u propisnom dehidriranju plina u sabirnom sustavu prije njegovog transporta kroz distribucijski sustav uzrokuje unutrašnju koroziju (Obaniesu i dr. 2010 i pridružene reference). To se događa zato jer će temperatura plina duž cijevi pasti ispod točke rosišta vode i voda će se kondenzirati u cjevovodu. Stvorena kondenzirana voda ima tendenciju akumuliranja u nižim točkama duž cjevovoda čime započinje pukotinska ili točkasta korozija, pa plin treba prije transporta temeljito dehidrirati.

Smanjenje koncentracije kiselih plinova kao što su kloridi, sulfidi i ugljikov dioksid u cjevovodu za prijenos plina, pomoću procesa izdvajanja kiselih plinova, će djelotvorno smanjiti unutarnju koroziju cjevovoda. Svo osoblje koje je na radu izloženo okolišu s H₂S trebalo bi proći osnovnu obuku i koristiti sve potrebne alate, opremu i zaštitne sustave, kako bi se zajamčila sigurnost budući da se većina incidenata događa zbog nepridržavanja tih procedura (Obaniesu i dr. 2010). Kod takvog incidenta treba razmotriti momentalnu reakciju i brzi dolazak tima za hitne intervencije (*engl. Accident Response Planning Unit - ARPU*). Redovito treba obavljati inventuru raspoložive opreme (vjerojatno kvartalno) zbog momentalne zamjene. S obzirom na mogućnost incidentnih situacija na odobalnim postrojenjima, ARPU tim mora biti opremljen helikopterima za slučaj istovremenih višestrukih incidenata (Obaniesu i dr. 2010).

Kako bi se minimizirala unutrašnja korozija plinovoda izazvana aktivnostima mikroorganizama, treba razviti online sustave za praćenje aktivnosti bakterija u cjevovodu

(Obaniesu i dr. 2010). Isto tako treba razviti inhibitore topive u vodi kako bi se smanjila biokorozija cjevovoda (Obaniesu i dr. 2010).

Kako navode Obaniesu i dr. (2010) erozijska korozija se isto može kontrolirati korištenjem čvršćih slitina s prevlakama nanesenim plamenom ili zavarivanjem. Tehnika nanošenja plamenom je proces toplinskog raspršivanja premaza kod kojeg se jedan materijal nanosi na površinu drugog materijala na električni (plazma ili električni luk) ili kemijski način (izgaranje) na temelju radne temperature i vrste materijala. Kvaliteta premaza, koja raste s brzinom čestica, određuje se njegovom poroznošću, sadržajem oksida, makro i mikro tvrdoćom, čvrstoćom spoja i hrapavošću površine. Kako se korozija javlja jednoliko preko cijele površine metala, u praksi se može kontrolirati katodnom zaštitom, korištenjem prevlaka ili boja, ili jednostavno određivanjem granica dopustive korozije.

3. ZAŠTITA METALA OD KOROZIJE

Kako bi metal zaštitili od korozije cilj je smanjiti ili poništiti, ako je to moguće, afinitet za proces korozije te povećati otpor koroziji. Ovi ciljevi mogu se ostvariti tako da:

1. Promijena unutrašnjeg faktora korozije
2. Smanjimo ili poništimo afiniteta za proces korozije
3. Povećamo otpor koroziji (Esih i Dugi, 1990).

Oba načela mogu se iskoristiti na tri načina:

1. Promjenom unutrašnjih faktora korozije
2. Promjenom vanjskih faktora korozije
3. Nanošenjem premaza na konstrukcijske materijale.

Budući da se ispitivanja provedena u radu odnose na zaštitu čeličnih konstrukcija premazima, o svojstvima premaza će detaljno biti riječi u poglavlju 4.

3.1. ZAŠTITA METALA INHIBITORIMA

Inhibitori su kemijske supstance tvari koje se u malim koncentracijama mogu dodati nekom agresivnom mediju, te će učinkovito smanjiti koroziju metala koji je izložen tom mediju. Inhibitori se najviše koriste za zaštitu cijevi izgrađenih od ugljičnog čelika, te u brodogradnji. Pokazalo se da je upotreba inhibitora znatno isplativija od upotrebe nehrđajućeg čelika, legura, različitih zaštitnih pokrovnih slojeva ili upotrebe nemetalnih materijala. Posebna prednost inhibitora je njihova primjena in-situ, bez utjecaja na određene procese. Glavne industrije u kojima se koriste inhibitori su: proizvodnja i eksploatacija nafte i plina, kemijska industrija, metalurgija i različiti procesi tretiranja voda itd. (Lalić 2006).

Najčešća podjela inhibitora je na:

- 1) Organske i anorganske inhibitore
- 2) Anodne, katodne i miješane inhibitore
- 3) Oksidirajuće i neoksidirajuće inhibitore
- 4) Sigurne i opasne inhibitore
- 5) Ekološki pogodne inhibitore

Pri podjeli na **organske i anorganske inhibitore** uzima se u obzir samo kemijska priroda inhibitora. U organskim spojevima koji se koriste kao inhibitori nalaze se spojevi koji pripadaju svim grupama organske kemije, a glavni primjeri su acetilni alkoholi, alifatski i aromatski amini i sulfidi, kvaterni amonijevi ioni, anodni sulfoksidi, merkaptani i drugi.

Među anorganskim spojevima koji se koriste kao inhibitori, isključivo na bazi njihove neovisnosti i efikasnosti o utjecaju okoline, jesu kromati, nitrati, fosfati, molibdati, silikati i borati (Lalić 2006).

Izdvajanje u skupinu **anodnih, katodnih i miješanih inhibitora** zasniva se na elektrokemijskoj osnovi. Elektrokemijska priroda korozijskih procesa sastoji se od dvije elektrokemijski odvojene reakcije i to anodne oksidacije i katodne redukcije. Kod ove skupine anodni inhibitori povećavaju polarizaciju anodne reakcije otapanjem metala a katodni inhibitori povećavaju polarizaciju katodne reakcije, kao što je redukcija kisika ili oslobađanje vodikovog iona. Miješani inhibitori smanjuju omjer obiju navedenih parcijalnih reakcija (Lalić 2006)-

Izdvajanje na **oksidirajuće i neoksidirajuće inhibitore** bazira se na sposobnosti inhibitora da pasiviraju metalni materijal. Razlika između ove dvije vrste inhibitora je u tome što oksidirajući inhibitori ne zahtijevaju prisutnost kisika otopljenog u tekućoj fazi za održavanje pasivnog oksidnog filma (npr. kromati), dok je prisutnost otopljenog kisika potrebna pri korištenju neoksidirajućih inhibitora (npr. fosfati) (Lalić 2006).

U izdvojenoj skupini **sigurnih i opasnih inhibitora** svaki inhibitor, da bi bio djelotvoran, mora biti prisutan iznad određene minimalne koncentracije. Ova podjela odnosi se na vrstu korozije koja će se pojaviti ako je prisutna koncentracija inhibitora manja od minimalne ili kritične vrijednosti. Ako je prisutan u nedovoljnoj koncentraciji, sigurni inhibitor dozvoljava samo uniformni tip korozije u omjeru ne većem od onog u sistemu bez inhibitora. Ako je prisutan u količini manjoj od potrebne za inhibiciju, opasni će inhibitor dovesti do pojačane lokalizirane korozije (npr. točkaste korozije) i na taj će način učiniti situaciju lošijom nego li je bila bez inhibitora. Česti su primjeri opasnih inhibitora kod anodnih inhibitora, kada su prisutni u preniskim koncentracijama.

U skupini ekološki pogodnih inhibitora kontrola korozije metala postiže se anorganskim solima i njihovim smjesama uključujući kromate, nitrate, fosfate, borate, silikate, cinkove soli i druge katione. Do sredine pedesetih najviše su se koristili kromati i nitrati kao anodni inhibitori, u visokim početnim koncentracijama, koji su stvarali djelotvoran pasivan sloj na površini metala. Krajem pedesetih počeli su se sve više koristiti polifosfati, a razlog je u tome što je otkriveno da se uz prisutnost polifosfata smanjuje koncentracija kromata i nitrita. Nitriti indirektno utječu na okoliš jer raste udio nitrata u hidrološkom ciklusu. Zato je Svjetska zdravstvena organizacija 1970. godine (*engl. - World Health Organization WHO*) preporučila dozvoljenu granicu od 50-100 mg/l nitrata (NO_3^-) u pitkim vodama. Europska ekonomska zajednica (*engl. European Economic Community -*

EEC) je 1977. godine postavila strožu granicu od maksimalno 50 mg/l nitrata. Krajem 60-tih godina prošloga stoljeća bilo je veliko korištenje kromata često i u granicama od 200-300 mg/l kao $[\text{CrO}_4]^{-2}$ da bi se kasnije koncentracije smanjile na 20-30 mg/l. Američka agencija za zaštitu okoliša (engl. *United states Environmental Protection Agency – USEPA*) je na listi glavnih zagađivača proglasila krom i molibden, a oba metala su od 1976. godine i na „sivoj listi“ zagađivača okoliša (Lalić, 2006).

Mnoge su organizacije u razdoblju od 1975. do 1984. godine odredile maksimalne dozvoljene koncentracije kroma od 0,05 mg/l i 5 mg/l cinka u pitkoj vodi.

Tek se od početka osamdesetih godina 20. stoljeća uz efikasnost i ekonomičnost inhibitora, velika važnost daje i ekološkom aspektu pojedinog inhibitora i inhibitorskih smjesa, pa se upotrebljavaju sve više prirodni spojevi kao što su: tanin, vitamini, ozon, polimeri itd. Jedan od često korištenih inhibitora korozije metala su glukonati. Glukonata su kao inhibitori neotrovni spojevi. Mogu se koristiti kalcijev glukonat ili cinkov glukonat. Cinkov glukonat je supstanc koje se inače koristi za poboljšanje zdravlja, a željezov glukonat se koristi kod nedostatka željeza u krvi. Glukonati sprečavaju taloženje kamenca i kao takvi su pogodni za primjenu u tvrdim vodama, a smjesa natrijeva glukonata i polifosfata je djelotvorni inhibitor za ugljični čelik u vodi zasićenoj kisikom (Lalić 2006).

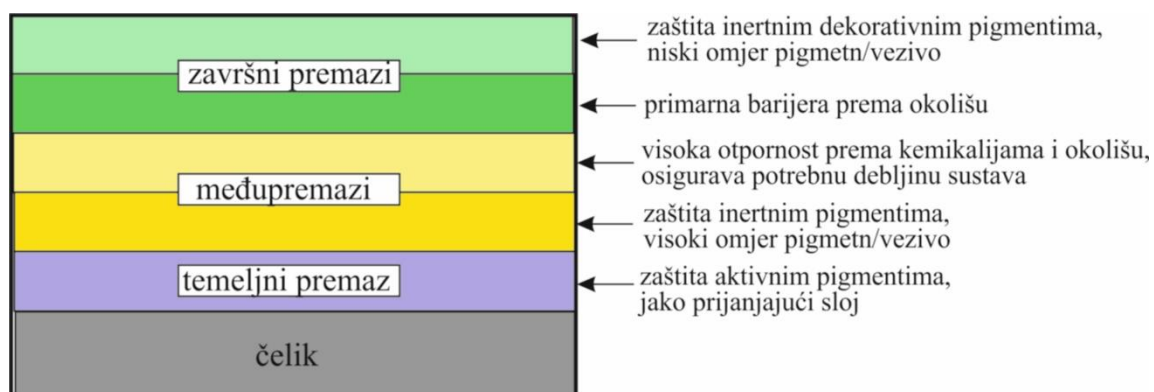
Očuvanje okoliša je za čovječanstvo od izuzetne važnosti, pa u skladu s tim i korištenje korozijskih inhibitora mora pratiti nove tehnologije, ali ne samo da bi im se povećala efikasnost, već da bi se zaštitio okoliš.

