Ispitivanje sklonosti napetosnoj koroziji uzoraka izrađenih WAAM tehnologijom

Karamarko, Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:921991

Rights / Prava: Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno-Dijeli pod istim uvjetima 4.0 međunarodna

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Marija Karamarko

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor: Student:

Izv. prof. dr. sc. Ivica Garašić Marija Karamarko

Zagreb, 2019.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Hvala mentoru izv. prof. dr. sc. Ivici Garašiću na ukazanom povjerenju i stručnom vođenju kroz izradu diplomskog rada.

Zahvaljujem asistentu Ivanu Juriću, mag. ing. mech. na velikom razumijevanju, strpljenju i pomoći u svim segmentima izrade ovog rada.

Također zahvaljujem djelatnicima Laboratorija za zavarivanje te Laboratorija za zaštitu materijala na pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela rada.

Posebno hvala mojoj obitelji koja mi je bila najveća potpora u svakom segmentu moga obrazovanja, tati koji je bio vodilja da upišem ovaj fakultet i koji mi je svojim primjerom pokazao da uz puno truda i rada ništa nije nedostižno, mami na beskrajnom razumijevanju i pružanju najveće moralne podrške te bratu i sestri koji su mi uvijek bili najveći uzor i oslonac.

Ostalim dragim i meni posebnim osobama koje su dio mog života, kao i kolegama koje su sa mnom dijelile kako pozitivne tako i negativne trenutke tijekom studiranja također najtoplije hvala!

Marija Karamarko

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE
Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment,
inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa:	
Ur. broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **MARIJA KARAMARKO** Mat. br.: 0036470688

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Ispitivanje sklonosti napetosnoj koroziji uzoraka izrađenih WAAM tehnologijom**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Testing of stress corrosion on samples produced with WAAM technology**

Opis zadatka:

U teorijskom dijelu rada potrebno je proučiti dupleks nehrđajuće čelike iz perspektive korozijske postojanosti. Opisati mehanizam nastajanja zaostalih naprezanja prilikom procesa zavarivanja kao i pri aditivnoj proizvodnji električnim lukom i žicom. Detaljno objasniti napetosnu koroziju te metode ispitivanja iste sukladno pripadajućim normama.
U eksperimentalnom dijelu iz uzoraka izrađenih aditivnom proizvodnjom električnim lukom i žicom izraditi epruvete za ispitivanje sklonosti napetosnoj koroziji. Ispitne epruvete je potrebno izrezati uzdužno i poprečno na smjer zavarivanja. Također, korozijsku otpornost uzoraka potrebno je ispitati i prikladnim elektrokemijskim ispitnim postupcima te ih usporediti s dupleks čelikom u isporučenom stanju. U konačnici donijeti zaključke o utjecaju aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom na korozijska svojstva dupleks čelika.
U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:	Rok predaje rada:	Predviđeni datum obrane:
26. rujna 2019.	28. studenog 2019.	4. prosinca do 6. prosinca 2019.

Zadatak zadao:
prof. dr. sc. Ivica Garašić

Predsjednica Povjerenstva:
prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

SADRŽAJ I
POPIS SLIKA III
POPIS TABLICA V
POPIS KRATICA VI
SAŽETAK VIII
SUMMARY IX
1. UVOD 1
2. DUPLEKS NEHRĐAJUĆI ČELIK 2
2.1. Mikrostruktura dupleks čelika 2
2.1.1. Utjecaj režima toplinske obrade i zavarivanja na mikrostrukturu 4
2.2. Zavarljivost dupleks čelika 6
2.3. Svojstva dupleks čelika 11
2.4. Korozijska postojanost dupleks čelika 12
2.4.1. Utjecaj zavarivanja na korozijsku postojanost nehrđajućeg čelika 14
3. NAPETOSNA KOROZIJA 15
3.1. Mehanizmi nastanka napetosne korozije 16
3.1.1. Aktivno područje razaranja 18
3.1.2. Vodikova krhkost 19
3.1.3. Raspucavanje površinskog sloja 19
3.1.4. Mehanizam tunelskog razaranja 20
3.2. Utjecajni čimbenici 21
3.2.1. Utjecaj okoline 23
3.2.2. Utjecaj materijala 23
3.2.3. Utjecaj naprezanja 23
3.3. Napetosna korozija nehrđajućih čelika 24
3.3.1. Napetosna korozija kod dupleks nehrđajućih čelika 25
3.3.2. Utjecaj zavarivanja na pojavu napetosne korozije 26
3.4. Sprječavanje napetosne korozije nehrđajućih čelika 27
3.5. Ispitivanje napetosne korozije kod nehrđajućih čelika 29
3.5.1. Priprema zavarenih ispitnih uzoraka prema normi ASTM G 58 [29] 30
4. ADITIVNA PROIZVODNJA 31
4.1. Aditivna proizvodnja električnim lukom i žicom - WAAM 33
4.2. Prednosti i nedostatci WAAM postupka 35
5. ZAOSTALA NAPREZANJA U ZAVARENIM SPOJEVIMA 36
5.1. Mjere za smanjenje zaostalih naprezanja 37
5.2. Zaostala naprezanja kod WAAM postupka 38
6. EKSPERIMENTALNI DIO 41
6.1. Makroanaliza strukture 43
6.2. Ispitivanje tvrdoće uzoraka 45
6.3. Elektrokemijska ispitivanja 47

6.3.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga ... 50
6.3.2. Određivanje polarizacijskog otpora ... 50
6.3.3. Tafelova ekstrapolacija ... 51
6.3.4. Ciklička polarizacija ... 51
6.4. Ispitivanje sklonosti napetosnoj koroziji ... 52
7. ANALIZA REZULTATA ... 57
7.1. Analiza ispitivanja tvrdoće ... 57
7.2. Analiza elektrokemijskih ispitivanja ... 59
7.2.1. Analiza rezultata mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga ... 60
7.2.2. Analiza rezultata mjerenja polarizacijskog otpora ... 62
7.2.3. Analiza rezultata Tafelove ekstrapolacije ... 63
7.2.4. Analiza rezultata cikličke polarizacije ... 64
7.3. Analiza rezultata ispitivanja napetosne korozije ... 65
8. ZAKLJUČAK ... 69
LITERATURA ... 70
PRILOZI ... 73

POPIS SLIKA

Slika 1. Mikrostruktura dupleks čelika [3] ... 2
Slika 2. Pseudobinarni dijagram stanja Cr-Ni-Fe uz 70 % Fe [5] ... 4
Slika 3. Shematski prikaz tipičnih precipitacija u dupleks čelicima [4] ... 6
Slika 4. Schaeffler-ov dijagram [10] ... 7
Slika 5. Makrostruktura zavarenog spoja dupleks čelika s uvećanjem 18:1 [4] ... 9
Slika 6. Razlika u potencijalima unutar zavara [14] ... 14
Slika 7. Proces nastajanja napetosne korozije [19] ... 16
Slika 8. Faze procesa napetosne korozije [20] ... 17
Slika 9. Aktivno područje razaranja [21] ... 18
Slika 10. Raspucavanje površinskog sloja [18] ... 20
Slika 11. Mehanizam tunelskog razaranja [18] ... 20
Slika 12. Utjecajni čimbenici [19] ... 21
Slika 13. Interkristalni i transkristalni lom [24] ... 23
Slika 14. Prikaz mehanizma samoobnavljanja pasivnog filma kromovih oksida na površini [19] ... 24
Slika 15. Otpornost prema napetosnoj koroziji u ovisnosti o temperaturi i koncentraciji kloridnih iona [5] ... 26
Slika 16. Prikaz osnovnih strukturnih i površinskih nehomogenosti nastalih zavarivanjem [19] ... 27
Slika 17. Oblik zavara i raspored površinskih vlačnih naprezanja [25] ... 28
Slika 18. Nepovoljan (a) i povoljan (b) oblik zavarenih slojeva [25] ... 28
Slika 19. Loše i dobro postavljen izlazni otvor u vertikalnom kondenzatoru [25] ... 29
Slika 20. Faze aditivne proizvodnje [33] ... 32
Slika 21. Tvorevina: a) 3D model, b) STL datoteka [34] ... 33
Slika 22. Zid izrađen WAAM postupkom [38] ... 34
Slika 23. Naprezanje u zoni zavara: a) Toplinsko naprezanje tijekom zavarivanja; b) Longitudinalno zaostalo naprezanje nakon hlađenja [42] ... 36
Slika 24. Zaostala naprezanja u zidovima izrađenim WAAM postupkom [46] ... 38
Slika 25. Shematski prikaz valjanja [38] ... 39
Slika 26. Nepoželjna posljedica valjanja [46] ... 39
Slika 27. Bočno valjanje [46] ... 40
Slika 28. Prototip pneumatskog udubljivanja [46] ... 40
Slika 29. Robotska stanica Almega OTC AX V6 [36] ... 41
Slika 30. Zid izrađen postupkom zavarivanja coldArc [47] ... 42
Slika 31. EWM Titan XQ 350 plus [47] ... 42
Slika 32. Rezanje uzoraka ... 43
Slika 33. Uzorak 1 nakon nagrizanja ... 43
Slika 34. Uzorak 1 (lijevo), uzorak 2 (desno) ... 44
Slika 35. Tvrdomjer Reicherter ... 45
Slika 36. Uzorci za elektrokemijska ispitivanja ... 47
Slika 37. Elektrokemijska ćelija ... 48
Slika 38. Oprema za elektrokemijska ispitivanja ... 49
Slika 39. Površina uzoraka prije provođenja ispitivanja; a) isporučeni dupleks, b) uzorak 1, c) uzorak 2 ... 49
Slika 40. Zid uzorka 1 odrezan sa podloge za zavarivanje ... 52

Slika 41. Ispitne epruvete ... 52
Slika 42. Savijanje uzoraka ... 53
Slika 43. Bušenje provrta na uzorcima ... 53
Slika 44. Uzorci za ispitivanje napetosne korozije ... 54
Slika 45. Smjesa magnezijevog klorida i destilirane vode na početku zagrijavanja ... 55
Slika 46. Ispitni uzorci u otopini magnezijevog klorida ... 56
Slika 47. Tvrdoća uzorka 1 ... 57
Slika 48. Tvrdoća uzorka 2 ... 57
Slika 49. Usporedba tvrdoće uzoraka ... 58
Slika 50. Površina isporučenog dupleks čelika nakon provedenih elektrokemijskih ispitivanja ... 59
Slika 51. Površina uzorka 1 nakon provedenih elektrokemijskih ispitivanja ... 59
Slika 52. Površina uzorka 2 nakon provedenih elektrokemijskih ispitivanja ... 60
Slika 53. Dijagram korozijskog potencijala uzorka 1 ... 61
Slika 54. Dijagram korozijskog potencijala uzorka 2 i isporučenog dupleks čelika ... 62
Slika 55. Dijagram polarizacijskog otpora dupleks čelika u isporučenom stanju ... 63
Slika 56. Dijagram Tafelove ekstrapolacije uzorka 2 i uzorka isporučenog dupleks čelika 64
Slika 57. Dijagrami cikličke polarizacije uzorka 2 i uzorka isporučenog dupleks čelika ... 65
Slika 58. Uzorci zida izrađenog coldArc postupkom nakon provedenog ispitivanja; A) uzdužno na smjer zavarivanja, B) poprečno na smjer zavarivanja ... 66
Slika 59. Uzorci zida izrađenog konvencionalnim postupkom nakon provedenog ispitivanja; A) uzdužno na smjer zavarivanja, B) poprečno na smjer zavarivanja 66
Slika 60. Uzorci izrađeni coldArc postupkom uzdužno na smjer zavarivanja ... 67
Slika 61. Uzorci izrađeni coldArc postupkom poprečno na smjer zavarivanja ... 67
Slika 62. Uzorci izrađeni konvencionalnim postupkom uzdužno na smjer zavarivanja ... 68
Slika 63. Uzorci izrađeni konvencionalnim postupkom poprečno na smjer zavarivanja ... 68

POPIS TABLICA

Tablica 1. Podjela nehrđajućih čelika prema mikrostrukturi [4] 3
Tablica 2. Primjeri pripreme spoja [2] 10
Tablica 3. Usporedba nehrđajućih čelika prema PREN broju [11] 13
Tablica 4. Kombinacije materijala i okoline pri kojima može doći do napetosne korozije [23] 22
Tablica 5. Materijali koji se primjenjuju kod WAAM postupka [40] 34
Tablica 6. Rezultati mjerenja tvrdoće 46
Tablica 7. Rezultati određivanja potencijala otvorenog strujnog kruga 50
Tablica 8. Rezultati mjerenja polarizacijskog otpora 50
Tablica 9. Rezultati Tafelove ekstrapolacije 51
Tablica 10. Rezultati cikličke polarizacije 51

POPIS KRATICA

Kratica	**Opis**
3D	Trodimenzionalno
Al	Aluminij
AM	Aditivna proizvodnja (engl. *Additive Manufacturing*)
AMF	Datoteka modela pri primjeni za aditivne postupke (engl. *Aditive Manufacturing File*)
ASME	The American Society of Mechanical Engineers
ASTM	Američko društvo za ispitivanje i materijale (engl. *American Society for Testing and Materials*)
BTF	Omjer mase sirovca i gotovog proizvoda (engl. *Buy-to-fly*)
CAD	Konstruiranje pomoću računala (engl. *Computer Aided Design*)
Co	Kobalt
Cr	Krom
Cu	Bakar
DSS	Dupleks nehrđajući čelik (engl. *Duplex Stainless Steel*)
GMAW	Elektrolučno zavarivanje taljivom žicom pod zaštitom inertnog plina (MIG)
GTAW	Elektrolučno zavarivanje netaljivom elektrodom (TIG)
K_{IC}	Faktor intenziteta kritičnog naprezanja
K_{ISCC}	Faktor inteziteta graničnog naprezanja
Mn	Mangan
Mo	Molibden
N	Dušik
Nb	Niobij
Ni	Nikal
OM	Osnovni materijal
PREN	Djelotvorna suma otpornosti (engl. *Pitting Resistance Equivalent Number)*
RP	Brza proizvodnja prototipova (engl. *Rapid Prototyping*)
RT	Brza proizvodnja kalupa i alata (engl. *Rapid Tooling*)

SAW	Elektrolučno zavarivanje taljivom žicom pod zaštitom praška (EPP)
SCE	Zasićena kalomel elektroda (engl. *Saturated calomel electrode)*
Si	Silicij
SMAW	Elektrolučno zavarivanje obloženom elektrodom (MMA)
STL	Triangulizacijska datoteka (engl. *Standard Tessellation Language*)
Ti	Titan
TIG	Elektrolučno zavarivanje netaljivom elektrodom (engl. *Tungsten Inert Gas*)
V	Vanadij
W	Volfram
WAAM	Aditivna proizvodnja električnim lukom i žicom (engl. *Wire and Arc Additive Manufacturing*)
ZKE	Zasićena kalomel elektroda
ZUT	Zona utjecaja topline

SAŽETAK

U teorijskom dijelu rada opisana su svojstva i zavarljivost dupleks čelika te njihova korozijska postojanost. Opisana je napetosna korozija, mehanizam njezinog nastajanja te metode sprječavanja kod nehrđajućih čelika. Također je opisana aditivna proizvodnja s posebnim osvrtom na proizvodnju čeličnih materijala postupkom aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom (WAAM). Objašnjena su zaostala naprezanja koja nastaju pri zavarivanju te metode uklanjanja zaostalih naprezanja kod WAAM postupka.

U eksperimentalnom dijelu rada ispitana je tvrdoća uzoraka izrađenih WAAM postupkom. Također ispitana je sklonost napetosnoj koroziji te su provedena elektrokemijska ispitivanja u svrhu ispitivanja korozijske postojanosti uzoraka u usporedbi s dupleks čelikom u isporučenom stanju.

Ključne riječi: dupleks nehrđajući čelici, napetosna korozija, WAAM, zaostala naprezanja

SUMMARY

The theoretical part describes the properties and weldability of duplex steels and their corrosion resistance. Stress corrosion is also described and the mechanism of its formation and the method of prevention in stainless steels. Additive manufacturing is described with special refrence to the wire and arc manufacturing of steel materials. Residual stress due to welding and method for removing residual stress in the WAAM procedure are explained.

In the experimental part, the hardness of the samples made by the WAAM process was examined. The tendency for stress corrosion was also examined and electrochemical tests were performed to test the corrosion resistance of the specimens in comparison with the delivered duplex steel.

Key words: duplex stainless steel, stress corrosion, WAAM, residual stress

1. UVOD

Dupleks čelici su vrsta nehrđajućih čelika čija se mikrostruktura sastoji od austenita i ferita u podjednakim volumnim udjelima, zbog čega je u početku njihova primjena bila ograničena. Nakon što su riješeni problemi koji su ograničavali njihovu primjenu, poput zavarljivosti, krhkosti i loše korozijske postojanosti, dupleks čelici postaju široko primjenjivi. Danas se najviše primjenjuju u industriji nafte i plina, petrokemijskoj industriji, kemijsko-procesnoj te prehrambenoj industriji, a primjenu sve više nalaze u brodogradnji, gradnji mostova te automobilskoj i zrakoplovnoj industriji. Iako je danas riješen problem zavarivanja dupleks čelika, kao posljedica unosa topline tijekom zavarivanja može doći do smanjenja korozijske postojanosti te uništavanja pasivnog filma koji štiti materijal od korozije. Kada se uz to nadodaju zaostala naprezanja nastala zavarivanjem i korozivna atmosfera dupleks čelik može postati podložan napetosnoj koroziji. Napetosna korozija veoma je opasan korozijski mehanizam jer ju je teško na vrijeme uočiti pa može dovesti do šteta velikih razmjera. Aditivna proizvodnja je široko primjenjiv postupak koji pruža mogućnost korištenja širokog spektra materijala te brojne prednosti poput kratkog vremena izrade proizvoda te uštede materijala, međutim kod postupaka koji koriste žicu kao dodatni materijal javljaju se problemi u vidu zaostalih naprezanja. Postupak WAAM jedan je od novijih postupaka aditivne proizvodnje te omogućava proizvodnju metalnih komponenti navarivanjem sloj po sloj, a kao izvor topline koristi električni luk. Uslijed navarivanja sloj po sloj dolazi do deformacije izratka te problema sa zaostalim naprezanjima koja kasnije u kombinaciji s agresivnom atmosferom mogu postati izvor nastanka napetosne korozije. Cilj je zaostala naprezanja što je moguće više reducirati te umanjiti mogućnost nastanka napetosne korozije.

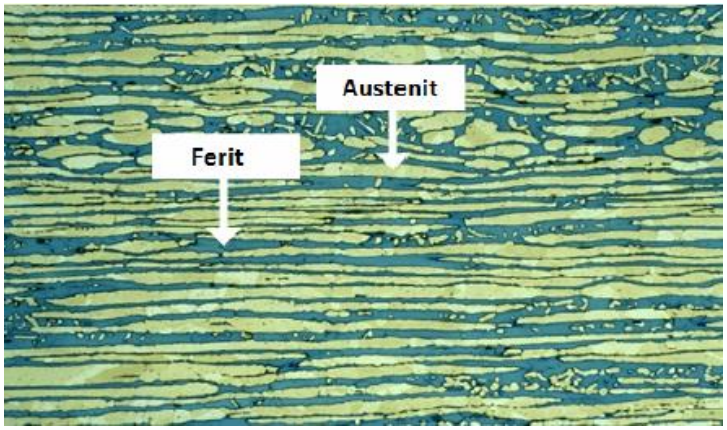
2. DUPLEKS NEHRĐAJUĆI ČELIK

Prvi dupleks nehrđajući čelik proizveden je 1930. godine u Švedskoj i koristio se u papirnoj industriji. Proizvodnja počinje kako bi se umanjio problem interkristalne korozije koji su imali austenitni nehrđajući čelici. Dupleks ljevovi prvi puta su proizvedeni u Finskoj iste godine, a patent je odobren u Francuskoj 1936. godine te je bio poznat pod imenom Uranus 50. Uskoro je ustanovljeno da ravnoteža ferita i austenita ima bolju otpornost na kloridnu napetosnu koroziju od čiste austenitne mikrostrukture.Već su prve generacije dupleks čelika imale dobre karakteristike, ali ograničenja u uporabi su se javljala u zavarenim izvedbama u zoni utjecaja topline (ZUT) [1].

Uočeno je da ZUT ima smanjenu žilavost zbog previše ferita te da je otpornost na koroziju znatno manja u odnosu na osnovni materijal. 1968. godine omogućeno je legiranje dupleks čelika dušikom čime su otklonjeni najveći problemi koji su se javljali u zavarenom spoju. Nakon omogućavanja legiranja dušikom započeo je nagli razvoj dupleks čelika te su postali šire primjenjivi [2].

2.1. Mikrostruktura dupleks čelika

Dupleks feritno-austenitni nehrđajući čelici dobili su ime po svojoj mikrostrukturi koja se sastoji od ferita i austenita u podjednakim volumnim udjelima. Na slici 1 prikazan je izgled mikrostrukture dupleks čelika pri čemu je austenit prikazan žutom bojom, a oko njega je ferit prikazan plavom bojom.



Slika 1. Mikrostruktura dupleks čelika [3]

Dupleks čelici spadaju u korozijski postojane čelike. Nehrđajući ili korozijski postojani čelici su visokolegirani čelici koji su otporni na kemijsku i elektrokemijsku koroziju, tj. čelici kod kojih nema (ili ne bi trebalo biti) međudjelovanja s vanjskim medijem [4]. Tablica 1 prikazuje podjelu nehrđajućih čelika prema mikrostrukturi.

Tablica 1. Podjela nehrđajućih čelika prema mikrostrukturi [4]

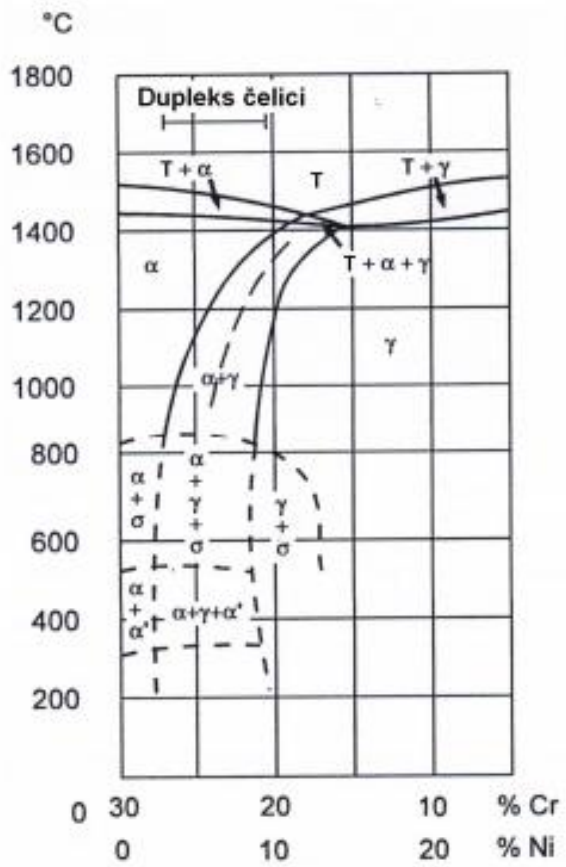
NAZIV SKUPINE ČELIKA	MIKROSTRUKTURA
Martenzitni	martenzit ili martenzit + karbidi
Feritni	ferit
Austenitni	austenit
Dupleks	ferit + austenit
Precipitacijski očvršćeni	martenzit ili austenit + precipitati

Mikrostruktura dupleks čelika najčešće se sastoji od podjednakih udjela austenitne i feritne faze, ali poželjna svojstva moguće je ostvariti i rasponom faza od 30 % do 70 % ferita, odnosno austenita. Čimbenici koji najviše utječu na mikrostrukturu su kemijski sastav legure i režim toplinske obrade.

Na stabilnu strukturu i zadovoljavajuća svojstva dupleks čelika veliki utjecaj imaju udjeli legirnih elemenata od kojih se kao najvažniji mogu izdvojiti krom i nikal. Vrlo važnu ulogu u formiranju mikrostrukture imaju još i dušik, molibden, bakar, silicij i volfram. Međusobni utjecaj legirnih elemenata je vrlo složen pa se, zbog postizanja izbalansiranog odnosa između ferita i austenita, mora paziti na količinu svakog elementa. Količina pojedinih legirnih elemenata direktno utječe na formiranje nepoželjnih intermetalnih faza na povišenoj temperaturi. Tako kod dupleks čelika s visokim udjelom kroma i molibdena relativno brzo dolazi do izlučivanja sigma i chi faze, dok dodatak dušika smanjuje mogućnost formiranja ovih faza [2].