4. ZAŠTITA METALA PREMAZIMA

S obzirom da se eksperimentalni dio rada sastoji od promatranja i ispitivanja učinka zaštite od korozije premazima, ovoj je vrsti zaštite posvećena posebna pažnja.

Premaz je općeniti naziv za jedan ili više međusobno povezanih slojeva na nekoj podlozi koji stvaraju suhi film (Površinska zaštita čeličnih konstrukcija SN 555 011, 1990). Nanošenjem premaza mijenjaju se i unutarnje i vanjske faktore korozije. Gleda li se osnovni materijal, mijenja mu se okolina tj. vanjski faktori, a s gledišta agresivne okoline mijenja se karakter površine metala tj. unutarnji faktor.

Sva premazna sredstva sadržavaju vezivo koje čini opnu prevlake i otapalo/razrjeđivač koji obično otapa vezivo a regulira viskoznost. Također, premazna sredstva mogu sadržavati netopivi prah (pigmente i punila) koji daju nijansu i čine premaze neprozirnim, kao i različite dodatke (aditive) (Esih i Dugi 1990). Sustav premaza prikazuje slika 4-1.



Slika 4-1. Peteroslojni sustav premaza, ukupne debljine najčešće od 360 do 600 μm (prema Juraga i dr., 2014).

Komponente premaza prema Juraga i dr. (2014) su sljedeće:

1. Vezivo

Vezivo čini neisparivi dio premaza. To su organske tvari u tekućem ili praškastom stanju koje povezuju sve komponente premaznog sredstva, a nakon nanošenja stvaraju tvrdi zaštitni sloj. U određenom premaznom sredstvu često se kombiniraju različita veziva kako bi se postigla željena svojstva premaza. Veziva mogu biti na osnovi sušivih masnih ulja, poliplasta, derivata celuloze, prirodnih smola, prirodnog ili sintetičkog kaučuka i bituminoznih tvari (Juraga i dr. 2014).

2. Otapala

Otapala su hlapivi organski spojevi u kojima se vezivo otapa, ali pritom ne dolazi do kemijskih promjena. Upotrebljavaju se za postizanje određenih viskoznosti zaštitnih sredstava tako da se ona mogu lako nanjeti na površinu materijala (Stupinšek-Lisac, 2007). Prema Juraga i dr (2014). Redovito je riječ o niskoviskoznim i lako hlapivim smjesama na osnovi alifatskih, aromatskih i kloriranih ugljikovodika, alkohola, ketona i estera. Iste organske kapljivine često služe i kao razrjeđivači za sniženje viskoznih premaznih sredstava i kao otapala za njihova veziva.

3. Pigmenti

Pigmenti su organske ili anorganske, obojene ili neobojene, netopive čestice u obliku praha, paste, ili vlakana koje su obično već u proizvodnji raspršene u premaznom sredstvu, čime se postiže neprozirnost i obojenje, a redovito se poboljšava i njihovo zaštitno djelovanje, otpornost na svjetlo i grijanje te mehanička svojstva (Esih, 2007; SN 555 011, 1990). S obzirom na mehanizam zaštitnog djelovanja postoje aktivni (temeljni premaz) i inertni (u svim premazima) zaštitni pigmenti. Aktivnost zaštitnih pigmenata osniva se na inhibiciji korozije, pasivizaciji površine, na katodnoj zaštiti metalne podloge te neutralizaciji kiselih tvari iz okoline, dok se inertnost osniva na barijernom učinku (Juraga i dr 2014).

4. Punila

Punila su bijele ili slabo obojene anorganske tvari netopive u primijenjenom mediju. U premaze se dodaje zbog poboljšanja mehaničkih svojstava, mazivosti i svojstva tečenja, zbog povećanja i smanjenja sjaja i zbog poboljšanja barijernih svojstava filma, tj. zbog otpornosti filma prema difuziji vode i agresivnih plinova. Dobivaju se ili iz prirodnih minerala ili sintetskih taloženjem iz vodenih otopina. Prema kemijskom sastavu mogu se razvrstati u sulfate, karbonate, okside i silikate (Esih, 2007).

5. Aditivi

Aditivi su tvari koje uključene u formulaciju premaza unatoč malom udjelu imaju značajan utjecaj na svojstva. Dodaju se kako bi se spriječili nedostaci u premazima (npr. pjena, loše razlijevanje, sedimentacija) ili da daju specifična svojstva (npr. klizavost, vatrousporenje, svjetlostabilnost) koja se inače dosta teško postižu. Pri dodavanju aditiva mora se paziti na njihovu koncentraciju jer ako je ona veća, imaju više nuspojava koje su nepoželjne. Prema nedostatku na koji djeluju aditivi mogu biti:

- disperzanti i okvašivači,
- reološki aditivi,
- aditivi protiv pjenjenja,

- aditivi za poboljšanje izgleda površine,
- katalizatori i sušila,
- konzervansi,
- svjetlosni stabilizatori,
- korozijski inhibitori,

4.1. KLASIFIKACIJA PREMAZA

Glavni načini podjele premaznih sredstava su prema Esih (2007):

1. prema sastavu pri čemu se podjela obično osniva na vrsti veziva, ali katkada i na vrsti pigmenta, odnosno razrjeđivača otapala.
2. prema osnovnoj namjeni (sredstva za zaštitu od korozije, od mehaničkog oštećivanja, od požara, od biološkog obraštanja, sredstva za dekoraciju, za električnu izolaciju itd.)
3. prema izgledu (bezbojna i različito obojena, mutna i sjajna)
4. prema podlogama na koje se nanose (crni i obojeni metali, beton, drvo itd)
5. prema broju sastojaka koji se miješaju prije nanošenja (jednokomponentna, dvokomponentna, višekomponentna premazna sredstva)
6. prema ulozi u premaznom sustavu (temeljna, međuslojna i pokrivna premazna sredstva, kitovi itd.)
7. prema mehanizmu sušenja (fizikalno isparavanje razrjeđivača/otapala, odnosno kemijsko otvrdnjivanje reakcijama u vezivu ili s vezivom)

S tehničkog je gledišta najzanimljivija podjela prema mehanizmu sušenja, na fizikalno sušenje i kemijsko otvrdnjavanje.

4.2. FIZIKALNO SUŠENJE PREMAZA

Fizikalno sušenje premaza zbiva se u tri faze:

- 1) Brzo hlapljenje otapala s površine; posljedica toga je koncentracija polimera, a u skladu s tim smanjenje aktivne površine isparavanja
 - 2) Hlapljenje otapala difuzijom kroz slojeve koncentrirane polimerne otopine; to rezultira daljnjim povećanjem koncentracije polimera, a iz toga slijedi nepokretnost prisutnih makromolekula.
 - 3) Hlapljenje preostalog otapala u filmu (Juraga i dr. 2014).
- Nakon te tri faze konačno se stvara polimer.

Postupak stvaranja filma ostvaren je isključivo hlapljenjem otapala što znači da je za tu vrstu sušenja izbor otapala jako bitan.

Na ovaj način mogu se sušiti i boje na bazi otapala i boje na bazi vode.

Premazi na bazi otapala. Veziva su prirodna i sintetska, otapaju se u otapalu. Otapalo hlapi, a molekule veziva se isprepliću i privlače na površinu.

Premazi na bazi vode. Čestice veziva su dispergirane u vodi. Voda hlapi, čestice veziva dolaze međusobno u kontakt, deformiraju se te potom spajaju (što je potpomognuto snažnim vezivnim sredstvima na bazi otapala, takozvanim koalescentima) sve dok se na površini ne formira kontinuirani film.

Svojstva boja na bazi otapala i boja na bazi vode prikazana su u tablici 4-1.

Tablica 4-1. Usporedba svojstava premaza na bazi otapala i premaza na bazi vode (Juraga i dr. 2014).

PREMAZI NA BAZI OTAPALA	PREMAZI NA BAZI VODE
Reverzibilnost, tj. premaz je topljiv u vlastitu ili jačim otapalima.	Reverzibilnost do određenog stupnja. Pomoćna veziva na bazi otapala mogu ponovno otopiti film boje dok samo dodavanje vode neće rezultirati ponovnom disperzijom filma boje.
Osjetljivost na otapala, takve boje nisu otporne na vlastita ili jača otapala.	Osjetljivost na otapala, slična ili jača otapala mogu oštetiti premaz.
Temperaturna neosjetljivost za formiranje filma.	Temperaturna osjetljivost za formiranje filma, minimalna temperatura za stvaranje filma pri kojoj će čestice veziva biti u mogućnosti vezivati se jedna za drugu, obično iznosi 5 °C ili nešto više, a minimalna temperatura primjene je 10 °C.
Termoplastičnost, tj. premazi postaju mekani pri povišenim temperaturama.	Termoplastičnost, kao i u bojama na bazi otapala.
Odlična svojstva boje kao podloge pri nanošenju novog sloja (<i>engl. recoatability</i>).	Odlična svojstva boje kao podloge pri nanošenju novog sloja (<i>engl. recoatability</i>).

4.3. KEMIJSKO SUŠENJE PREMAZA

Oksidacijsko sušenje: Film nastaje hlapljenjem organskog ili vodenog otapala i reakcijom kisika i veziva koji stvara konačan film. Toj vrsti sušenja podvrgnuta su ulja bilo kao samostalno vezivo ili kao modifikacija u nekim složenijim vezivima. Vrijeme sušenja ovisi o temperaturi, sušenje je duže pri nižim temperaturama jer je i reakcija kisika i veziva pri nižim temperaturama puno sporija nego pri sobnim temperaturama. Zbog sporosti reakcije rabe se katalizatori koji ubrzavaju stvaranje filma. Oksidacijski se suše alkidi, uretan-alkidi i epoksi-esteri (Juraga i dr. 2014).

Dvokomponentno sušenje: Boje koje se suše na takav način sastoje se od osnove (baze) i sredstva za otvrdnjavanje (komponente). Film nastaje hlapljenjem otapala, ako je prisutno, i naknadnom kemijskom reakcijom između veziva i sredstva za otvrdnjavanje. Osnova i sredstvo za otvrdnjavanje zamiješaju se neposredno prije upotrebe. Tim postupkom otvrdnjuju epoksidi, epoksi-vinili, epoksi-akrili, PUR poliesteri, PUR akrilne smole, PUR epoksi smole, PUR polieteri (Juraga i dr. 2014).

Druge polimerizirajuće reakcije: Film nastaje reakcijom veziva s vlagom u zraku (jednokomponentni poliuretan i etil cinksilikat), reakcijom s ugljičnim dioksidom u zraku (alkalni cinksilikat) ili polimerizacijom pri povišenim temperaturama u trajanju od nekoliko sati pri 200 °C (silikon) (Juraga i dr. 2014).

4.4. OSNOVNI KONCEPT ZAŠTITE PREMAZIMA

Prema Juraga i dr. (2014) premazi najčešće služe:

- 1) Za zaštitu podloga tj. metalnih i nemetalnih konstrukcijskih materijala od korozije (kemijskog razaranja) i od drugih vrsta oštećivanja djelovanjem medija i /ili
- 2) Za postizanje estetskog učinka (dekorativni premazi)

Zaštitni učinak uvelike ovisi o debljini i poroznosti premaza, pri čemu su ta dva svojstva redovito u sprezi. Smanjenjem debljine pri trošenju premaza opada njegova zaštitna sposobnost zbog povećane poroznosti, dok s povećanom debljinom premaza opada prodorna poroznost i propusnost sloja. S druge strane, tehnički je nemoguće postići jednoličnu početnu debljinu premaza po čitavoj površini podloge, osobito ako na njoj ima različitih izbočina i udubina, oštih bridova i nepristupačnih mjesta. Na takvim se mjestima redovito radi o smanjenoj debljini premaza što uvelike utječe i na lokalni zaštitni učinak.