2.1.1. Utjecaj režima toplinske obrade i zavarivanja na mikrostrukturu

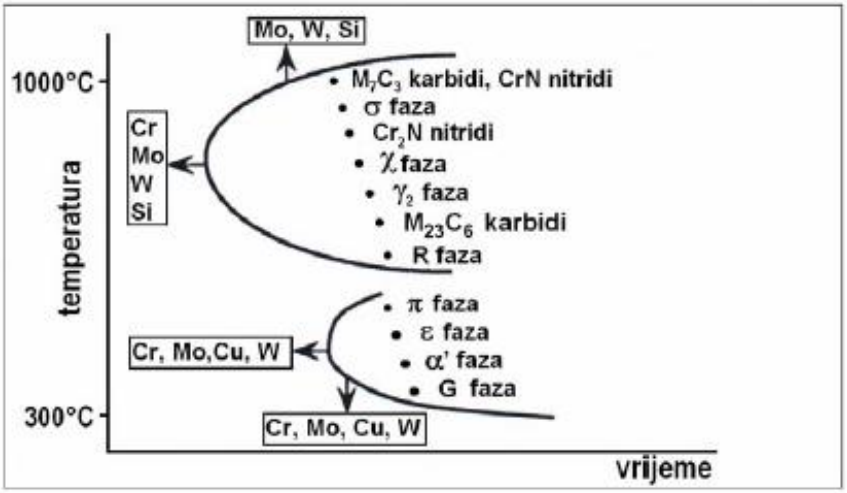
Osim kemijskog sastava, na formiranje izbalansirane dupleks mikrostrukture, utječe i režim hlađenja nakon primarne kristalizacije. Na dijagramu prikazanom na slici 2 vidi se da svi dupleks čelici primarno kristaliziraju kao 100-postotni ferit. Daljnjim hlađenjem formira se austenitna faza, prvo po granicama, a onda i po određenim kristalografskim ravninama unutar feritnog zrna. Pri procesu transformacije ferita u austenit, legirni elementi koji stabiliziraju austenit (ugljik, nikal, dušik i bakar) difundiraju u austenit, a legirni elementi koji podržavaju ferit (krom, molibden i volfram) otapaju se u feritu. Količina austenita ovisi o brzini ohlađivanja ferita, vrsti i udjelu legirnih elemenata te o brzini difuzije svakog pojedinog legirnog elementa. Optimalna fazna ravnoteža kod dupleks čelika postiže se pri podjednakim volumnim udjelima ferita i austenita. Zato se za određeni kemijski sastav brzina ohlađivanja podešava tako da u temperaturnom intervalu između 1050 ˚C i 1150 ˚C u mikrostrukturi ima 50 % ferita i 50 % austenita. Dalje se hlađenje nastavlja gašenjem u vodi što osigurava zadržavanje postignutog faznog omjera i na sobnoj temperaturi [5].



Slika 2. Pseudobinarni dijagram stanja Cr-Ni-Fe uz 70 % Fe [5]

Režim toplinske obrade, osim na postizanje uravnotežene mikrostrukture, utječe na sprječavanje nastanka intermetalnih spojeva koji su često posljedica zavarivanja, a imaju negativan utjecaj na svojstva dupleks čelika. Prisustvo ferita u austenitu može uzrokovati kompleksne metalurške reakcije koje uključuju formiranje raznih sekundarnih faza. Svaka od tih faza ima štetan utjecaj na korozijsku otpornost i mehanička svojstva čelika, a posebno na udarni rad loma. Na slici 3 prikazani su precipitati koji se javljaju u DSS (*engl. Duplex Stainless Steel)* i očigledno je da je većina istih vezana za ferit i feritotvorce, kao što su Cr, Mo i W. Na slici je također vidljivo da se većina reakcija odvija u temperaturnom rasponu od 300 °C do 1000 °C. Razne faze koje nastaju su [6]:

- sigma (σ) faza
- chi (χ) faza
- R faza
- phi (π) faza
- tou faza
- sekundarni austenit
- Cr_2N
- CrN
- M_7C_3
- $M_{23}C_6$
- Cu.



Slika 3. Shematski prikaz tipičnih precipitacija u dupleks čelicima [4]

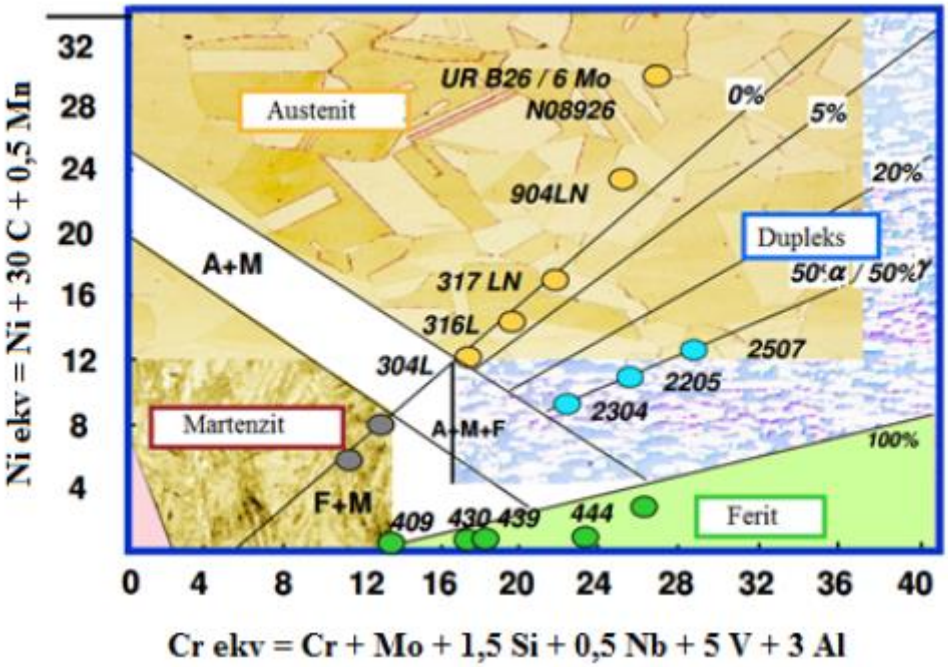
Precipitacija sekundarnih faza kod DSS često se promatra u dva različita temperaturna raspona, onom ispod 600 °C te onom od 600 °C do 1000 °C [7].

2.2. Zavarljivost dupleks čelika

Uz odgovarajući kemijski sastav, dupleks nehrđajući čelici imaju zadovoljavajuću zavarljivost. Dvofazna mikrostruktura zahtjeva pravilno odabrani zavarivački postupak usmjeren istovremeno na izbjegavanje prekomjerne količine ferita u ZUT zbog brzog gašenja s temperature zavarivanja, a s druge strane treba izbjeći grubozrnatu strukturu i precipitaciju kromovih nitrida u ZUT koji nastaju zbog presporog hlađenja s temperature zavarivanja. Otpornost na pukotine u metalu zavara je poprilično dobra ako se sadržaj ferita, uz primjenu odgovarajućih metoda, u ZUT zadrži ispod 70 %. Ako se vrijednost od 70 % ferita prekorači postoji opasnost od pojave hladnih pukotina uzrokovanih vodikom ako se koristi dodatni materijal koji sadrži vodik. Također treba izbjegavati zavarivanje s osnovnim materijalom koji ima snižen udio nikla, kako bi se spriječilo da količina nikla u metalu zavara padne prenisko. Ako je količina nikla u metalu zavara preniska količina ferita raste što ima negativan utjecaj na otpornost na koroziju, tvrdoću i otpornost na pukotine metala zavara [8].

Za zavarivanje dupleks čelika mogu se upotrijebiti sve konvencionalne metode zavarivanja kao što su ručno elektrolučno zavarivanje, elektrolučno zavarivanje taljivom žicom u zaštiti intertnog ili aktivnog plina, elektrolučno zavarivanje netaljivom žicom u zaštiti intertnog plina, elektrolučno zavarivanje taljivom žicom pod zaštitom praška, plasma, laser i druge.

Utjecaj dodatnog materijala na kemijski sastav metala zavara te udio austenitne i feritne faze može se okvirno predvidjeti pomoću Schaeffler DeLong dijagrama prikazanog na slici 4. Pomoću dijagrama se određuje mikrostruktura metala zavara u ovisnosti od osnovnog materijala i dodatnog materijala. Dijagram se bazira na činjenici da se legirni elementi mogu podijeliti na feritotvorce ili alfagene elemente (Cr, Si, Al, Mo, Nb, Ti, V) te austenitotvorce ili gamagene elemente (Ni, Mn, Co, Cu, N). Udio alfagenih elemenata računa se pomoću formule za ekvivalent kroma, a gamagenih pomoću formule za ekvivalent nikla. Navedene formule prikazane su na slici uz Schaeffler-ov dijagram [9].



Slika 4. Schaeffler-ov dijagram [10]

Zavarivanje bez dodatnog materijala dopušteno je jedino kada je moguća naknadna toplinska obrada. Ako se tretman toplinske obrade ne provede, velika je mogućnost da udio ferita bude prevelik, a time korozijska otpornost i udarni rad loma manji. Tražena svojstva metala zavara, pozicija zavarivanja i produktivnost određuju koja će metoda zavarivanja biti primijenjena [6].

Neka od pravila koja se primjenjuju za zavarivanje dušikom legiranih austenitno - feritnih dupleks nehrđajućih čelika su [8]:

- dodatni materijal trebao bi uvijek biti legiran dušikom te s povišenim sadržajem nikla
- tijekom zavarivanja, vrijeme hlađenja u ZUT i metalu zavara, s temperatura između 1200 °C i 800 °C, ne smije biti prekratko te treba biti prilagođeno debljini materijala
- zavarivanje bez dodatnog materijala nije preporučljivo zbog povećanja sadržaja ferita
- ako je ZUT sitnozrnate mikrostrukture i sadržaj ferita nije previsok, korozijska svojstva i tvrdoća bit će zadovoljavajuća
- obložene elektrode nužno je prije zavarivanja držati u peći prema uputama proizvođača ili barem do iznad 250 °C kako bi utjecaj vodika tijekom zavarivanja bio sveden na minimum

- obično se ne zahtijeva predgrijavanje dupleks čelika, no kod debljih materijala može biti poželjno od 100 °C do 150 °C
- dodatno žarenje nakon zavarivanja obično nije potrebno, ali ako je zahtijevano temperatura mora podešena prema uputama proizvođača. Žarenjem nakon zavarivanja moguće je uništiti štetne spojeve koji su se javili u ZUT tijekom zavarivanja
- tijekom zavarivanja poželjno je učestalo provjeravanje udjela ferita.

Budući da su greške nastale zavarivanjem kod dupleks čelika teško uočljive bitno je prikladno odabrati dodatni materijal, zaštitni plin, režim predgrijavanja, parametre zavarivanja te provesti potrebnu obradu zavara nakon zavarivanja.

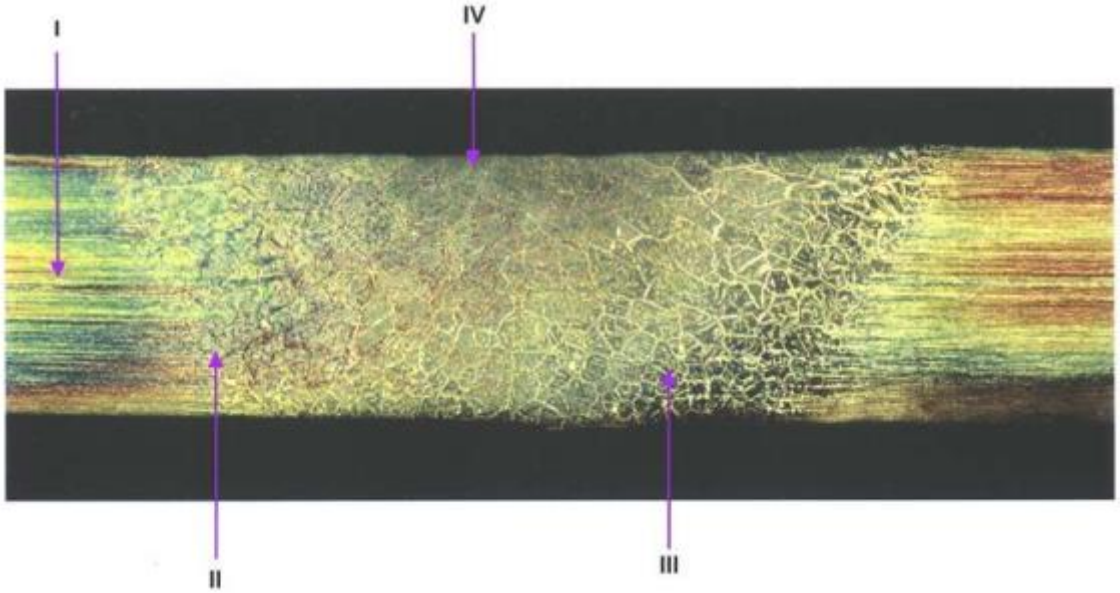
Sastav dupleks čelika po izlasku iz tvornice je uravnotežen tako da u krutom stanju ima jednake udjele ferita i austenita u svojoj mikrostrukturi. Prilikom zavarivanja materijal se tali i ponovo skrućava hlađenjem na zraku, to predstavlja problem jer kontrola nad hlađenjem nije ista kao i pri samoj proizvodnji. Dupleks čelik se u početku skruti s potpuno feritnom strukturom. Nakon toga prolazi faznu transformaciju u kojoj primarni i sekundarni austenit raste na granicama feritnih zrna. Količina austenita jako je ovisna o sastavu i brzini hlađenja.