Postojanje pora (sitnih šupljina) u premazu je neizbježna; treba razlikovati površinske pore (sitne udubine), unutarnje pore (u premazu) i prodorne pore koje se protežu od površine premaza do podloge i bitno smanjuju zaštitnu sposobnost. Unutarnje pore koje dopiru do podloge otkrivaju se trošenjem premaza i postaju prodorne tako da istrošeni premaz sve slabije štiti konstrukcijski materijal. Valja dodati da je uz potrebnu debljinu i neporoznost, za kakvoću premaza bitna i čvrstoća prijanjanja (adhezija) na podlogu. Uz nisku adheziju lako se odljušti čak i neistrošeni premaz, npr. već i pri malome smičnom naprezanju, dok elektrokemijska korozija metala ispod premaza, izaziva njegovo mjehuranje, što ubrzava daljnju koroziju

Prionjivost premaza: Prionjivost se prema švicarskoj normi SN 555 011 definira kao svojstvo nekog premaza ili prevlake da prione (prilijepi se) na premaz ispod njega ili na metalnu podlogu. Prionjivost je međupovršinski fenomen koji nastaje kad se dvije površine približe jedna drugoj da bi stvorile vezu djelovanjem fizikalnih i kemijskih sila.

Dobra prionjivost premaza na površinu je nužna za ostvarivanje zaštitnih svojstava premaza, dok će loša prionjivost rezultirati ranijim propadanjem premaza te izlaganjem metala agresivnom okolišu.

U višeslojnom sustavu premazi se prema namjeni dijele na:

- 1) Temeljne premaze – osiguravaju adheziju na podlogu i sprečavaju koroziju
- 2) Završne premaze – zadovoljavaju zahtjeve u vezi s nijansom boje, sjajem, lakoćom čišćenja, otporom na abraziju te štite prethodne premaze od utjecaja okoline (vode, onečišćene atmosfere itd.).

4.5. MEHANIZAM ZAŠTITNOG DJELOVANJA PREMAZA

Premazi ostvaruju zaštitnu funkciju preko tri glavna principa dodavanjem odgovarajućih pigmenta:

- 1) Učinkom barijere
- 2) Učinkom inhibitora
- 3) Galvanskim učinkom

Učinak barijere postiže se primjenom debelih premaza (od 250-500 μm) s vrlo niskom propusnošću na vodu. Stvara se barijera koja zadržava nabijene ione i usporava prodor vode i kisika prema površini.

Dodavanjem pigmenta u listićima, učinak se barijere može postići i pri manjim debljinama zaštitnog filma. Najvažniji listićavi pigmenti su listići Al, željezni tinjac, listićavi

Fe_2O_3 (MIOX) te grafitni listići. Dodatno, listićavi pigmenti reflektiraju elektromagnetsko i drugo zračenje u površinskom dijelu premaza, čime koče degradaciju veziva i povećavaju trajnost zaštite.

Učinak inhibitora postiže se primjenom temeljnih premaza s inhibitorским pigmentima koji koče ionizaciju metala pasiviranjem površine, tvorbom netopivih slojeva korozijskih produkata te neutralizacijom kiselih tvari iz okoline. Da bi inhibitorски pigmenti mogli kočiti koroziju metala u vodenim elektrolitima moraju biti barem slabo topljivi u vodi. Pritom se, naravno mora izbjeći laka topljivost jer bi se u tom slučaju inhibitori iz temeljnog premaza brzo potrošili. Za razliku od barijernog učinka, čime se ostvaruje inertan i neporopustan film, neki od inhibirajućih pigmenata (npr. cink kromat) imaju tendenciju reagiranja s vodom, tj. privlače vodu u premaz. Inhibirajući se premazi uglavnom primjenjuju za zaštitu u atmosferskim uvjetima.

Galvanski učinak se ostvaruje kugličastim pigmentom od praškastog cinka u temeljnim premazima za čelik i ljevano željezo. U nastalu članku, cink je neplemenitiji metal i biti će izložen koroziji dok će podloga od čelika biti zaštićena.

5. METODE ISPITIVANJA KOROZIJE

Sve metode ispitivanja korištene u ovom radu preuzete su iz Juraga i dr. (2014).

Uspješnu te dovoljno trajnu i pouzdanu površinsku zaštitu moguće je ostvariti jedino na temelju rezultata raznovrsnih ispitivanja koja moraju pratiti zaštitne postupke i mjere u svim fazama njihove realizacije, tj. od projektiranja preko izvođenja zaštite do održavanja zaštićenog objekta.

Pri izboru boja i lakova važnu ulogu imaju laboratorijska a i terenska korozijska ispitivanja. Prije bojenja redovito se kontrolira kakvoća pripremljene površine i to vizualnom usporedbom sa standardnim fotografijama u boji prema normi HRN EN ISO 8501-1:2007. Pri nanošenju premaza potrebno je mjeriti temperaturu podloge, temperaturu zraka, relativnu vlažnost i temperaturu rosišta. Pravilo je da se premaz nanosi pri relativnoj vlažnosti $< 85\%$ i temperaturi podloge minimalno $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ iznad točke rosišta.

Razumljivo je da su u tehnologiji površinske zaštite nužna i ispitivanja konstrukcijskih materijala i na njih nanesenih prevlaka glede otpornosti na koroziju i druge vrste oštećivanja. Takva se ispitivanja dijele na: laboratorijska, terenska te eksploatacijska ili pogonska. Pri ispitivanju se prate različite promjene u sustavu materijal /medij, tj. učinci procesa oštećivanja tijekom izlaganja agresivnim uvjetima.

Laboratorijska se ispitivanja najčešće provode kontinuiranim izlaganjem uzoraka mediju određenog sastava pri konstantnoj temperaturi. Izlaganje može biti statičko ili dinamičko, ako se provodi uz relativno gibanje između uzoraka i medija. Laboratorijska ispitivanja su redovito ubrzana, tj. obavljaju se pod oštrijim uvjetima od onih koji se očekuju u praksi što se postiže promjenom sastava medija, temperature, brzine gibanja itd. Atmosferska se korozija laboratorijski ispituje u komorama. To su termostatsko-hidrostatski uređaji koji omogućuju stabilizaciju temperature i relativne vlažnosti ispitne okoline, obično uz dodatak korozivnih tvari (npr. SO_2 ili kapljica otopine NaCl), a katkad i mogućnosti oponašanja djelovanja Sunčeva svjetla. U komorama se po pravilu, obavljaju ciklička ispitivanja s promjenama okolnosti radi simulacije tipičnih dnevnih promjena. Najvažnija je slana komora, punjena maglom otopine NaCl zbog simulacije morske atmosfere, te se često primjenjuje u ispitivanju postojanosti zaštitnih premaza.

Ispitivanja svojstava i kvalitete premaza redovito se određuju ispitivanjem sljedećih svojstava:

5.1. ODREĐIVANJE DEBLJINE PREMAZA

Debljina filma premaza neposredno utječe na poroznost, postojanost kao i kvalitetu njegova zaštitnog djelovanja. Većini premaza korozijska otpornost raste s povećanjem debljine, ali također rastu i proizvodni troškovi pa je kontrola debljine premaza neophodna i iz ekonomskih razloga. Prevelika debljina filma može za posljedicu imati i duže vrijeme sušenja, pucanje premaza te defekte u filmu.

Na debljinu filma premaza utječu:

- 1) tehnika nanošenja – kist, valjak, zračno ili bezračno prskanje
- 2) vrsta premaza koji se nanosi na površinu
- 3) uvjeti pri kojima se nanošenje premaza izvodi – atmosferski utjecaj, vjetar, pristupnost površini
- 4) ljudski faktor – vještina ličioca
- 5) profil i kvaliteta pripremljene površine na koju se premaz nanosi.

Kontrola debljine filma premaza provodi se sukladno normi HRN EN ISO 2808:2008, a obuhvaća:

- 1) Kontrolu debljine mokrog filma premaza (DMF)
- 2) Kontrolu debljine suhog filma premaza (DSF).

Budući da su se za potrebe ispitivanja u ovom radu koristila kontrola debljine suhog filma premaza, ta će metoda biti detaljno opisana.

Za mjerenje debljine suhoga filma premaza najčešće se primjenjuju uređaji koji rade na principu magnetizma ili vrtložnih struja, a odabir uređaja ovisi o magnetskoj podlozi na koju je premaz nanesen. Te vrste mjerenje spadaju u nerazorne metode (*engl. nondestructive technic - NDT*).

Magnetski uređaj za mjerenje debljine premaza rade na principu privlačnih sila između permanentnog magneta i magnetske metalne podloge koje su obrnuto proporcionalne s udaljenošću među njima. Magnetski se uređaji primjenjuju za mjerenja debljine premaza na magnetskim metalima. Mjerenje debljine premaza metodom vrtložnih struja temelji se na razlici u električnoj vodljivosti između premaza i podloge. Metoda vrtložnih struja primjenjuje se za mjerenje debljine premaza na nemagnetskim metalnim podlogama.

5.2. ISPITIVANJE SJAJA PREMAZA

Ispitivanje sjaja premaza provodi se sjajometrom sukladno normi HRN EN ISO 2813:2004. Sjaj površine se može karakterizirati stupnjem njegova približavanja zrcalnoj površini. Zrcalna površina reflektira svjetlo samo pod jednim kutom dok idealna mat površina reflektira svjetlo u svim smjerovima neovisno o kutu promatranja i njezin je sjaj jednak nuli. Instrument za mjerenje sjaja mjeri količinu reflektiranog svjetla s prevlake/premaza. Prevlaka/premaz se osvjetljava izvorom svjetla pod kutem od 20 °, 60 ° ili 85 °

Prilikom mjerenja sjaja zapravo se mjeri omjer svjetlosnog toka koji se reflektira od površine uzorka na kojem se mjeri sjaj i svjetlosnog toka kalibriranog izvora svjetlosti. Mjeri se u jedinicama sjaja (engl. *gloss unit GU*). Pritom se vrijednosti sjaja mogu definirati kao što je prikazano u tablici 5-1.

Tablica 5-1. Definicija vrijednosti sjaja i uvjeta mjerenja (Juraga i dr., 2014).

Razina sjaja	Vrijednost pri 60°	Napomena
Visoki sjaj	>70 GU	Ako mjerenje prelazi 70 GU, promijeniti postavke mjerenja na 20°
Umjereni sjaj	10 - 70 GU	
Niski sjaj	<10 GU	Ako mjerenje ne prelazi 10 GU, promijeniti postavke mjerenja na 85°

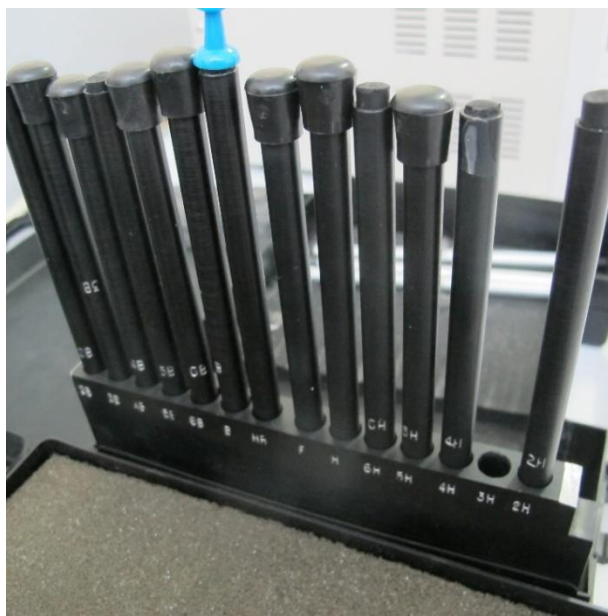
5.3. ISPITIVANJE TVRDOĆE PREMAZA

Ispitivanje tvrdoće premaza provodi se s ciljem ispitivanja osjetljivosti premaza na abraziju. Tvrdoća premaza je važno svojstvo, osobito ako je prevlaka izložena abrazivnim uvjetima. Što je premaz tvrdi, abrazivna oštećenja će biti manja, te će premaz pružati veću zaštitu od korozije i imati duži vijek trajanja.