Dupleks čelici su otporni na stvaranje toplih pukotina zahvaljujući velikom udjelu ferita. Problemi se najčešće javljaju u ZUT, a neki od problema koji se mogu javiti su gubitak

otpornosti na koroziju, smanjenje čvrstoće ili hladne pukotine. Kako bi se ovi problemi izbjegli, tijekom zavarivanja treba obratiti pažnju na izbjegavanje temperaturnih područja od 300 °C do 550 °C te od 600 °C do 1300 °C [2].

Na slici 5. prikazana je makrostruktura zavarenog spoja duplex čelika 2205 s uvećanjem 18:1. Na slici se mogu primijetiti makrostrukture četiri različita područja [4]:

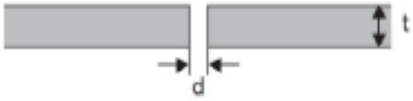
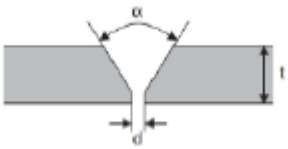
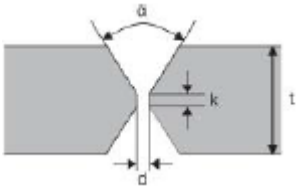
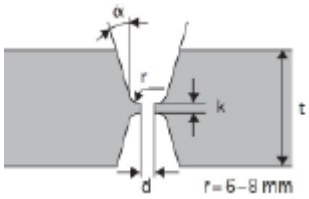
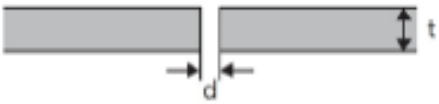
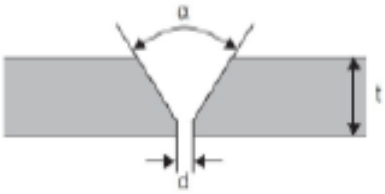
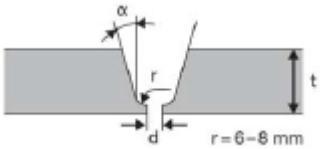
I. makrostruktura osnovnog materijala
II. makrostruktura niskotemperaturnog područja ZUT-a
III. makrostruktura visokotemperaturnog područja ZUT-a
IV. makrostruktura lica zavara



Slika 5. Makrostruktura zavarenog spoja dupleks čelika s uvećanjem 18:1 [4]

Oblik spojnog mjesta vrlo je bitan jer mora omogućiti potpunu penetraciju i osigurati da se rastaljeni dio osnovnog materijala ne skruti kao dio zavara. Primjeri pripreme spojnih mjesta prikazani su u tablici 2 [2].

Tablica 2. Primjeri pripreme spoja [2]

Izgled spoja	Postupak	Debljina t [mm]	Razmak d [mm]	Korijen K [mm]	Skošenje α [°]
	GTAW	3-5	1-3	-	-
	GMAW	3-6			
	SMAW	3-4			
	SMAW	4-15	1-3	1-2	55-65
	GTAW	3-8	1-3	1-2	60-70
	GMAW	5-12	1-3	1-2	60-70
	SAW	9-12	0	5	80
	SMAW	>10	1,5-3	1-3	55-65
	GMAW		1,5-3	1-3	60-70
	SAW		0	3-5	90
	SMAW	>25	1-3	1-3	10-15
	GMAW		1-3	1-3	
	SAW		0	3-5	
	GTAW	>3	0-2	-	-
	GMAW				
	SMAW				
	SMAW	3-15	2-3	1-2	60-70
	GTAW	2,5-8			60-70
	GMAW	3-12			60-70
	SAW	4-12			70-80
	SMAW	12-60	1-2	2-3	10-15
	GTAW	>8		1-2	
	GMAW	>12		2-3	
	SAW	>10		1-3	

2.3. Svojstva dupleks čelika

Bifazna dupleks struktura nehrđajućih dupleks čelika, sastavljena od ferita i austenita u podjednakim udjelima, zaslužna je za glavna obilježja ovih čelika – izvanredno dobru otpornost prema interkristalnoj, napetosnoj i rupičastoj koroziji u kombinaciji s visokom vlačnom čvrstoćom, visokom granicom razvlačenja i dobrom žilavošću [11].

Dupleks čelici posjeduju izvanredna mehanička svojstva. Na sobnoj temperaturi imaju više od dva puta višu granicu tečenja od austenitnih čelika. Također posjeduju visoku čvrstoću i unatoč tomu, dobru istezljivost i dobar udarni rad loma. Prijelaz iz žilavog u krhko područje kod dupleks čelika je vrlo postupan, a dobru vrijednost udarnog rada loma zadržavaju na temperaturama čak do -40 °C. Mehanička svojstva dupleks čelika su anizotropna, tj. ovisna su o orijentaciji mikrostrukture. Vlačna čvrstoća je viša u smjeru okomitom na smjer valjanja nego u smjeru valjanja. Udarni rad loma je viši ako epruveta pri ispitivanju puca u smjeru okomitom na smjer valjanja nego u smjeru valjanja.

Značajan utjecaj na mehanička svojstva ima i završna toplinska obradba tj. temperatura gašenja dupleks čelika, prvenstveno zbog promjene omjera ferit/austenit, ali i zbog moguće nazočnosti zaostalih (neotopljenih) izlučevina. Zbog opasnosti od pojave *krhkosti 475 °C* u feritnoj fazi, dupleks čelici se ne primjenjuju iznad 315 °C, prema ASME (American Society of Mechanical Engineers) kodeksu. Njemački kodeks TÜV (Technischer Überwachungs-Verein) propisuje još niže maksimalne temperature primjene i pravi razliku između zavarenih konstrukcija i konstrukcija u kojima nema zavarenih spojeva.

Mehanička svojstva dupleks čelika vrlo su osjetljiva na stupanj ugnječenja pri hladnoj deformaciji [4].

Za mehanička svojstva dupleks čelika općenito vrijedi sljedeće [4]:

- tvrdoća dupleks čelika kreće se u rasponu od 250 HV do 350 HV
- mikrotvrdoća: austenita ~300 HV0,02, ferita od 300 HV0,002 do 550 HV0,002
- vlačna čvrstoća, R_m: 700 N/mm^2-1100 N/mm^2
- konvencionalna granica razvlačenja, $R_{p0,2}$: 500 N/mm^2-800 N/mm^2
- udarna radnja loma, *KV*: do 170 J

Koeficijent toplinskog rastezanja dupleks nehrđajućih čelika sličan je onome kod ugljičnih čelika, a znatno je manji nego austenitnih nehrđajućih čelika, što je pogodno kod zavarivanja dupleks čelika s običnim ugljičnim čelikom. Bitno je napomenuti da dupleks čelici imaju jaka magnetna svojstva [6].

2.4. Korozijska postojanost dupleks čelika

Antikorozivna svojstva dupleks nehrđajućih čelika predstavljaju jednu od osobina zbog koje su vrlo konkurentni na tržištu. Iako se kod dupleks čelika odstupilo od jednog od najvažnijih uvjeta korozijske postojanosti, a to je monofazna struktura, ova grupa čelika ima vrlo dobru otpornost prema napetosnoj i jamičastoj koroziji, a nizak postotak ugljika dodatno osigurava i otpornost prema interkristalnoj koroziji. Dupleks čelici nude veliki raspon antikorozivnih svojstava. Zahvaljujući visokom sadržaju kroma, korozijska otpornost je generalno vrlo dobra u većini okruženja. Ovo se odnosi na rupičastu koroziju i koroziju u procjepu. Visoka čvrstoća znači dobru otpornost na napetosnu koroziju. Zbog niskog sadržaja ugljika, interkristalna korozija rijetko predstavlja problem. Općenito korozijska otpornost dupleks čelika raste s povećanjem udjela nikla, kroma i dušika [12].

Jedan od najboljih načina za kvalitetnu usporedbu nehrđajućih čelika na njihova antikorozivna svojstva je računanjem piting (*engl. Pitting*) indeksa odnosno PREN broja (*engl. Pitting Resistance Equivalent Number*). PREN broj koristan je za usporedbu i rangiranje različitih vrsta nehrđajućih čelika. Postoje linearne formule gdje se važu razine molibdena i dušika kako bi se uzeo u obzir njihov jak utjecaj na otpornost piting koroziji [13].

Najčešće korišteni izraz za računanje PREN broja glasi [13]:

$$PREN = Cr + 3{,}3Mo + 16N \qquad (1)$$

Naknadno je u molibden faktor uključen i volfram pa modificirani izraz za računanje PREN broja glasi: $PREN = Cr + 3{,}3(Mo + 0{,}5W) + 16N$ (2)

Materijali s vrijednošću PREN broja više i jednako 40 nazivaju se „super austenit“ ili „super dupleks“ [13].

Kao i kod ostalih vrsta nehrđajućih čelika tako se i kod dupleks čelika računanjem PREN broja može dobiti uvid u korozijsku postojanost. Kategorizacija dupleks čelika se vrši prema PREN broju [1]:

- PREN <30 – "lean" (mršavi) dupleks čelici
- PREN 30-40 – standardni dupleks čelici
- PREN >40 – superdupleks čelici

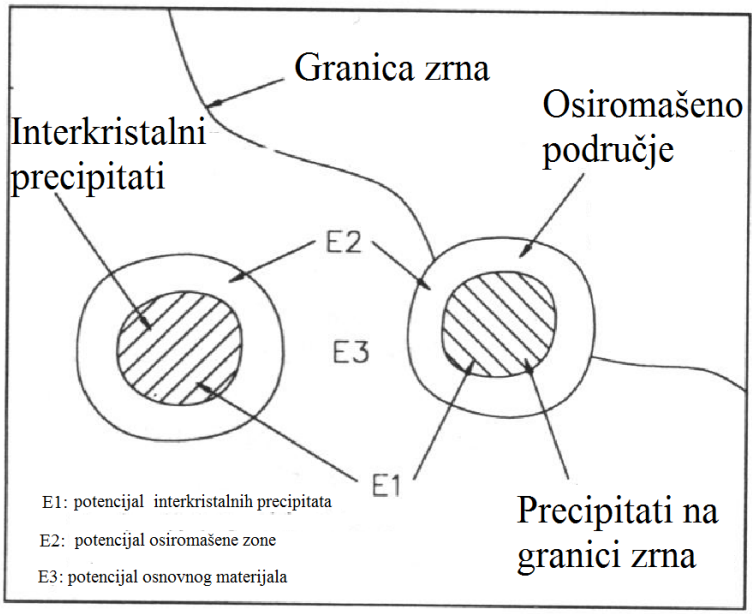
U tablici 3. prikazana je usporedba nekih vrsta nehrđajućih čelika prema PREN broju.

Tablica 3. Usporedba nehrđajućih čelika prema PREN broju [11]

Vrsta	Naziv	Sastav				PREN
		Cr	Mo	W	N	
Lean dupleks	2101	21,5	0,3	-	0,22	25
	2304	23	0,3	-	0,10	25
Standardni dupleks	2205-S31803	22	3	-	0,17	35
	2205-S32205	22,5	3,2	-	0,17	36
Superdupleks	2507	25	4	-	0,27	43
	Zeron 100	25	3,5	0,6	0,25	42
Superaustenitni	904L	20	4,2	-	0,05	35
	254 SMO	20	6,1	-	0,20	43
Austenitni	304L	18,2	0,3	-	0,07	19
	316L	16,3	2,1	-	0,07	24
	317L	18,4	3,2	-	0,07	30

2.4.1. *Utjecaj zavarivanja na korozijsku postojanost nehrđajućeg čelika*

Svaka pozicija u ZUT, u odnosu na udaljenost od ruba zavara, tijekom zavarivanja poprima drugačiju maksimalnu temperaturu te ima različitu brzinu hlađenja. Zona taljenja je rezultat taljenja osnovnog i dodatnog materijala te se stvara drugačija struktura nego što je ona kod osnovnog metala. Ta razlika u strukturi tvori galvanski par koji narušava korozijsku postojanost nehrđajućeg čelika u blizini zavara. Na slici 6. prikazana je razlika u potencijalima koja nastaje unutar zavara. Djelomično rastaljenu zonu karakterizira topljenje uz granicu zrna koje može rezultirati zaostalim naprezanjem. Pukotine koje mogu nastati na granicama zrna su potencijalna opasnost za nastanak vodikovih pukotina [14].