Postoje tri metode ispitivanja tvrdoće premaza: po Bucholzu (sukladno normi HRN EN ISO 2815:2013), njihalom (sukladno normi HRN EN ISO 1522:2008) i olovkama (sukladno normi HRN EN ISO 15184:2013). Metoda ispitivanja tvrdoće premaza olovkama je bila korištena u laboratorijskim ispitivanjima provedenim u ovom rada, pa će ona biti detaljno opisana.

Za mjerenja tvrdoće premaza olovkama koristi se 14 test olovaka koje imaju umetke različitih tvrdoća. Oznake tvrdoća olovaka koje se koriste u ovom ispitivanju od najtvrđe su do najmekše i iznose: 6H, 5H, 4H, 3H, 2H, H, F, HB, B, 2B, 3B, 4B, 5B, 6B. Test olovke koje se koriste za mjerenje tvrdoće prikazane su na slici 5.1.

Ispitivanje tvrdoće olovkama počinje uporabom olovke najveće tvrdoće i nastavlja se prema mekšoj. Prva olovka koja ne ostavi trag na površini označuje tvrdoću prevlake. Premazi kod kojih olovke u intervalu 6H-3H ne ostavljaju trag su **tvrdi premazi**, 2H-2B su **srednje tvrdi premazi**, a 3B-6B su **meki premazi**.



Slika 5-1. Set olovaka za ispitivanje tvrdoće premaza

5.4. ISPITIVANJE PRIONJIVOSTI PREMAZA

Kako bi premaz na zadovoljavajući način ispunjavao zaštitnu i estetsku funkciju potrebno je da adekvatno prijanja za podlogu. Zato je prionjivost jedno od najvažnijih svojstava premaza, a ovisi o načinu i kvaliteti pripreme površine i o kompatibilnosti premaza koji se koriste. Snaga prijanjanja utječe na kvalitetu i radni vijek premaza. Ispitivanje prionjivosti može se provesti na dva načina: tzv. *Cross-cut* testom i *Pull off* testom.

Cross-cut test , koji se radi tako da se na površinu na koju je nanesen premaz ureže 2 x 6 ureza skalpelom pod pravim kutom čime se formira urezana mrežica od šest horizontalnih i šest vertikalnih paralelnih linija. Udaljenost između paralelnih linija mora biti za izmjerene debljine premaza od 60 do 120 μm , sukladno normi ISO 2409, 2 mm. Nakon toga potrebno je četkom očistiti tako nastalu mrežicu kako bi se uklonile nečistoće i dijelovi premaza koji su se odvojili tijekom urezivanja.

Nakon čišćenja, nanosi se ljepljiva traka koju je potrebno dobro nalijepiti na površinu mrežice, nakon čega se ljepljiva traka povlači i tako vlačnom silom djeluje na prevlaku. Tada se promatra da li se dio prevlake odvojio od podloge, te ukoliko jest, koliki je postotak površine mrežice ostao bez prevlake. Jačina prijanjanja se ocjenjuje prema tome koliki se postotak prevlake odvojio od mrežice, prema vizualnom standardu.

Pull-off test se temelji na određivanju prionjivosti ili adhezije premaza. To je metoda povlačenjem premaza (ili eng. *Pull-off*). Mjeri se sila koja je potrebna za odvajanje metalnog valjčića koji se specijalnim ljepilom zalijepi za površinu na kojoj se nalazi premaz kojim želimo odrediti adheziju. Na uređaju koji se primjenjuje kod *Pull-off* testa se mjeri se brojčana vrijednost adhezije izražena kao vrijednost sile u N/mm^2 koja je potrebna za uklanjanje valjka.

5.5. ISPITIVANJA U SLANOJ KOMORI

Ispitivanjima u slanoj komori simulira se izlaganje morskoj atmosferi pri čemu se razrijeđena otopina NaCl raspršuje u vidu magle na ispitivane uzorke. Ta se ispitivanja provode sukladno normi HRN EN ISO 9227:2012, a uvjete ispitivanja daje tablica 5-2.

Tablica 5-2. Uvjeti ispitivanja korozije u slanoj komori prema normi HRN EN ISO9227:2012

Parametri ispitivanja	HRN EN ISO 9227:2012
Trajanje ispitivanja	Prema dogovoru
Temperatura ispitanog prostora ($^{\circ}\text{C}$)	35 ± 2
Volumen ispitanog prostora	-
Temperatura ovlaživača komp. zraka ($^{\circ}\text{C}$)	45-50
Tlak komprimiranog zraka (bar)	0,7-14
Otopina	NaCl
Koncentracija NaCl otopine (%)	5
Količina sakupljenoga kondenzata ($\text{ml}/80\text{cm}^2/\text{h}$)	$1,5 \pm 0,5$
pH –vrijednost kondenzata pri $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$	6,5-7,2
Elektroprovodljivost destilirane vode [$\mu\text{S}/\text{cm}$ pri $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$]	max. 20

5.6. ISPITIVANJA U VLAŽNOJ KOMORI

Ispitivanjima u vlažnoj komori simulira se ponašanje materijala u vlažnoj i toploj atmosferi uz kondenziranje vode. Vlažna komora ima podnu tavu za prihvatanje vode čijim se zagrijavanjem temperira prostor za ispitivanje. Temperatura pri ispitivanju je $40\pm 3^{\circ}\text{C}$, a relativna vlažnost zraka je oko 100% s orošavanjem uzoraka. Ispitivanja se provode sukladno normi HRN EN ISO 6270:2: 2007.

6. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio ovog rada sastoji se od ocjenjivanja svojstava i kvalitete zaštite premazima ubrzanim korozijskim ispitivanjima u vlažnoj i slanoj komori. Prije ispitivanja u komorama određena je hrapavost uzoraka, debljina, sjaj i tvrdoća premaza te svojstva kao što su prionjivost pomoću „Pull-off“ testa te mikroskopske karakteristike premaza. Nakon početnog ispitivanja i mjerenja navedenih svojstava, određeni su uzorci koji su bili izloženi korozivnim uvjetima u slanoj i vlažnoj komori. Nakon određenog vremena na njima su ponovno bili provedeni testovi prionjivosti („Pull-off“ test).

6.1. PRIPREMA UZORAKA

Ispitivani uzorci imaju oznake: 9, 10, 14, 18. Pripremljeno je po dvije iste pločice od svakog uzorka (ukupno 8 uzoraka).

Za potrebe ispitivanja uzorci su pripremljeni u tvrtki Midi d.o.o., a laboratorijska ispitivanja provedena su u Laboratoriju za zaštitu materijala, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Zadatak ispitivanja bio je utvrditi korozijsku postojanost uzoraka te usporediti utjecaj načina pripreme površine uzoraka na prionjivost premaza. Sveukupno bilo je ispitano 8 uzoraka ugljičnog čelika oznake S235JRG2. U tablici 6-1. je prikazan sastav odabranih premaza.

Tablica 6-1. Sastav odabranih premaza

	TVORNIČKI NAZIV	VEZIVO	PIGMENT	OTAPALO	DEBLJINA
Temeljni premaz	EMC 182 weiss K-DB	epoksid	cink-fosfat	alkohol, aromatski ugljikovodici	80 µm
Međupremaz	EMD 30 grau TR	epoksid	željezov oksid	aromati, glikoletar	80 µm
Završni premaz	ADD 43	poliuretan	željezov oksid	aromatski ugljikovodici	80 µm
					Ukupno 240 µm

6.2. PLAN ISPITIVANJA

Osam uzoraka u obliku pločica 100 x 150 mm debljine 4 mm, prije rezanja na plazmi, pušteno je kroz protočnu sačmaru u kojoj se koristi okrugla sačma. Zatim su uzorci s oznakama 9 i 10 pjeskareni do Sa2 ^{1/2} sukladno normi ISO 8501-1. Nakon toga nanesen je troslojni sustav premaza (tablica 6-1). Uzorci s oznakama 14 i 18, nakon protočne sačmare, su odmašćeni i fosfatirani sredstvom „PressurePro Phosphating Agent RM 48“ i zaštićeni nakon 7 dana, bez prethodnog čišćenja, da bi se utvrdila važnost kvalitete pripreme površine.

6.3. DEFINIRANJE SVRHE ISTRAŽIVANJA

Svrha svih ispitivanja je bila ispitati fizikalna svojstva premaza (sjaj, debljina, tvrdoća) te usporediti zaštitna svojstva premaza s obzirom na različito pripremljene podloge. Eksperiment se sastoji od ispitivanja prionjivosti premaza za podlogu. Plan ispitivanja prikazan je u tablici 6-2.

Korozijskim ispitivanjima je utvrđeno ponašanje premaza u različitim atmosferama: slanoj komori, vlažnoj komori i slanoj vodi koja simulira uvjete morske vode. Neka su ispitivanja takvog karaktera da se može izvršiti više različitih testiranja na jednom uzorku.

Tablica 6-2. Plan ispitivanja

Postupci i ispitivanja	Oznake uzoraka		
Nefosfatirani uzorci	9, (dvije pločice); 10 (dvije pločice)		
Fosfatirani uzorci s PressurePro Phosphating Agent RM 48“	14, (dvije pločice), 18 (dvije pločice)		
Ispitivanje debljine premaza	Svi uzorci		
Ispitivanje sjaja	Svi uzorci		
Ispitivanje tvrdoće premaza	9, 14		
Ispitivanje prionjivosti	Nakon slane komore	Nakon vlažne komore	Nakon potapanja u morsku vod
	10, 18	9,14	10, 18
Mikroskopske karakteristike premaza	Svi uzorci		

6.4. UREĐAJI

Za eksperimentalna ispitivanja korišteni su sljedeći uređaji u Laboratorija za zaštitu materijala, Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu.

6.4.1. Mikroskopske karakteristike premaza

Za određivanje mikroskopskih karakteristika premaza korišten je mikroskop tipa Leica pri povećanju 50 x, prikazane na slici 7-1.

6.4.2. Uređaj za mjerenje debljine premaza

Za mjerenje je korišten uređaj Elcometer koji radi na principu magnetske indukcije i vrtložnih struja. Prikazan je na slici 6-1.).



Slika 6-1. Uređaj za mjerenje debljine premaza.

6.4.3. Uređaj za mjerenje sjaja

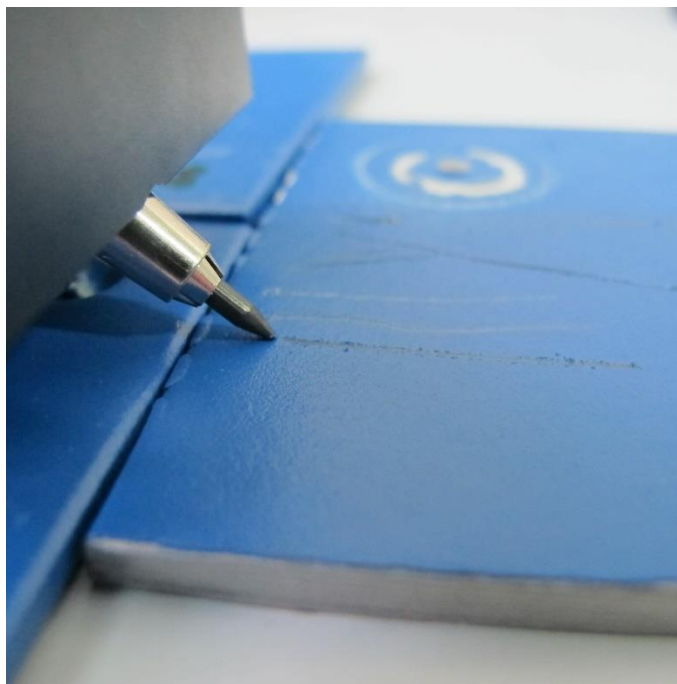
Cilj mjerenja sjaja je određivanje koliko se svjetlosti koja padne na reflektiranu površinu odbije od površine bez raspršivanja svjetlosnog toka. Uređaj koji je za mjerenje sjaja korišten u radu prikazan je na slici 6-2. Uređaj ima izvor svjetlosti i detektor svjetlosti. Svjetlost obasjava površinu ispitivanih pločica pod tri različita kuta: od 20°, 60° i 85°. Na detektoru se mjere vrijednosti svjetlosti za sva tri kuta. Mjerenju prethodi kalibracija uređaja s obzirom na standardni sjaj etalona.



Slika 6-2. Uređaj za mjerenje sjaja

6.4.4. Uređaj za mjerenje tvrdoće premaza

Za ovo ispitivanje korišteno je 14 test-olovaka koje imaju umetke različitih tvrdoća (slika 6-3.). Oznake tvrdoća olovaka koje se koriste u ovom ispitivanju od najtvrdje su do najmekše i iznose: 6H, 5H, 4H, 3H, 2H, H, F, HB, B, 2B, 3B, 4B, 5B, 6B.

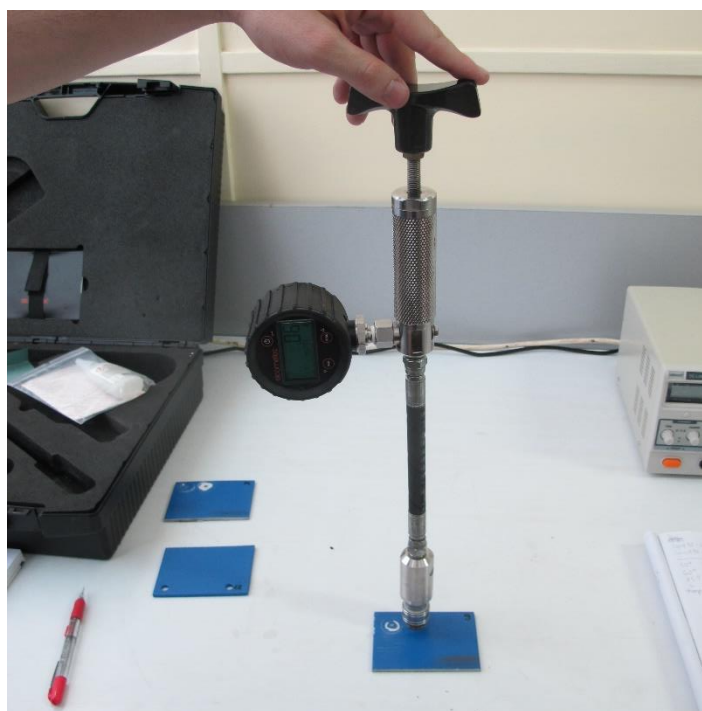


Slika 6-3. Postupak mjerenja tvrdoće premaza olovkama. Pokretni uteg koji se koristi u ispitivanju omogućuje da se olovka drži pod kutem od 45° u odnosu na površinu u uvjetima iste sile za sve olovke.

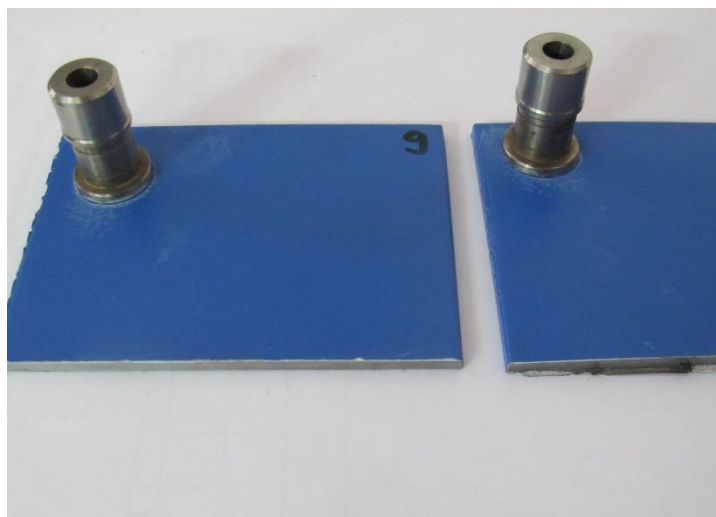
6.4.5. Uređaj za ispitivanje prionjivosti

Ispitivanje prionjivosti može se provesti na dva načina: tzv. *Cross-cut* testom i *Pull off* testom. Na ispitanim uzorcima primijenjena je metoda *Pull off testa* jer su ispitivane pločice imale deblji premaz nego što norma dopušta, tj. *Cross-cut* test se smije provoditi jedino za ispitivanje prionjivosti mnogo tanjih premaza.

Kod *Pull-off* testa se mjeri sila koja je potrebna za odvajanje metalnog valjčića koji se specijalnim ljepilom zalijepi za površinu na kojoj se nalazi premaz kojem se želi odrediti adheziju. Valjčić ostaje zalijepljen na površini određeno vrijeme (30 min), a zatim se primjenjuje i mjeri sila kako bi se odvojio od površine. U trenutku odvajanja valjka s površine moguće je očitati brojčanu vrijednost adhezije izraženu kao vrijednost sile u N/mm^2 potrebne za uklanjanje valjka. Uređaj korišten za *Pull-off* test prikazan je na slici 6-4. a valjak zalijepljen na površinu uzorka na slici 6-5.



Slika 6-4. Ispitivanje prionjivosti premaza *Pull-off* testom



Slika 6-5. Valjak zalijepljen na površinu uzorka

6.4.6. Slana komora

Za ispitivanje korozivnih uvjeta korištena je slana komora proizvođača Ascott, model S450, koja je prikazana na slici 6-6. Uvjeti ispitivanja dani su u tablici 5.2.



Slika 6-6. Slana komora

6.4.7. Vlažna komora

Vlažna komora u kojoj se provodilo ispitivanje prikazana je na slici 6-7. U vlažnoj komori se simuliraju uvjeti vlažne i tople atmosfere na način da voda, smještena na grijač u podnožju komore, neprestano isparava te kondenzira na površini uzoraka. Komora ima ugrađen termostat koji održava temperaturu u komori na $40\pm 3^{\circ}\text{C}$.

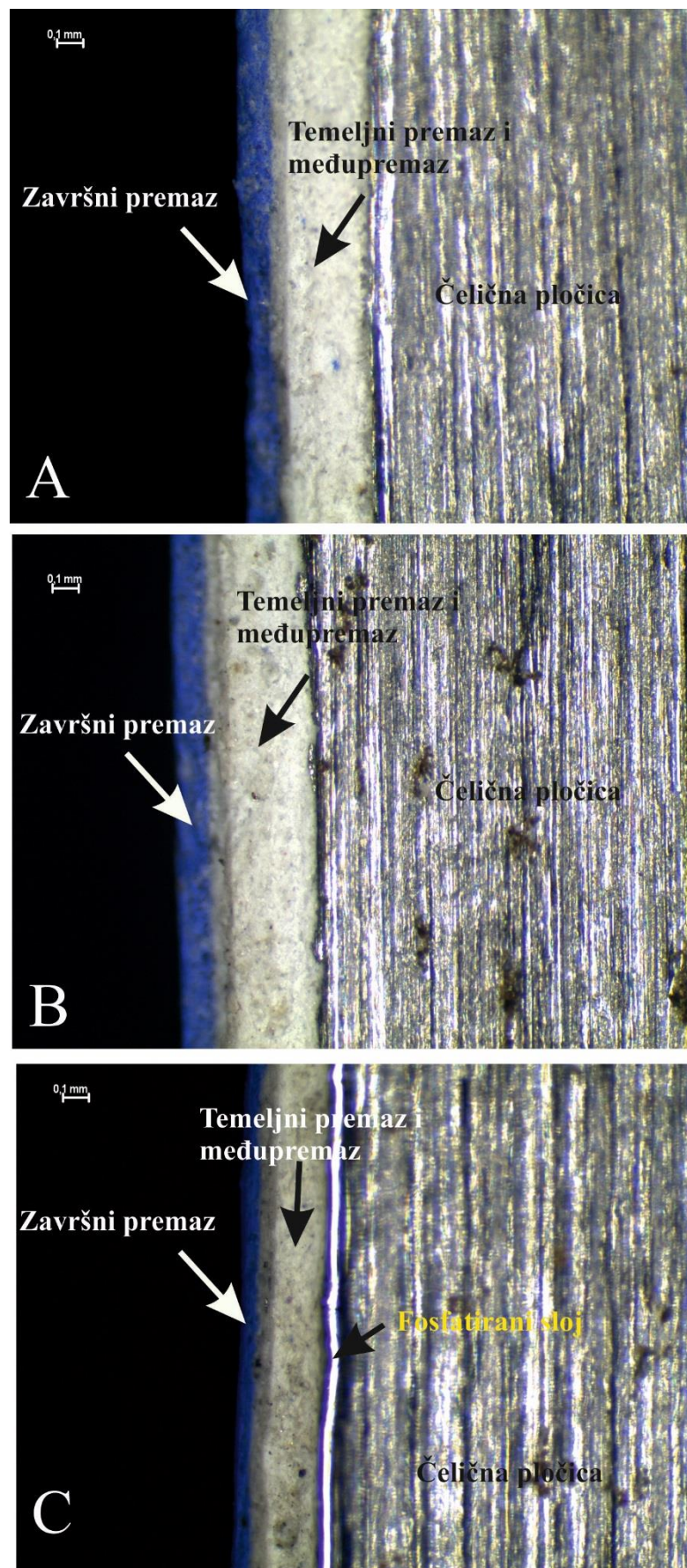


Slika 6-7. Vlažna komora

7. REZULTATI

7.1. MIKROSKOPSKE KARAKTERISTIKE PREMAZA

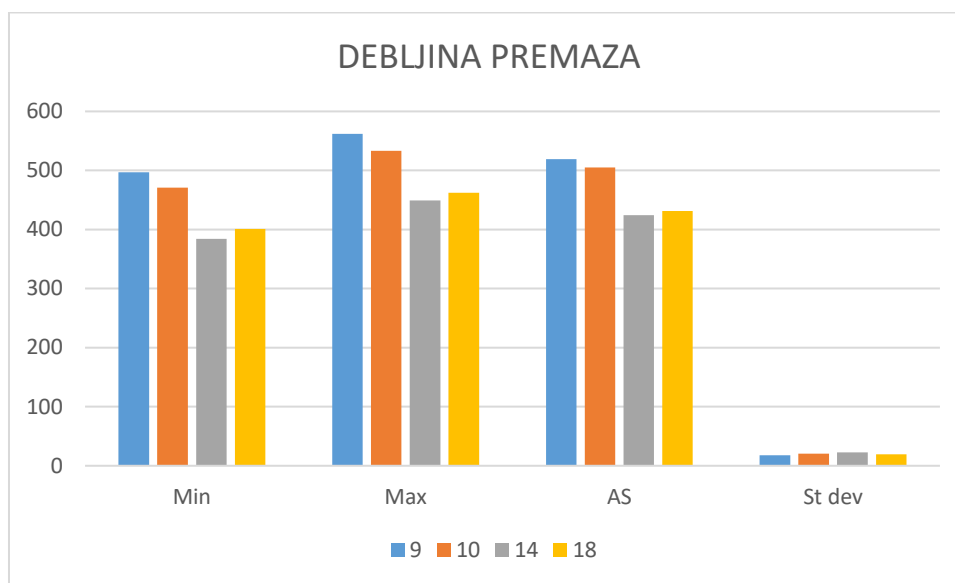
U mikroskopiranju presjeka pločica (slika 7-1.) jasno su vidljivi jednolično naneseni slojevi temeljnog premaza i međupremaza te završnog premaza. Na uzorcima 9 i 10 (slika 7-1.a,b) ne vidi se fosfatni premaz dok se na uzorku 14 (slika 7-1.c) vidi i vrlo tanki sloj nanesenog fosfatnog premaza.