Slika 6. Razlika u potencijalima unutar zavara [14]

Kako bi se izbjegla opasnost oštećenja pasivnog filma na zavaru te kako ne bi došlo do korozijskog razaranja bitno je pažljivo odabrati postupak zavarivanja, parametre zavarivanja, dodatni materijal, naknadnu obradu itd.

3. NAPETOSNA KOROZIJA

Korozijski procesi mogu se podijeliti prema mehanizmu procesa korozije i prema pojavnom obliku korozije. Prema mehanizmu djelovanja korozija se dijeli na kemijsku i elektrokemijsku koroziju.

Kemijska korozija odvija se u neelektrolitima, tj. u medijima koji ne provode električnu struju, pri čemu nastaju spojevi metala s nemetalima (najčešće oksidi i sulfidi). Sastoji se od reakcije atoma metala iz kristalne rešetke s molekulama nekog elementa ili spoja iz okoline, pri čemu nastaju molekule spoja koji je korozijski produkt. Najvažniji neelektroliti koji izazivaju kemijsku koroziju su organske tekućine i vrući plinovi [15].

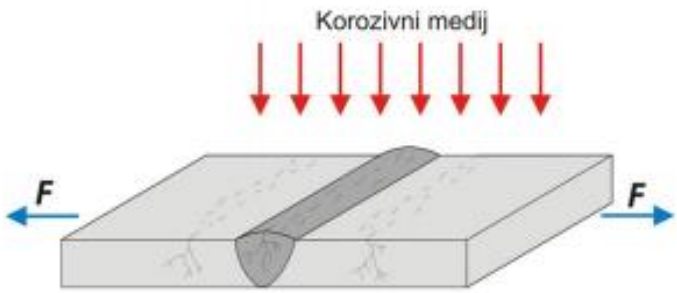
Elektrokemijska korozija nastaje na metalima u električki vodljivim sredinama (elektrolitima) kao što su voda, vodene otopine kiselina, lužina, soli, vlažno tlo i vlažna atmosfera [16]. Elektrokemijska korozija nastupa kada postoji razlika potencijala dvaju elemenata kratko spojenih u galvanskom spoju.

Korozijske pojave često se dijele i prema svojem obliku i raspodjeli na površini materijala pa tako možemo govoriti o općoj i selektivnoj (lokalnoj koroziji). Selektivnu koroziju možemo podijeliti u sljedeće oblike [17]:

- Jamičasta (piting) korozija
- Kontaktna korozija
- Interkristalna korozija
- Napetosna korozija
- Korozija u procjepu
- Erozijska korozija
- Kavitacijska korozija
- Tribokorozija

Napetosna korozija (engl. Stress corrosion cracking) oblik je korozije koji nastaje zbog istovremenog djelovanja vlačnih naprezanja i agresivnog okruženja na materijal konstrukcije. Vlačna naprezanja uglavnom su posljedica zaostalih naprezanja, ali u pitanju mogu biti i vanjska nametnuta naprezanja. Pukotine se šire okomito na smjer vlačnog opterećenja, a šire

se transkristalno ili interkristalno [16]. Napetosna korozija je relativno rijetka pojava zbog uvjeta istovremenog djelovanja tri faktora, ali njezinim djelovanjem mogu nastati štete velikih razmjera [18]. Proces nastanka napetosne korozije prikazan je na slici 7.



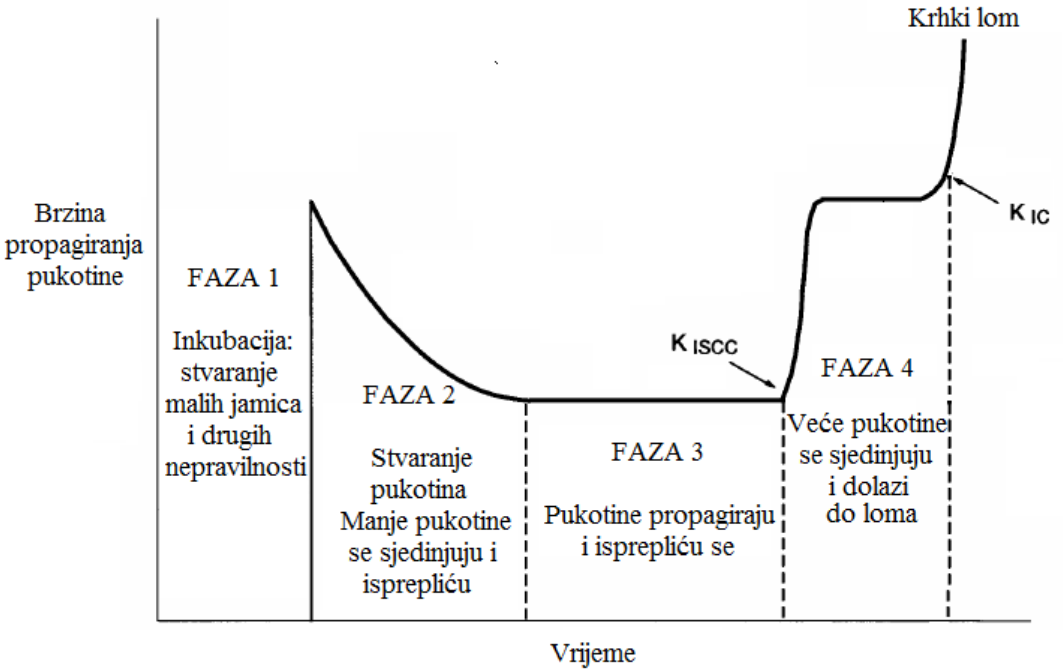
Slika 7. Proces nastajanja napetosne korozije [19]

3.1. Mehanizmi nastanka napetosne korozije

Na nastanak i razvoj napetosne korozije utječe mnogo mehanizama, a može ih se podijeliti u dvije glavne skupine, anodne i katodne mehanizme. Oba mehanizma nastaju u samom procesu napetosne korozije i s jednim od njih povezuje se širenje pukotine. Mehanizmi koji u interakciji s materijalom uzrokuju pojavu napetosne korozije, a time i lom kao posljednju fazu napetosne korozije mogu biti apsorpcija medija u materijal, reakcija površine materijala, reakcije u pukotini materijala te površinski slojevi i filmovi materijala. Navedeni mehanizmi zasebno nisu dovoljni za nastanak i napredovanje napetosne korozije već zahtijevaju međudjelovanje s raznim kemijskim procesima i reakcijama koji utječu na brzinu širenja pukotine. Pojavom većeg broja mehanizama i reakcija koje pogoduju napetosnoj koroziji, brzina korozije biti će veća. Reakcije i procesi koji utječu na brzinu propagacije pukotine su naprezanje, reakcije s otopinom u blizini pukotine, površinska apsorpcija na ili u blizini pukotine, površinska difuzija, površinske reakcije, volumenska apsorpcija, volumenska difuzija u plastičnoj zoni prije nastanka pukotine, kemijske reakcije, veličina međuatomskih šupljina. Čimbenici preko kojih okolina ima utjecaj na nastanak i brzinu napetosne korozije su temperatura, tlak, vrsta otopine, koncentracija otopine i njena aktivnost, pH vrijednost, elektrodni potencijal, viskoznost otopine te miješanje [18].

Korozijski procesi koji izazivaju nastanak napetosne korozije teško su uočljivi vizualnom kontrolom i najčešće ne uzrokuju druge vrste korozije koje bi bile lakše uočljive i uzrokovale gubitak mase materijala. Napetosna korozija ne dovodi do značajnog gubitka mase, ali uzrokuje gubitak mehaničkih svojstava, posebno čvrstoće i udarnog rada loma. Proces napetosne korozije može se podijeliti u četiri glavne faze prikazane na slici 8, a to su [20]:

1. Inkubacija
2. Stvaranje pukotine
3. Propagacija pukotine
4. Krhki lom.

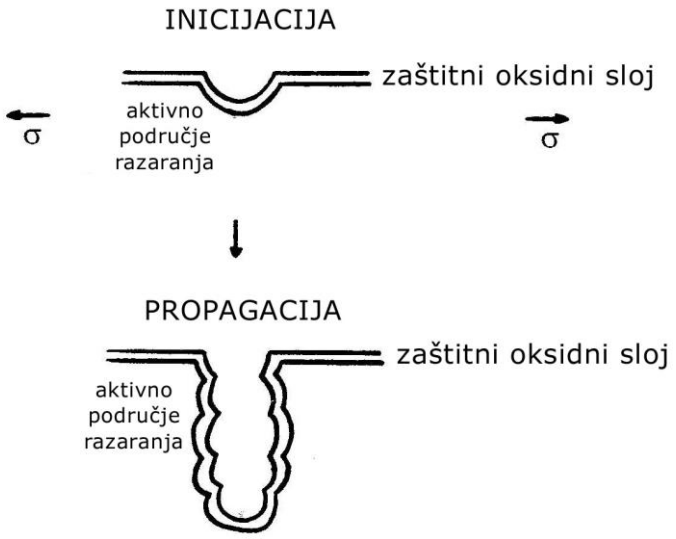


Slika 8. Faze procesa napetosne korozije [20]

Kao najčešći uzrok nastanka napetosne korozije posebno se ističu mehanizam aktivnog područja razaranja, vodikova krhkost, raspucavanje površinskog sloja te mehanizam tunelskog razaranja.

3.1.1. Aktivno područje razaranja

Proces aktivnog područja razaranja, shematski prikazan na slici 9, jedan je od najprisutnijih mehanizama nastanka napetosne korozije. Ovaj proces najčešće nastaje duž granica zrna gdje se izlučuju nečistoće i različiti spojevi legirnih elemenata različitog potencijala u odnosu na okolna zrna te onemogućuju pasivaciju. Uz aktivno područje razaranja često se spominje i senzibilizacija, odnosno formiranje $Cr_{23}C_6$ karbida po granicama zrna čime dolazi do osiromašivanja kromom te narušavanja jednog od osnovnih uvjeta za korozijsku postojanost [18].



Slika 9. Aktivno područje razaranja [21]

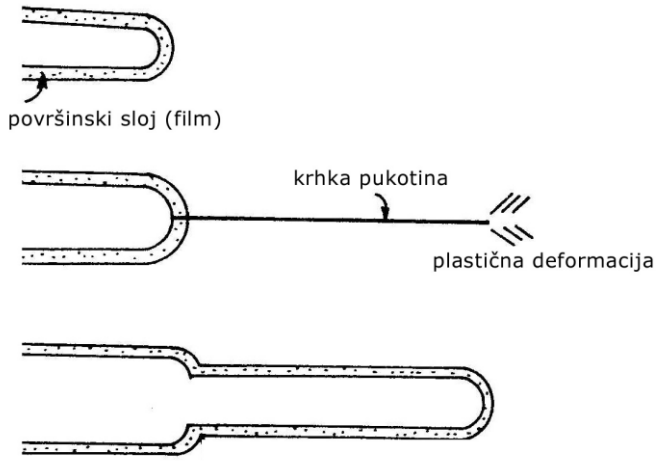
Mjesto nastanka pukotine je na lokaliziranom anodnom dijelu materijala, a prevučena je zaštitnim (najčešće oksidnim) slojem. Uslijed naprezanja u materijalu zaštitni sloj puca i to u samom vrhu pukotine, nakon toga ponovno se formira zaštitni sloj te se cijeli postupak ciklički ponavlja [21].

3.1.2. Vodikova krhkost

Vodikova krhkost je specifičan mehanizam koji uzrokuje napetosnu koroziju metala. To je pojava uzrokovana djelovanjem vodika, koji može zaostati u kristalnoj rešetci tijekom proizvodnje, prerade ili zavarivanja čelika, ali isto tako se može naknadno apsorbirati u materijale iz plinovite ili tekuće faze. Oštećenja u metalu nastala uslijed djelovanja atomarnog vodika spadaju u oštećenja prouzročena okolišem, koja nastaju kad koncentracija vodika u čeliku dostigne kritičnu razinu. Takva oštećenja ponekad su potpomognuta radnim naprezanjima i unutrašnjim napetostima u materijalu, a ispoljavaju se kao krhki lom, smanjenje duktilnosti, pojava površinskih blistera (mjehuričavost), stvaranje hibrida itd. Kako samo atomarni vodik može uči u metal, uvjeti koji omogućavanju njegov pristup površini čelika presudni su za određivanje opsega oštećenja koje se može pojaviti. Ti uvjeti su visoke temperature, prisustvo vlage ili izdvajanje vodika nastalog korozijom, nagrizanjem ili elektrolizom. Pri određenim temperaturama atomarni vodik će difundirati kroz kristalnu rešetku sve dok ne dođe na mjesta nekih diskontinuiteta gdje se spaja s drugim vodikovim atomom i stvara molekularni vodik. Povećanjem koncentracije molekularnog vodika dolazi do povećanja tlaka u čeliku pa nastaju mikropukotine ili površinski blisteri [22].