Slika 7-1. Mikroskopiranje presjeka čeličnih pločica i nanesenih premaza; A – uzorak 9; B -uzorak 10; C - uzorak 14 kod kojeg je nanesen i fosfatni premaz.

7.2. MJERENJE DEBLJINE PREMAZA

Mjerenje debljine premaza izvršeno je po normi EN ISO 2360, a provedeno na svim uzorcima. Na svakom uzorku izvršeno je 10 mjerenja, te je izračunata minimalna, maksimalna i aritmetička sredina te debljine premaza za svaki uzorak. Izmjerene vrijednosti debljine prevlake dane su u grafikonu na slici 7-2.



Slika 7-2. Rezultati mjerenja debljine premaza

Iz rezultata ispitivanja je vidljivo da minimalna i maksimalna debljina premaza ne odstupaju znatno odnosno da je premaz ujednačeno nanesen na podlogu.

7.3. ISPITIVANJE SJAJA

Ispitivanja su provedena na jednoj pločici od svakog uzorka s oznakama 9, 10, 14 i 18, sukladno normi ISO 2813. Uzorcima je očitana sjaj prije ispitivanja te nakon izlaganja u slanoj, vlažnoj komori te u morskoj vodi. Cilj mjerenja sjaja je određivanje koliko se svjetlosti koja padne na reflektiranu površinu odbije od površine bez raspršivanja svjetlosnog toka, odnosno da se utvrdi koliko su utjecali okolišni uvjeti na nijansu.

Rezultati mjerenja sjaja na ispitivanim uzorcima su sumirani u tablici 7-1.

Tablica 7-1. Vrijednosti sjaja u jedinicama (*Gloss unit* GU) nakon izlaganja u slanoj i vlažnoj komori

Oznaka uzorka	9	10	14	18	Razina sjaja
Kut svjetlosti					
20°	2,6 GU	2,3 GU	1,1 GU	1,8 GU	Niski sjaj (mat)
60°	13,6 GU	11,8 GU	6,7 GU	10,2 GU	
85°	7,3 GU	6,0 GU	4,9 GU	3,7 GU	

Prema vrijednostima sjaja prikazanim u tablici 7-1. vidi se da je sjaj u svim uzorcima niski (prema pravilima iz tablice 5-1.).

Ispitivanja su pokazala da se sjaj ispitivanih pločica nije značajno promijenjen nakon ispitivanja, odnosno vrijednosti su ostale u okviru dozvoljenog odstupanja.

Ispitivanju sjaja ne mora se pridavati veća pozornost u slučajevima kada se ispituje korozija čeličnih materijala koji se upotrebljavaju u naftnoj industriji jer značajka sjaja nije od presudne važnosti za razliku od. ispitivanja premaza korozije na čelicima koji se upotrebljavaju npr. u vojnoj ili automobilskoj industriji i dr.

7.4. ISPITIVANJE TVRDOĆE PREMAZA

Postupak mjerenja tvrdoće je u ispitivanju proveden je sukladno normi ISO 15184. Za ovo ispitivanje korišteno je 14 ispitnih olovaka različitih tvrdoća (slika 5-1.). Ispitivanja su provedena na sljedeći način:

- 1) Olovka najveće tvrdoće se pričvrsti u pokretni uteg koji pritišće olovku konstantnom silom pod kutem od 45° (Slika 6-3.).
- 2) Pokretni uteg se rukom gura po površini ispitivane površine uzorka najmanje 7 mm (u provedenom eksperimentu tragovi su bili duži)
- 3) Ukoliko olovka ostavi ogrebanu trag na površini uzorka stavlja se olovka manje tvrdoće.
- 4) Tvrdoća prve olovke koja ne ostavi ogrebanu trag na površini uzorka označava tvrdoću prevlake.

Prevlake kod kojih olovke u intervalu 6H-3H ne ostavljaju trag su **tvrdе prevlake**, 2H-2B su **srednje tvrdе** prevlake, a 3B-6B su **meke prevlake**. Ispitivanje se provelo na uzorcima br. 9 i 14.

Tvrdoća ispitivanih uzoraka 9 i 14 iznosila je za uzorak 9 – HB dok je za uzorak 14 iznosila 6B.

Nakon početnog ispitivanja uzoraka utvrđeno je da tvrdoće premaza variraju između srednje tvrdih za uzorak 9 i mekih za uzorak 14. Budući da je uzorak 14 prije nanošenja premaza fosfatiran, moguće je da je time smanjena ukupna tvrdoća premaza. Nakon izlaganja istih uzoraka korozivnim uvjetima u komorama, mjerene tvrdoće nisu se promijenile.

7.5. ISPITIVANJE PRIONJIVOSTI

Prionjivost je jedno od najvažnijih svojstava premaza, a ovisi o načinu i kvaliteti pripreme površine i o kompatibilnosti premaza koji se koriste. Uzorci br. 9 i 14 su ispitani bez da su na njima prethodno provedena ikakva ispitivanja kako bi se utvrdilo početno stanje prevlake. Zatim je prionjivost ispitana na uzorcima 9, 10, 14 i 18 nakon što su bili izloženi korozivnim uvjetima u slanoj komori, vlažnoj komori i morskoj vodi kako je opisano u poglavlju 7.5.

Mjerenje se provodi u skladu s normama ISO 4624, ASTM D451 te BS EN 24624.

Nakon izlaganja uzoraka 9, 10, 14 i 18 korozivnim uvjetima (slana i vlažna komora te morska voda) mjereno svojstvo prionjivosti (adhezije premaza) pokazuje, ustvari, vrijednost njegove zaštitne uloge.

7.6. ISPITIVANJE OTPORNOSTI U KOROZIVNIM UVJETIMA

7.6.1. Ispitivanja u slanoj komori

Kako bi se ispitala otpornost premaza na morsku atmosferu provedeno je ispitivanje uzoraka u slanoj komori. Ispitivanje je provedeno sukladno normi ISO 9227. U ovom ispitivanju koristili su se uzorci s oznakama 10 i 18. Uzorci smješteni u slanu komoru prikazani su na slici 7-3. Ispitivanje je provedeno u trajanju od 10 dana. Parametri ispitivanja koji se prema normi moraju zadovoljiti dani su u tablici 7-2. Na uzorcima je prije stavljanja u slanu komoru napravljen je rez skalpelom (slika 7-4.) kako bi se lakše uočilo potencijalno širenje korozije.

Tablica 7-2. Uvjeti ispitivanja koji se prema normi moraju zadovoljiti pri ispitivanju uvjetima slane komore

Parametri ispitivanja Norma	DIN 50021 SS
Trajanje ispitivanja	240 h (10 dana)
Temperatura ispitnog prostora °C	35±2
Volumen ispitnog prostora	Min 400 l
Temperatura ovlaživača komprimiranog zraka °C	45-50
Tlak komprimiranog zraka, bar	0,7-1,4
Ispitna otopina	5 % NaCl
pH otopine	6,5 – 7,2



Slika 7-3. Ispitivani uzorci smješteni u slanoj komori



Slika 7-4. Rez napravljen na uzorku prije stavljanja u slanu komoru

Nakon ispitivanja u slanoj komori u trajanju od 240 sati na uzorcima nisu pronađeni tragovi mjehuranja, niti ikakvi tragovi korozije i korozijskih produkata, pucanja niti ljuštenja prevlake. Uzorak na kojem je provedeno ispitivanje je prikazani na slici 7-5.



Slika 7-5. Uzorak s urezom nakon tretiranja u slanoj komori

7.6.2. Ispitivanje otpornosti na vlažnu i toplu atmosferu (vlažna komora)

Ispitivanje otpornosti na vlažnu i toplu atmosferu provedeno je na uzorcima s oznakama 9 i 14 prema normi ASTM B117 u trajanju od 10 dana (240 sati). Uzorci smješteni unutar vlažne komore prikazani su na slici 7-6.



Slika 7-6. Uzorci smješteni u vlažnoj komori

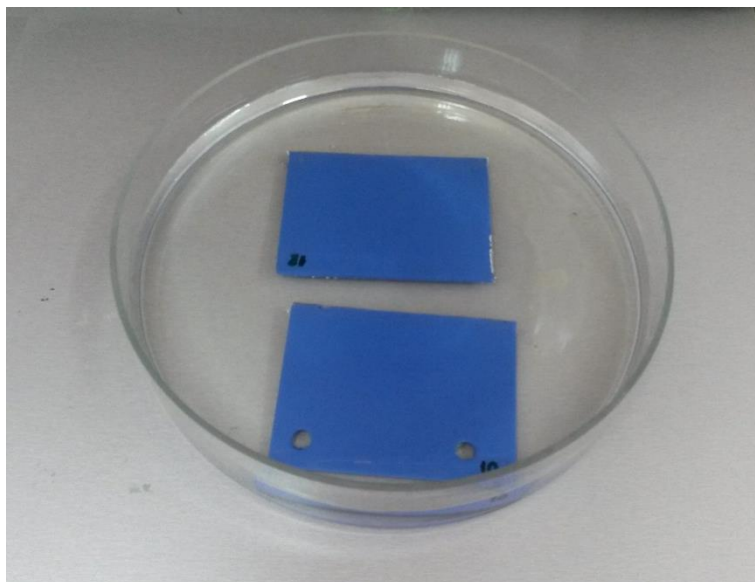
Nakon ispitivanja u vlažnoj komori na uzorcima nije uočena promjena u izgledu. Niti na jednom uzorku nije bilo pojave mjehurenja, korozije, korozijskih produkata, pucanja premaza niti ljuštenja premaza. Izgled uzoraka poslije ispitivanja je prikazan na slici 7-7.



Slika 7-7. Uzorci nakon tretiranja u vlažnoj komori bez uočenih promjena izgleda premaza

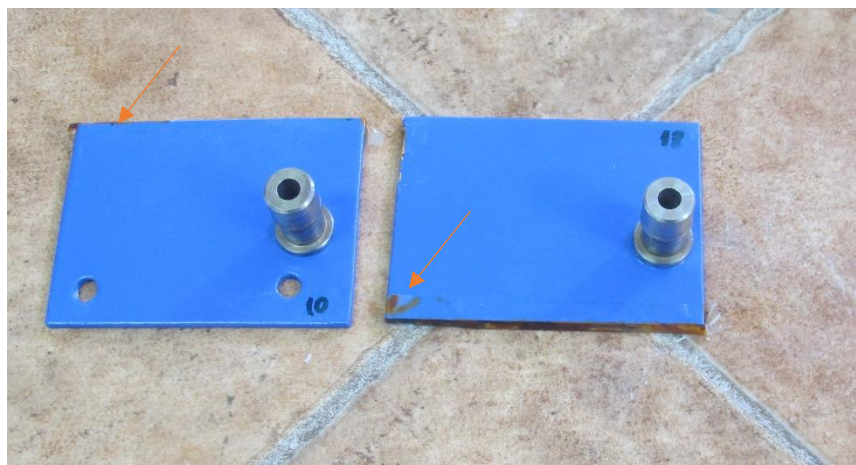
7.6.3. Ispitivanje otpornosti u slanoj (morskoj) vodi

Ovo ispitivanje izvodi se potapanjem uzoraka u slanu vodu koja simulira korozivne uvjete morske vode. Ostali parametri odgovaraju standardnim uvjetima laboratorija. Ispitivanje je trajalo 10 dana kao i ostala ispitivanja, te je ilustrirano slikom 7-8. Ovom su ispitivanju bili podvrgnuti uzorci s oznakama 10 i 18.



Slika 7-8. Uzorci uronjeni u morsku vodu

Vizualnim pregledom nakon izlaganja korozivnoj atmosferi morske vode primjećena su manja oštećenja zaštitnog premaza te blago korodiranje uzorka na mjestima oštećenja premaza (slika 7-9.).



Slika 7-9. Oštećenja premaza (strelice) nakon izlaganja korozivnim uvjetima morske vode

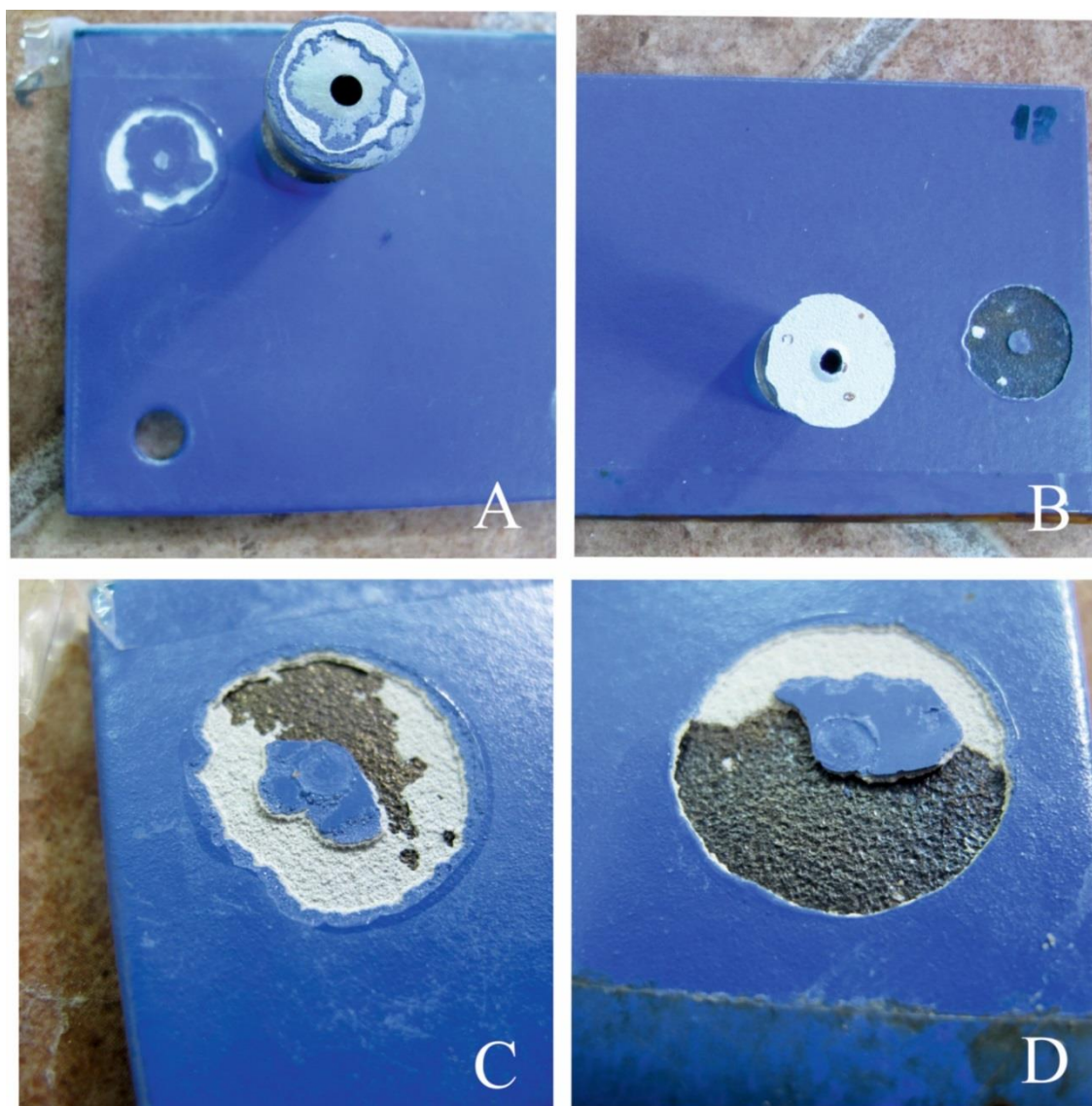
7.7. REZULTATI ISPITIVANJA PRIONJIVOSTI NAKON IZLAGANJA UZORAKA KOROZIVNIM UVJETIMA

Svi uzorci su nakon izlaganja korozivnim uvjetima u slanoj i vlažnoj komori te morskoj vodi bili podvrgnuti ponovljenom ispitivanju prionjivosti (*Pull-off* testu). *Pull-off* test nakon tretiranja u različitim komorama vidi se na slici 7-10.

Vrijednosti *Pull-off* ispitivanja su sumirane u tablici 7-3.

Tablica 7-3. Rezultati vrijednosti *Pull-off* ispitivanja nakon izlaganja korozivnim uvjetima

Uzorci	Prije testova	Slana komora	Vlažna komora	Morska voda
9	3,90 MPa	-	4,33 MPa	-
10	-	3,68 MPa		3,63 MPa
14 fosfatirani	5,03 MPa	-	3,04 MPa	-
18 fosfatirani	-	2,78 MPa	-	0,38 MPa



Slika 7-10. Uzorci nakon izlaganja u uvjetima korozivne atmosfere; A) uzorak 9 nakon vlažne komore; B) uzorak 18 nakon uvjeta morske vode; C) uzorak 14 nakon uvjeta vlažne komore; D) uzorak 18 nakon slane komore

Iz rezultata prikazanih u tablici 7-3. vidljivo je kako je prije izlaganja korozivnoj atmosferi u slanoj i vlažnoj komori te morskoj vodi potrebna veća sila za odvajanje zaštitnog premaza kod fosfatiranih uzoraka (5,03 MPa u odnosu na 3,9 MPa). Iz toga se može zaključiti kako je sila adhezije (prionjivost premaza) veća kod fosfatiranih (uzorak 14) nego kod nefosfatiranih (uz. 9) uzoraka.

U uvjetima slane komore vrijednost sile *Pull off* testa (sila adhezije/prionjivosti) manja je kod fosfatiranog uzorka (uzorak 18) nego kod nefosfatiranog uzorka (uzorak 10) iz čega je moguće zaključiti kako je sila prionjivosti veća kod nefosfatiranih uzoraka nakon izlaganja slanoj korozivnoj atmosferi od 10 dana.

U uvjetima vlažne atmosfere uočljivi su približno slični rezultati kao u uvjetima slane atmosfere gdje je vidljivo kako nefosfatirani uzorci (uzorak 9) imaju veću silu prionjivosti od fosfatiranih (uzorak 14).

U korozivnim uvjetima gdje su uzorci bili potopljene u morsku vodu uočljivo je kako je kod fosfatiranog uzorka (uzorak 18) došlo je do potpunog odvajanja premaza (slika 7-10.) što se može poistovjetiti sa nepostojećom silom prijanjanja (što se vidi iz vrijednosti sile 0,38 MPa). Istovremeno se kod nefosfatiranog uzorka 10 u korozivnim uvjetima morske vode sila adhezije tek malo smanjila.

Iz vrijednosti sile adhezije/prionjivosti navedenih u tablici 7-3. može se zaključiti da način pripreme uzoraka (sačmarenje, odmašćivanje i fosfatiranje) uvelike djeluje na prionjivost zaštitnog premaza na metalnu površinu uzorka. Također različite sile prionjivosti na fosfatiranim i nefosfatiranim uzorcima, u istoj korozivnoj atmosferi (istoj komori), uvelike djeluje na njegovu silu prionjivosti.

8. RASPRAVA

Eksperimentalna ispitivanja imala su za cilj utvrditi svojstva premaza kao moguće zaštite od korozije čelika S235JRG2. Provedena su ispitivanja debljine premaza, sjaja, tvrdoće te prionjivosti prije i nakon izlaganja korozivnim uvjetima u komorama (slana, vlažna i morska voda). Ispitano je osam uzoraka od kojih su 4 pored nanošenja temeljnog premaza, međupremaza i završnog premaza još i fosfatirani nanošenjem sredstva komercijalnog naziva „PressurePro Phosphating Agent RM 48“.

Iz rezultata ispitivanja je vidljivo da minimalna i maksimalna debljina premaza ne odstupaju znatno, odnosno da je premaz ujednačeno nanesen na podlogu te da debljina premaza utječe na procese korozije.

Sjaj ispitivanih pločica nije značajno promijenjen nakon ispitivanja, odnosno vrijednosti su ostale u okviru dozvoljenog odstupanja, no ispitivanju sjaja ne mora se pridavati veća pozornost u slučajevima kada se ispituje korozija čeličnih materijala koji se upotrebljavaju u naftnoj industriji.

Tvrdoće premaza variraju između srednje tvrdih za uzorak 9 i mekih za uzorak 14. Budući da je uzorak 14 prije nanošenja boje fosfatiran, moguće je da je time smanjena ukupna tvrdoća premaza. Nakon izlaganja istih uzoraka korozivnim uvjetima u komorama, mjerene tvrdoće nisu se promijenile.

Nakon izlaganja pločica uvjetima slane i vlažne komore u trajanju od 240 sati na uzrocima nisu pronađeni tragovi mjehuranja, niti ikakvi tragovi korozije i korozivnih produkata, pucanja niti ljuštenja prevlake. U uvjetima morske vode vizualnim pregledom primijećena su manja oštećenja zaštitnog premaza te blago korodiranje uzorka na mjestima oštećenja premaza.

Svojstvo prionjivosti ispitano *Pull off* testom provedeno je prije i nakon izlaganja korozivnim uvjetima u slanoj i vlažnoj komori te u morskoj vodi.

Nakon izlaganja uzoraka 9, 10, 14 i 18 korozivnim uvjetima mjereno svojstvo prionjivosti (adhezije premaza) pokazuje, ustvari, vrijednost njegove zaštitne uloge. Rezultati sumirani u tablici 7-3. pokazuju kako je prije izlaganja korozivnoj atmosferi u slanoj i vlažnoj komori te morskoj vodi potrebna veća sila za odvajanje zaštitnog premaza kod fosfatiranih uzoraka (5,03 MPa) u odnosu na nefosfatirani uzorak (3,9 MPa). Iz toga se može zaključiti kako je sila adhezije (prionjivost premaza) veća kod fosfatiranih (uzorak 14) nego kod nefosfatiranih (uzorak 9) uzoraka.

U uvjetima slane komore vrijednost sile *Pull off* testa (sila adhezije/prionjivosti) manja je kod fosfatiranog uzorka (uzorak 18) nego kod nefosfatiranog uzorka (uzorak 10) – slika 7-10, iz čega se može zaključiti kako je sila prionjivosti veća kod nefosfatiranih uzoraka nakon izlaganja slanoj korozivskoj atmosferi kroz 10 dana.