3.1.3. Raspucavanje površinskog sloja

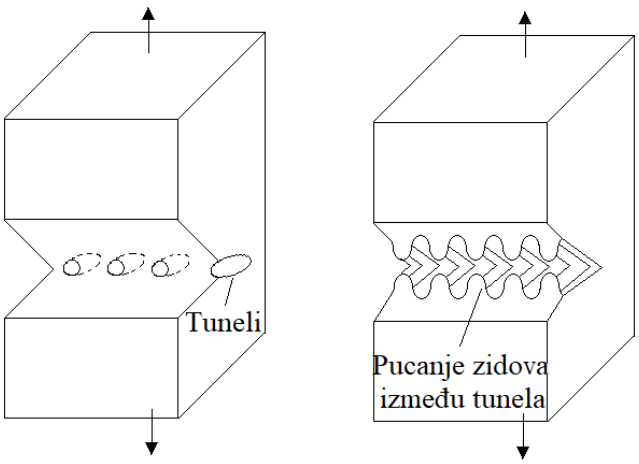
Raspucavanje površinskog sloja javlja se na materijalima koji su prevučeni krhkim prevlakama. Pukotina, koja je inicirana u površinskom sloju, može propagirati u osnovni materijal te učiniti to područje osjetljivim na nastanak napetosne korozije. Ako je prevlaka formirana korozijskim procesom, proces će se ponavljati te će doći do daljnje propagacije pukotine u osnovni materijal, a pukotina će se najčešće širiti transkristalno [18]. Shematski prikaz raspucavanja površinskog sloja prikazan je na slici 10.



Slika 10. Raspucavanje površinskog sloja [18]

3.1.4. Mehanizam tunelskog razaranja

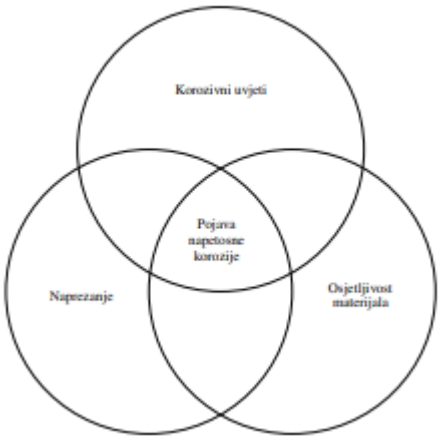
Mehanizam tunelskog razaranja, prikazan na slici 11, uzrokuje nastajanje malih tunela na mjestu podložnom napetosnoj koroziji. Tuneli se šire i produbljuju pri čemu raste naprezanje jer se napregnuta površina smanjuje. Naprezanje raste sve dok ne nastupi pucanje zidova tunela i širenja manjih tunela u veću pukotinu nakon čega slijedi pucanje materijala po čitavom presjeku. Da bi širenje tunela nastupilo potrebno je dovoljno veliko naprezanje i izlučivanje legirnih elemenata iz osnovnog materijala. Pukotine nastale ovim mehanizmom najčešće se šire transkristalno [18].



Slika 11. Mehanizam tunelskog razaranja [18]

3.2. Utjecajni čimbenici

Napetosna korozija nastupa u kombinaciji tri utjecajna čimbenika (slika 12), a to su podložan materijal, prisutnost vlačnih naprezanja te korozivna atmosfera.



Slika 12. Utjecajni čimbenici [19]

Ovaj tip korozije nastupit će najčešće na hladno deformiranim lokalitetima, jer tamo zaostaju naprezanja, ili u okolini zavarenih spojeva gdje su veća zaostala naprezanja i strukturne promjene [19].

U tablici 4. prikazane su neke kombinacije materijala i okoline koji uz prisutno naprezanje mogu biti podložni napetosnoj koroziji.

Tablica 4. Kombinacije materijala i okoline pri kojima može doći do napetosne korozije [23]

Materijal	Okolina	Koncentracija	Temperatura	Propagacija pukotine
Ugljični čelik	Hidroksidi Nitrati Karbonati/bikarbonati Tekući amonijak CO / CO_2 / H_2O Voda	Visoka Umjerena Niska - - -	Visoka Umjerena Umjerena Niska Niska Vrlo visoka	Interkristalna Interkristalna Interkristalna Transkristalna Transkristalna Transkristalna
Niskolegirani čelik	Voda	-	Umjerena	Transkristalna
Čelici povišene čvrstoće	Voda Kloridi Sulfidi	- - -	Niska Niska Niska	Mješovita Mješovita Mješovita
Austenitni čelik	Kloridi Hidroksidi	Visoka Vrlo visoka	Visoka Visoka	Transkristalna Mješovita
Dupleks čelik	Kloridi	Visoka	Vrlo visoka	Transkristalna
Martenzitni čelik	Kloridi + H_2S	Visoka	Umjerena	Transkristalna
Visokočvrsti čelik **Legure aluminija** **Legure titana**	Vodena para Kloridi Kloridi	- Niska Visoka	Niska Niska Niska	Transkristalna Interkristalna Transkristalna
Legure bakra (osim CuNi)	N_2O_4 Okolina amonijaka	- Niska	Niska Niska	Transkristalna Interkristalna

3.2.1. Utjecaj okoline

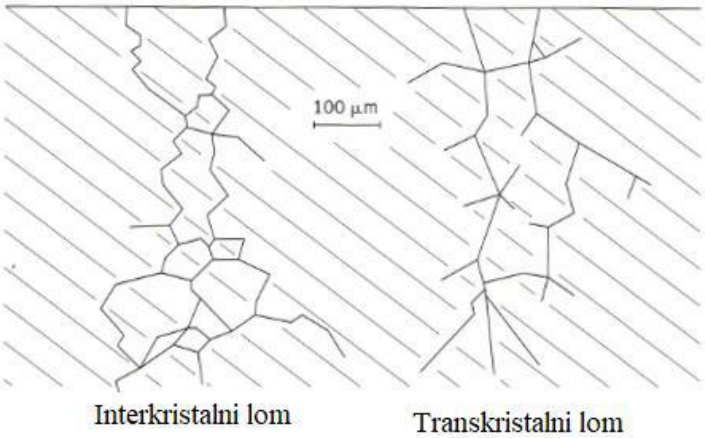
Utjecaj okoline (temperatura, tlak, vrsta i koncentracija otopine itd.) posebno je značajan za aktivno područje razaranja i raspucavanje površinskog sloja. Nastajanje i širenje napetosne korozije direktno ovisi o reakcijama okoline u samom vrhu pukotine i reakcijama unutar pukotine. Samo malom promjenom okolnih čimbenika moguće je usporiti ili čak potpuno izbjeći nastanak ili širenje napetosne korozije [18].

3.2.2. Utjecaj materijala

Kemijski sastav, mikrostruktura i toplinska obrada materijala imaju značajan utjecaj na pojavu i razvoj napetosne korozije. Sasvim male promjene u kemijskom sastavu materijala mogu imati značajan utjecaj na osjetljivost prema napetosnoj koroziji, što ne znači da primjenom pojedinih legirnih elemenata nužno povećavamo antikorozivnost jer dodavanjem pojedinih elemenata može se smanjiti otpornost na neki drugi oblik korozije. Toplinska obrada materijala također je bitan čimbenik te ovisno o vrsti toplinske obrade mogu za isti materijal te iste uvjete nastati različite vrste pukotina [18].

3.2.3. Utjecaj naprezanja

Naprezanja koja uzrokuju napetosnu koroziju najčešće su zaostala naprezanja, ali mogu biti i narinuta vanjska naprezanja te se mogu biti statična i vlačna. Pukotine uzrokovane napetosnom korozijom propagiraju okomito na smjer naprezanja, a šire se interkristalno, transkristalno ili mješovito [18]. Transkristalni i interkristalni lom prikazani su na slici 13.



Slika 13. Interkristalni i transkristalni lom [24]

Razlog zbog kojeg i kod niskih vrijednosti vanjskih naprezanja dolazi do pojava i propagacija pukotina su pogreške u materijalu, odnosno strukturi materijala te loša konstrukcijska rješenja kao i zaostala naprezanja zbog kojih može doći do koncentracije naprezanja.

3.3. Napetosna korozija nehrđajućih čelika

Nehrđajući čelici svoja svojstva visoke korozijske postojanosti duguju prisutnosti pasivnog oksidnog filma bogatog kromom na njihovoj površini koji nastaje spontano, prirodnim procesima oksidacije u sredinama – medijima koji sadrže dovoljno kisika. Iako izuzetno tanak, približno 1-5 nanometara, i oku nevidljiv, ovaj zaštitni film čvrsto prianja i kemijski je stabilan u uvjetima koji osiguravaju dovoljnu količinu kisika na površini. Dodatno, obzirom na prirodu i spontano formiranje, zaštitni oksidni film, ima i važno svojstvo samoobnavljanja čak i kada se (npr. u postupcima mehaničke strojne obrade) ukloni s površine, u sredinama s dovoljno kisika, gotovo trenutno, sam će se obnoviti [19]. Prikaz mehanizma samoobnavljanja pasivnog filma prikazan je na slici 14.

Slika 14. Prikaz mehanizma samoobnavljanja pasivnog filma kromovih oksida na površini [19]

Ipak, nehrđajući čelici ne mogu se smatrati neuništivima. Pasivno stanje koje jamči korozijsku otpornost, može se, pod određenim uvjetima, razoriti, što ima za posljedicu pojavu korozijskih procesa, najčešće u obliku usko lokaliziranih korozijskih fenomena [19].

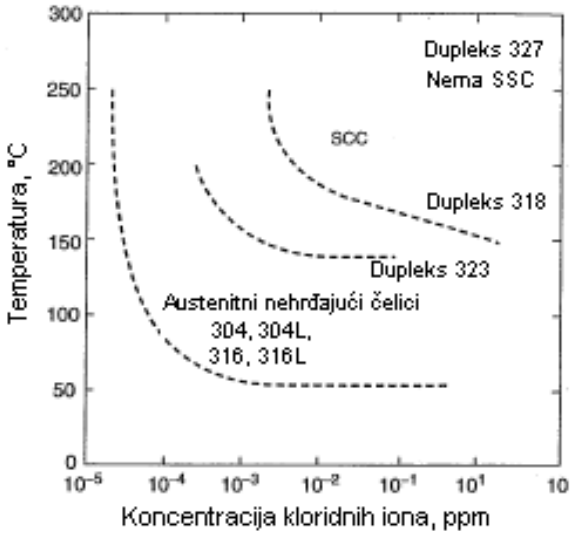
Iako nehrđajući čelici imaju izvanrednu otpornost na većinu vrsta korozije, na napetosnu koroziju su prilično osjetljivi. Kao najosjetljiviji među nehrđajućim čelicima ističu se austenitni nehrđajući čelici, dok feritni i dupleks nehrđajući čelici pokazuju relativnu otpornost na napetosnu koroziju. Elektroliti koji sadrže kloride, sulfidi ili hidroksidi su okolni čimbenici koji imaju najveći utjecaj na pojavu napetosne korozije nehrđajućih čelika. Značajan utjecaj također imaju zaostala naprezanja i temperatura. U ovisnosti o tome u

kakvom mediju se čelik nalazi može se govoriti o podvrstama napetosne korozije, a najčešće spominjane su kloridna napetosna korozija, lužnata (kaustična) napetosna korozija te politionska (sulfidna) napetosna korozija. Kloridna napetosna korozija je najčešći oblik napetosne korozije austenitnih nehrđajućih čelika, a javlja se zbog djelovanja medija kontaminiranog klorom pri temperaturama većim od 55 °C. Kaustična napetosna korozija nastaje u uvjetima visoke pH-vrijednosti i povišene temperature uz manja naprezanja, a otpornost materijala prema ovom obliku korozije gotovo je proporcionalna sadržaju nikla u njegovom kemijskom sastavu. Politionska napetosna korozija nastaje u agresivnoj okolini, a veliki utjecaj na njezinu pojavu ima toplinska obrada materijala [18].

3.3.1. Napetosna korozija kod dupleks nehrđajućih čelika

Napetosna korozija kod dupleks čelika rijetko predstavlja problem zahvaljujući njihovoj dvofaznoj mikrostrukturi. Iako dupleks čelici i austenitni čelici imaju sličnu otpornost prema piting koroziji i koroziji u procjepu, kada se radi o napetosnoj koroziji dupleks čelici posjeduju puno veću otpornost. Važno je naglasiti da i dupleks čelici mogu biti podložni napetosnoj koroziji u određenim uvjetima.

Zbog visokog masenog udjela kroma i nižeg udjela nikla, dupleks čelici su osobito otporni prema napetosnoj koroziji u kloridnom okruženju. Na slici 15 prikazana je otpornost prema napetosnoj koroziji u ovisnosti o temperaturi i koncentraciji kloridnih iona austenitnih i dupleks nehrđajućih čelika. Jasno je vidljivo da su austenitni čelici puno osjetljiviji na napetosnu koroziju od dupleks čelika. Super dupleks čelik 1.4410 pokazao je najbolju postojanost od svih ispitanih čelika [5].

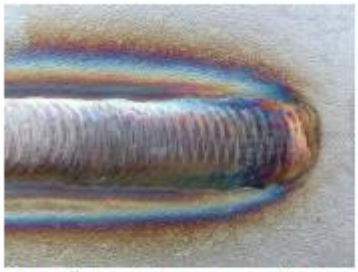


Slika 15. Otpornost prema napetosnoj koroziji u ovisnosti o temperaturi i koncentraciji kloridnih iona [5]

3.3.2. Utjecaj zavarivanja na pojavu napetosne korozije

Zavareni spojevi od nehrđajućih čelika mogu na konstrukciji predstavljati vrlo ozbiljnu opasnost zbog mogućih korozijskih oštećenja izazvanih najčešće rupičastom korozijom, ali i ostalim lokalnim korozijskim fenomenima poput korozije u procjepu, interkristalne korozije, napetosne korozije itd. Postoje mnogobrojni uzroci koji mogu dovesti do pokretanja navedenih mehanizama korozijskog razaranja, a osim pravilnog i pažljivog odabira odgovarajuće vrste čelika za pojedinu specifičnu namjenu, tj. sredinu i eksploatacijske uvjete kojima će konstrukcija biti izložena, vrlo je važno korektno i tehnološki ispravno provođenje tehnologije zavarivanja (postupak, parametri, dodatni materijal, tehnološka disciplina itd.). Naime, zavareni spojevi na konstrukcijama od nehrđajućih čelika, lokaliteti su izraženih strukturnih i površinskih nehomogenosti i kao takvi predstavljaju idealno mjesto za pokretanje korozijskih procesa [19]. Na slici 16 prikazan je primjer strukturnih i površinskih nehomogenosti nastalih zavarivanjem.

a) Razlike u strukturi: lijevo – osnovni metal desno – metal zavara



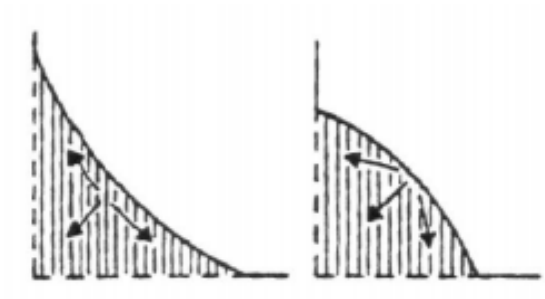
b) Obojenja površine nastala unosom topline zavarivanjem

Slika 16. Prikaz osnovnih strukturnih i površinskih nehomogenosti nastalih zavarivanjem [19]

Zaostala naprezanja tijekom zavarivanja jedan su od najčešćih uzroka nastanka napetosne korozije u praksi, posebno ako se zavar sastoji od većeg broja prolaza ili je složenog (npr. kružnog) oblika ili ako se više zavara preklapa u različitim smjerovima. U takvim slučajevima zaostala naprezanja naglo rastu i počinju predstavljati problem koji bi mogao inicirati napetosnu koroziju. Plastično deformirani zavari također uzrokuju velika zaostala naprezanja koja mogu izazvati napetosnu koroziju pa se zato preporučuje izbjegavati svako nepotrebno gomilanje zavara. Na nastanak napetosne korozije također veliki utjecaj imaju tehnologija zavarivanja, vrsta dodatnog materijala, parametri zavarivanja, udio ferita u nehrđajućem čeliku itd. U praksi je potvrđeno da je TIG postupak najpovoljniji u vidu otpornosti na napetosnu koroziju [18].

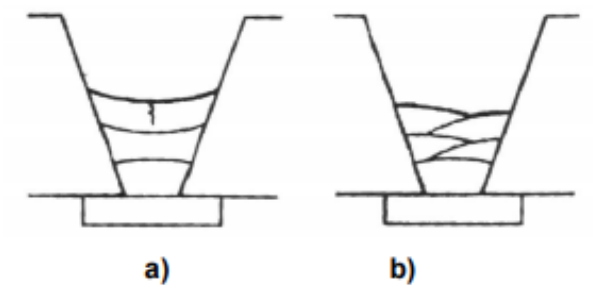
3.4. Sprječavanje napetosne korozije nehrđajućih čelika

Kako bi se izbjegla pojava napetosne korozije bitno je izbjegavati mehanička naprezanja. Zaostala naprezanja prisutna zbog tehnologije izrade temeljni su preduvjet za iniciranje napetosne korozije. Konstruktor mora naročito posvetiti pozornost takvim mjestima visokih naprezanja i po mogućnosti eliminirati ih gdje je to izvedivo. Uslijed niske toplinske vodljivosti i visokog koeficijenta toplinskog istezanja austenitnih nehrđajućih čelika, moguća su opasna zaostala naprezanja u ovim materijalima u području zavarenih spojeva, naročito kod sučeljenih zavarenih spojeva. Uslijed izlaganja agresivnom mediju koji sadrži kloride, pukotine napetosne korozije mogu se pojaviti, najčešće, u zoni utjecaja topline zavarenog spoja. Oblik zavara također je povezan sa zaostalim naprezanjima i napetostima. Zavar udubljenog oblika ima veća površinska vlačna naprezanja od zavara blago ispupčenog oblika (slika 17.), a time i veću sklonost pojavi pukotina [25].



Slika 17. Oblik zavara i raspored površinskih vlačnih naprezanja [25]

Naročito kod sučeljenih spojeva postoji opasnost od velikih zaostalih naprezanja stoga se preporučuje da se zavareni spoj izvede prema slici 18.b, s užim i blago ispupčenim slojevima, a ne sa širokim slojevima udubljenog oblika, kako je prikazano na slici 18.a [25].

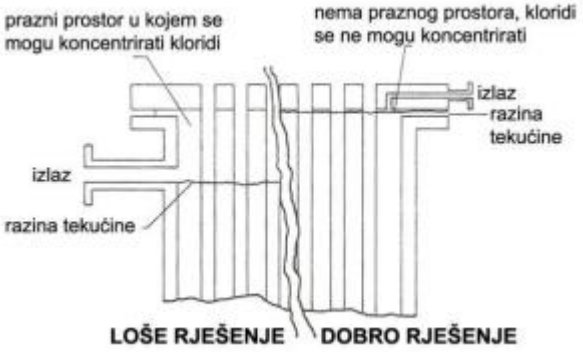


Slika 18. Nepovoljan (a) i povoljan (b) oblik zavarenih slojeva [25]

Utjecaj temperature naročito je bitan jer značajno utječe hoće li uopće doći do pojave napetosne korozije. Praktična iskustva govore da kod nesenzibiliziranih austenitnih nehrđajućih čelika do napetosne korozije ne dolazi na eksploatacijskim temperaturama ispod 60 °C u približno neutralnim kloridnim otopinama. Prilikom strožih ispitivanja napetosne korozije (npr. mehanikom loma) ovaj prag se spušta ispod 50 °C za gašeni 304 čelik te čak na sobnu temperaturu za senzibilizirani 304 čelik.

Uobičajeni razlog za pojavu napetosne korozije također je koncentracija klorida uslijed isparavanja na zagrijanim čeličnim površinama. Tekućina koja isparava može biti i svježa voda ili neka druga vrlo razrijeđena otopina koja se zbog svog niskog sadržaja klorida smatra bezopasnom, međutim kada voda isparava koncentracija klorida u tim tekućinama može toliko porasti da uzrokuje napetosnu koroziju. Ovaj problem može se pojaviti u izmjenjivačima topline u kojima postoje tzv. mrtvi kutovi i prazni prostori u kojima se može

povećati koncentracija klorida isparavanjem medija koji se koristi za hlađenje pri čemu se stvaraju područja konstrukcije sklona oštećenjima u obliku napetosne korozije. Na slici 19. prikazan je primjer dobro i loše postavljenog izlaznog otvora u vertikalnom kondenzatoru radi otklanjanja napetosne korozije [25].



Slika 19. Loše i dobro postavljen izlazni otvor u vertikalnom kondenzatoru [25]

Najizravniji način sprječavanja napetosne korozije je kontrola agresivnog okruženja ukoliko je to moguće. Treba smanjiti temperaturu i korozivnost medija (npr. destilacija vode). Također je moguća i primjena inhibitora kao i katodne zaštite [18].

3.5. Ispitivanje napetosne korozije kod nehrđajućih čelika

Za ispitivanje napetosne korozije nehrđajućih čelika najčešće se koriste norme ASTM G 36, ASTM G 44, ASTM G 58, ASTM G 123. Norma ASTM G 36 opisuje proceduru poticanja napetosne korozije u vreloj otopini magnezijevog klorida, iako je ispitivanje primjenjivo za sve vrste nehrđajućih čelika najčešće se koristi za austenitne nehrđajuće čelike. Norma ASTM G 44 opisuje postupak ispitivanja otpornosti napetosne korozije metala i legura naizmjeničnim uranjanjem u 3,5 % otopinu NaCl. Norma ASTM G 58 opisuje standardni postupak pripreme zavarenih ispitnih uzoraka na ispitivanje na napetosnu koroziju. Norma ASTM G 123 opisuje standardne metode ispitivanja napetosne korozije nehrđajućih čelika s različitim udjelom nikla u vreloj kiseloj otopini natrijevog klorida [26, 27, 28, 29, 30]

3.5.1. Priprema zavarenih ispitnih uzoraka prema normi ASTM G 58 [29]

Norma ASTM G 58 opisuje postupak izrade ispitnih uzoraka zavarivanjem te pripremu uzoraka za ispitivanje na napetosnu koroziju. Opisani su ispitni uzorci kod kojih su naprezanja unesena na različite načine, a to su samo zavarivanjem, zavarivanjem i vanjskim opterećenjem te vanjskim opterećenjem i zaostalim naprezanjima uzrokovanih zavarivanjem koja su uklonjena žarenjem. Posebne procedure za savijanje i opterećivanje ispitnih uzoraka kao i naprezanja unesena pripremom C-prstena i U-zavoja nisu opisana u ovoj normi nego se mogu naći u drugim normama prema ASTM standardu. Namjena ove norme je opisati standardne ispitne uzorke izrađene zavarivanjem te postupke zavarivanja za ocjenjivanje karakteristika zavara u korozivnoj atmosferi. Ova norma ne opisuje u kojoj korozivnoj atmosferi se uzorci mogu ispitivati, nego se to može naći u normama G 35, G 36, G 37 i G 44.

Postupci zavarivanja koje norma propisuje su :

- Elektrolučno zavarivanje obloženom elektrodom
- Elektrolučno zavarivanje taljivom žicom pod zaštitom inertnog plina
- Elektrolučno zavarivanje netaljivom elektrodom
- Elektrolučno zavarivanje taljivom žicom pod zaštitom praška
- Plazma zavarivanje
- Zavarivanje elektronskim snopom
- Elektrolučno zavarivanje taljivom praškom punjenom žicom
- Elektrolučno zavarivanje pod troskom
- Elektrootporno zavarivanje

Također norma opisuje koja ispitivanja provesti na uzorcima nakon što su podvrgnuti ispitivanju na napetosnu koroziju u agresivnoj okolini.

4. ADITIVNA PROIZVODNJA

Prema ASTM-u (engl. *American Society for Testing and Materials*) aditivna proizvodnja je proces povezivanja materijala pri izradi objekata izravno iz 3D računalnih modela, najčešće sloj na sloj, što je suprotno postupcima obrade odvajanjem čestica [31].