U uvjetima vlažne atmosfere uočljivi su približno slični rezultati kao i u uvjetima slane atmosfere gdje je vidljivo kako se kod nefosfatiranog uzorka (uzorak 9) sila nije bitno promijenila što dokazuje i slika 7-10.

U korozivnim uvjetima gdje su uzorci bili uronjeni u morsku vodu (slika 7-10 B) uočljivo je kako je kod fosfatiranog uzorka (uzorak 18) došlo do potpunog odvajanja premaza što se može poistovjetiti s nepostojećom silom prijanjanja (što se vidi iz vrijednosti sile 0,38 MPa). Istovremeno se kod nefosfatiranog uzorka 10 u korozivnim uvjetima morske vode sila adhezije tek malo smanjila.

Iz vrijednosti sile adhezije/prionjivosti navedenih u tablici 7-3 može se zaključiti da način pripreme uzoraka (sačmarenje, odmašćivanje i fosfatiranje) uvelike djeluje na prionjivost zaštitnog premaza na metalnu površinu uzorka. Također različite sile prionjivosti na fosfatiranim i nefosfatiranim uzorcima, u istoj korozivnoj atmosferi (istoj komori), uvelike djeluje na njegovu silu prionjivosti.

9. ZAKLJUČAK

U ovom su radu provedena ispitivanja fizikalno-kemijskih svojstava zaštitnog premaza na čeliku S235JRG2. Premazi predstavljaju jedan od načina zaštite metala od korozije. Ispitivanja antikorozivnih učinaka premaza su potrebna kako bi se na osnovi dobivenih vrijednosti moglo utvrditi mogućnosti njihove primjene u različite svrhe, potencijalno i kao zaštite od korozije u naftnoj industriji.

Svojstvo prionjivosti je jedno od ispitanih svojstava upotrijebljenog premaza. Ispitani uzorci su osim premaza tretirani i fosfatirajućim agensom „PressurePro Phosphating Agent RM 48“ pa je ispitivanje uzelo u obzir i utjecaj fosfatiranja na prionjivost.

S obzirom da minimalna i maksimalna debljina premaza ne odstupaju znatno, odnosno da je premaz ujednačeno nanesen na podlogu može se zaključiti da debljina premaza utječe na procese korozije.

Sjaj ispitivanih pločica nije značajno promijenjen nakon ispitivanja, odnosno vrijednosti su ostale u okviru dozvoljenog odstupanja.

Tvrdoće premaza variraju između srednje tvrdih i mekih. Nakon izlaganja istih uzoraka korozivnim uvjetima u slanoj i vlažnoj komori mjerene tvrdoće nisu se promijenile.

Nakon izlaganja pločica uvjetima slane i vlažne komore u trajanju od 240 sati na uzrocima nisu pronađeni tragovi mjehuranja, niti ikakvi tragovi korozije i korozivnih produkata, pucanja niti ljuštenja prevlake. U uvjetima morske vode vizualnim pregledom primijećena su manja oštećenja zaštitnog premaza te blago korodiranje uzorka na mjestima oštećenja premaza

Svojstvo prionjivosti ispitano je *Pull off* testom. Sila *Pull off* testa pokazuje manje vrijednosti za nefosfatirane (uzorci 9 i 10) - 3,9 MPa uzorke nego za fosfatirane (uzorci 14 i 18) -5,03 MPa. Iz toga se može zaključiti kako je sila adhezije (prionjivost premaza) veća kod fosfatiranih (uzorak 14) nego kod nefosfatiranih (uzorak 9) uzoraka.

Nakon izlaganja uzoraka 9, 10, 14 i 18 korozivnim uvjetima mjereno svojstvo prionjivosti (adhezije premaza) pokazuje, ustvari, vrijednost njegove zaštitne uloge. U uvjetima slane komore vrijednost sile *Pull off* testa (sila adhezije/prionjivosti) manja je kod fosfatiranog uzorka (uzorak 18) nego kod nefosfatiranog uzorka (uzorak 10) iz čega se može zaključiti kako je sila prionjivosti veća kod nefosfatiranih uzoraka nakon izlaganja slanoj korozivnoj atmosferi kroz 10 dana.

U uvjetima vlažne atmosfere uočljivi su približno slični rezultati kao i u uvjetima slane atmosfere gdje je vidljivo kako se kod nefosfatiranih uzoraka sila adhezije nije bitno promijenila u odnosu na silu prije izlaganja vlažnoj atmosferi (uzorak 9). Za razliku od toga sila prionjivosti fosfatiranog uzorka (uzorak 14) pala je sa 5,03 MPa na 3,04 MPa.

U korozivnim uvjetima gdje su uzorci bili potopljani u morsku vodu uočljivo je kako je kod fosfatiranog uzorka (uzorak 18) došlo do potpunog odvajanja premaza što se može poistovjetiti s nepostojećom silom prijanjanja (što se vidi iz vrijednosti sile 0,38 MPa). Istovremeno se kod nefosfatiranog uzorka (uzorak 10) u korozivnim uvjetima morske vode sila adhezije tek malo smanjila.

Iz vrijednosti sile adhezije/prionjivosti može se zaključiti da način pripreme uzoraka (sačmarenje, odmašćivanje i fosfatiranje) djeluje na prionjivost zaštitnog premaza na metalnu površinu uzorka. Također različite sile prionjivosti na fosfatiranim i nefosfatiranim uzorcima, u istoj korozivnoj atmosferi (istoj komori), uvelike djeluje na njegovu silu prionjivosti.

10. LITERATURA

- BATTELLE, 1996. *“Economic Effects of Metallic Corrosion in the United States: A 1995 Update*. Battelle Institute.
- ESIH, I. 2007.: *“Osnove površinske zaštite”*. Diplomski rad. Fakultet strojarstva i brodogradnje
- ESIH, I., DUGI, Z. 1990. Tehnologija zaštite od korozije. Školska knjiga, 239 str. Zagreb
- JURAGA, I., ALAR, V., STOJANOVIĆ, I. 2014. Korozija i zaštita premazima. U PUSTAČIĆ, D. (ur). Fakultet strujarstva i brodogradnje.
- KOŽUH, S. 2010. *Specijalni čelici*. Metalurški fakultet Sisak, Sisak
- LALIĆ, H. 2006. Kalcijev glukonat kao ekološki inhibitor korozije čelika. – Diplomski rad, RGNF, 52 str.
- OBANIESU, E.O., PAREEK, V., GUBNER, R., TADE, M.O. 2010. *“Obrazovanje o koroziji, oruđe za opstanak industrije prirodnog plina”*. Nafta 61 (12), 555-563
- RAVI, K., RAMASWAMY, V., NAMBOODHIRI, T.K.G. 1993. *“Effect of Molybdenum on the Resistance to H₂S of High Sulphur Microalloyed Steels”*, Materials Science and Engineering: A, Vol. 169, Is. 1-2, 111-118
- ROBERGE, P.R. 2008. *“Corrosion Engineering: Principles and Practice”*, 1st Edition, McGraw Hill Companies Inc, USA.
- STACK, M.M., CORLETT, N., TURGOOSE, S. 2003. *“Some Thoughts on Modelling the Effects of Oxygen and Particle Concentration on the Erosion-Corrosion of Steels in Aqueous Slurries”*, Wear, Vol. 255, Is. 1-6, 225-236
- STUPINŠEK-LISAC, E. 2007. *“Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala”*. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 219 str., Zagreb.
- VEAWAB, A., AROONWILAS, A. 2002. *“Identification of Oxidizing Agents in Aqueous Amine-CO₂ Systems using a Mechanistic Corrosion Model”*, Corrosion Science, Vol. 44, Is. 5, pp. 967-987.

NORME:

ASTM INTERNATIONAL. ASTM D451 / D451M-17, *Standard Test Method for Sieve Analysis of Granular Mineral Surfacing For Asphalt Roofing Products*, West Conshohocken, PA, ASTM International.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM G31-72, 1990. *Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals*. West Conshohocken, PA, ASTM International.

BRITISH ADOPTED EUROPEAN STANDARDS, 1993. BS EN 24624:1993. *Paints and varnishes. Pull-off test*, Milton Keyns. BSI

HRVATSKI ZAVOD ZA NORME, 2008. HRN EN ISO 1522:2008. *Boje i lakovi – Ispitivanje klatnom*. Zagreb, HRVATSKI ZAVOD ZA NORME

HRVATSKI ZAVOD ZA NORME, 2008. HRN EN ISO 2808:2008. *Boje i lakovi – Određivanje debljine filma*. Zagreb, HRVATSKI ZAVOD ZA NORME

HRVATSKI ZAVOD ZA NORME, 2012. HRN EN ISO 9227:2012. *Ispitivanje korozije u umjetnoj atmosferi – Metoda ispitivanja u slanoj komori*. Zagreb, HRVATSKI ZAVOD ZA NORME

HRVATSKI ZAVOD ZA NORME, 2013. HRN EN ISO 15184:2013. *Boje i lakovi – Ispitivanje čvrstoće filma testom olovke*. Zagreb, HRVATSKI ZAVOD ZA NORME

HRVATSKI ZAVOD ZA NORME, 2013. HRN EN ISO 2815:2013. *Boje i lakovi – Ispitivanje otisaka po Bucholzu*. Zagreb, HRVATSKI ZAVOD ZA NORME

HRVATSKI ZAVOD ZA NORME, 2018. HRN EN ISO 6270-2:2018. *Određivanje otpornosti na vlagu – 2.dio: Kondenzacija (izloženost u klimatskoj komori sa spremnikom zagrijane vode)*. Zagreb, HRVATSKI ZAVOD ZA NORME

HRVATSKI ZAVOD ZA NORME., 2007. HRN EN ISO 8501-1:2007. *Priprema čeličnih podloga prije nanošenja boja i srodnih proizvoda – Vizualna procjena čistoće površine – 1. dio: Stupnjevi hrdanja i stupnjevipriprema nezaštićenih čeličnih površina i čeličnih površina nakon potpunog uklanjanja prethodnih prevlaka*. Zagreb, HRVATSKI ZAVOD ZA NORME

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2002. ISO 4624:2002. *Paints and varnishes – Pull-off test for adhesion*. Geneve, ISO

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2011. ISO 8501-1:2011. *Corrosion protection of steel structures by painting*. Geneve, ISO

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2012. ISO 15184:2012. *Paints and varnishes – Determination of film hardness by pencil test*. Geneve, ISO

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2013. ISO 2409:2013. *Paints and varnishes – cross-cut test*. Geneve, ISO

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2014. ISO 2813:2014. *Paints and varnishes – Determination of gloss value at 20 °, 60 ° and 85 °* Geneve, ISO

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. 2003. ISO 2360:2003. *Non-conductive coatings on non-magnetic electrically conductive basis materials – Measurement of coating thickness – Amplitude-sensitive eddy-current method.* Geneve, ISO

ELEKTRONIČKI IZVORI:

Minero, C. 2011, Laboratorio de Corrosao e Protecao – LCP,
<http://carlinhosmg.blogspot.com/2011/04/laboratorio-de-corrosao-e-protecao-lcp.html>,
10.6.2018.

Oil and Gas Corrosion Lexicon, 2015, Himipex Oil,
<http://himipex.com/oil-gas-corrosion-lexicon> 10.6.2018.

Sachs, N. 2018, Efficient Plant, Corrosion: Understand It to Fight It,
<https://www.efficientplantmag.com/2018/01/corrosion-understand-fight/> 10.6.2018.

IZJAVA

Ovom izjavom izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno na temelju znanja i vještina stečenih na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, služeći se navedenom literaturom.

Fedor Aljinović