Brza proizvodnja prototipova (engl. *Rapid Prototyping – RP*) počela se razvijati 1980-ih godina i samo se upotrebljavala za izradu prototipova dok su se paralelno razvijali postupci brze izrade proizvodnje kalupa (engl. *Rapid Tooling – RT*) što su zajedno činili brzu proizvodnju (engl. *Rapid Manufacturing – RM*). Prema normi ASTM F42 koja je donesena 2009. rabi se izraz aditivna proizvodnja (engl. *Additive Manufacturing – AM*) [32].

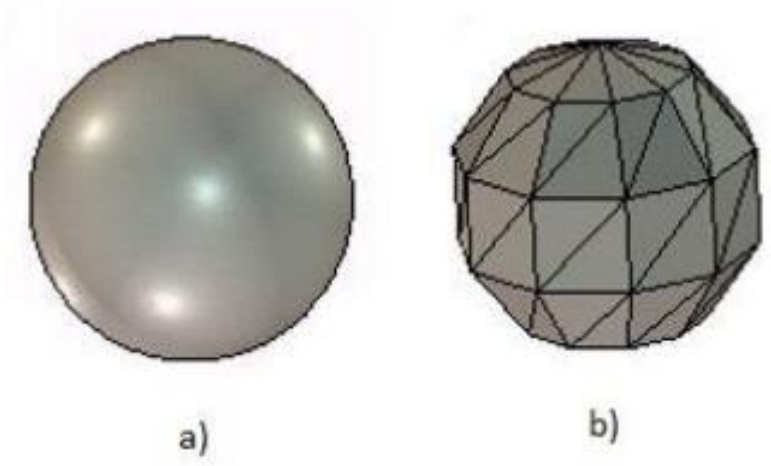
Aditivna proizvodnja služi za izradu modela komplicirane geometrije, prototipova, dijelova kalupa i alata. Postoji puno različitih postupaka, ali najčešće se temelje na dodavanju materijala sloj po sloj. Glavna odlika aditivne proizvodnje je direktna proizvodnja izravno iz 3D CAD modela bez planiranja procesa, izrade kalupa itd [33].

Načelo aditivne proizvodnje uvijek je isto neovisno o postupku, a dijeli se na sljedeće faze (slika 20) [33]:

1. izrada 3D CAD modela
2. pretvaranje 3D CAD modela u STL datoteku
3. prebacivanje STL datoteke na stroj za aditivnu proizvodnju
4. podešavanje parametara stroja
5. proizvodnja tvorevine
6. vađenje gotove tvorevine
7. naknadna obrada, ako je potrebna
8. uporaba.

Slika 20. Faze aditivne proizvodnje [33]

Postupak aditivne proizvodnje počinje izradom 3D CAD modela. Takav model se sprema u STL datoteku (engl. *Standard Tessellation Language*) koja model prikazuje kao mrežu povezanih trokuta (slika 21). STL datoteka ne podržava boje pa je 2009. godine uvedena AMF datoteka (engl. *Additive Manufacturing File*) koja objekt opisuje pomoću raspoređenih vektora. Svaki objekt opisan je kao grupa neprekloplјenih volumena koji su opisani kao mreža trokuta koja povezuje grupu točaka. AMF datoteka podržava zadavanje opisa objektu, vrstu materijala i boje pojedinog volumena i trokuta u mreži [33].



Slika 21. Tvorevina: a) 3D model, b) STL datoteka [34]

4.1. Aditivna proizvodnja električnim lukom i žicom - WAAM

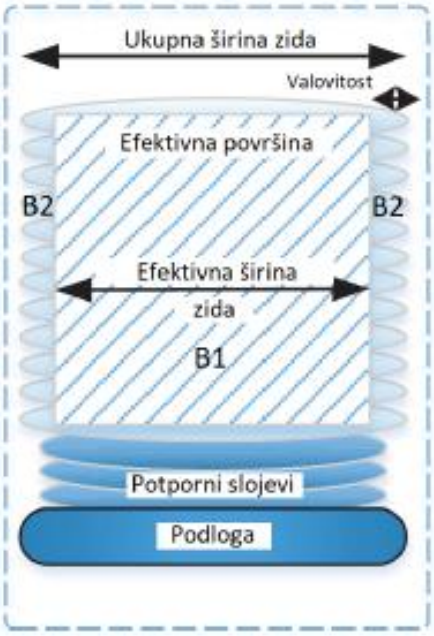
Postupak WAAM (engl. *Wire and Arc Additive Manufacturing*) jedan je od novijih postupaka aditivne proizvodnje koji kao izvor topline koristi električni luk, a omogućava proizvodnju metalnih komponenti navarivanjem sloj po sloj.

Postupak je patentirao Baker 1926. godine. On je koristio elektrolučno zavarivanje za izradu 3D modela taloženjem rastaljenog materijala i nizanjem sloj po sloj [36].

Komponenta se dobiva taloženjem materijala sloj po sloj što je potpuno različito u odnosu na klasične postupke (glodanje, tokarenje) gdje se od predimenzioniranog sirovog komada rezanjem materijala dobiva gotov proizvod. Kombinacijom elektrolučnog zavarivanja i dodavanja žice, ova tehnologija omogućuje slobodu u dizajnu izratka, izradu proizvoda različitih veličina, smanjenje vremena izrade te BTF (engl. *Buy to Fly*) omjer od 1,2. BTF je omjer mase sirovca i gotovog proizvoda te je poželjno da on bude što bliže jedinici. Navedene karakteristike čine postupak pogodnim za izradu funkcionalnih dijelova po narudžbi od vrlo skupih materijala [37].

Tijekom WAAM postupka toplinska energija električnog luka tali dodatni materijal u obliku žice u kapljice metala koje se talože jedna do druge u slojevima. Kontroliranjem takvog taloženja kapljica sloj po sloj mogu se dobiti razni oblici čija najmanja širina iznosi 1 – 2 mm. Količina nataloženog materijala primjenom WAAM postupka kreće se 50 – 130 g/min, a kod postupka koji koristi laser ili elektronske zrake iznosi 2 – 10 g/min [37].

Na slici 22 prikazan je presjek zida napravljen ovim postupkom. Bitno je uočiti razliku između ukupne i efektivne širine zida. Površina B1, kao što je prikazano na slici, predstavlja efektivnu površinu dok površina B2 predstavlja površinu koju je potrebno ukloniti naknadnom obradom. Iz prikazanih površina presjeka moguće je odrediti optimalnost parametara zavarivanja, odnosno moguće je odrediti efikasnost nanošenja depozita.



Slika 22. Zid izrađen WAAM postupkom [38]

Materijali koji se primjenjuju kod WAAM postupka su titan, aluminij, čelik, invar, bronca, bakar i nikal. Prilikom primjene pojedinog materijala za izradu komponente WAAM postupkom cilj je postići zadovoljavajuća mehanička svojstva i spriječiti nastanak grešaka poput poroznosti [39]. Tablica 5 prikazuje najčešće primjenjivane materijale kod WAAM postupka.

Tablica 5. Materijali koji se primjenjuju kod WAAM postupka [40]

Titan	Ti-6Al-4V
Aluminij	2024, 2319, 4043, 5087
Vatrootporni materijali	Volfram, molibden, tantal
Čelik	nelegirani i niskolegirani, martenzitni, nehrđajući
Inconel	625, 718

4.2. Prednosti i nedostatci WAAM postupka

Neke od prednosti koje je moguće ostvariti uporabom WAAM postupka su [41]:

- mogućnost uporabe velikog broja materijala te izrade komponenti od skupljih materijala poput nikla, titana i njegovih legura itd.
- mogućnost automatizacije procesa te ušteda vremena i smanjenje ljudskog rada
- proizvodnja komponenata složene geometrije koju nije moguće postići klasičim postupcima obrade
- smanjenje gubitka materijala
- velika količina depozita
- relativno mala investicija i niži troškovi proizvodnje
- mogućnost strojne obrade tijekom procesa
- nema ograničenja u vidu veličine komponente koja se izrađuje
- mogućnost primjene opreme različitih proizvođača.

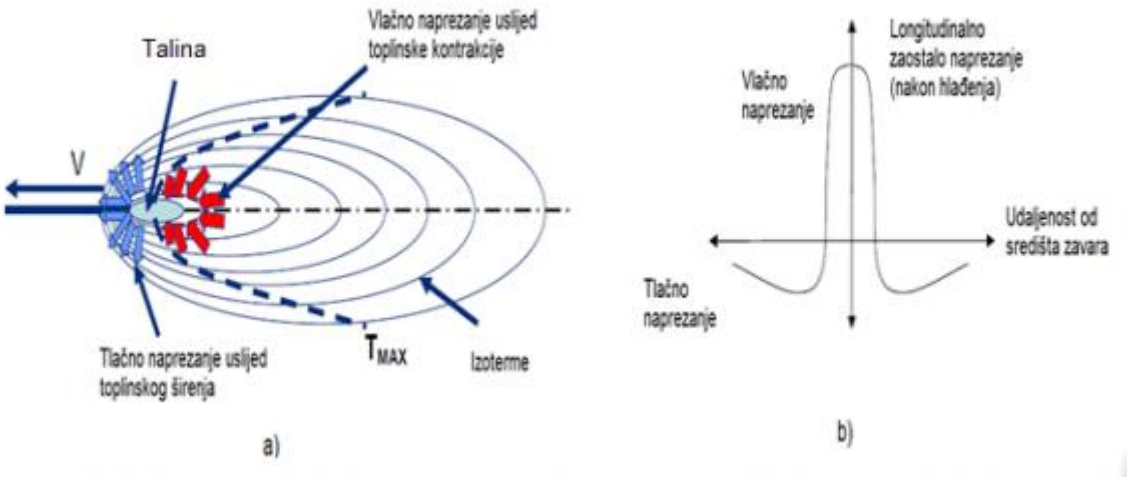
Nedostatci WAAM postupka [41]:

- smanjenje mehaničkih svojstava materijala zbog visokih zaostalih naprezanja
- nedostatak literature i rezultata istraživanja, odnosno nedostatak iskustva u primjeni
- teško praćenje parametara zavarivanja
- poteškoće u postizanju zadanih tolerancija uzrokovane deformacijama dijelova
- pojava grešaka poput poroznosti, ugorina i nadvišenja
- potrebna naknadna strojna obrada (obrada odvajanjem čestica)

Kako bi se izbjegli problemi koji se javljaju prilikom primjene WAAM postupka potrebno je obaviti određene radnje prije taloženja materijala, za vrijeme taloženja te nakon taloženja. Prije taloženja materijala potrebno je optimizirati parametre, učvrstiti podlogu te optimizirati taloženje metala sloj po sloj. Za vrijeme taloženja materijala potrebno je optimizirati vremena hlađenja, ostvariti taloženje materijala s obje strane podloge zbog dobivanja jednake geometrije te valjanjem ukloniti zaostala naprezanja. Nakon taloženja primjenjuju se klasični postupci toplinske obrade [38].

5. ZAOSTALA NAPREZANJA U ZAVARENIM SPOJEVIMA

Procesom zavarivanja u materijal se unose neželjena naprezanja, a ponekad dolazi i do deformacija. Razlog tomu je unos energije u materijal, taljenje i solidifikacija metala. Tijekom solidifikacije zavara u okruženju zavarenog spoja javljaju se vlačna zaostala naprezanja, posebice u longitudinalnom pravcu (slika 4 a). Nastala naprezanja utječu na dinamičku čvrstoću i žilavost, pogotovo ako postoje zarezna djelovanja ili neki drugi nedostatci u području zavara. Nakon zavarivanja zaostala vlačna naprezanja ostaju preko središta zavara i uzrokuju balansiranje tlačnih naprezanja van zone zavarivanja kao što je prikazano na slici 4 b).



Slika 23. Naprezanje u zoni zavara: a) Toplinsko naprezanje tijekom zavarivanja; b) Longitudinalno zaostalo naprezanje nakon hlađenja [42]

Zaostalim naprezanjima smatraju se unutarnja naprezanja koja su nastala prisilno u zavarenim konstrukcijama, a nalaze se u ravnoteži sama sa sobom. Glavni uzročnik njihovog nastanka su neravnomjerni ciklusi zagrijavanja i hlađenja. Nastanak i stanje zaostalih naprezanja je složen proces na koji utječu brojni faktori poput broja prolaza pri zavarivanju, redoslijed zavarivanja, svojstva osnovnog materijala i materijala popune, toplinski rubni uvjeti, mehanički rubni uvjeti, volumen rastaljenog metala, količina unesene topline, dimenzije i oblik konstrukcije i sl. [43]. Poznato je da se svaki metal prilikom zagrijavanja širi u svim smjerovima, a hlađenjem dolazi ponovo do njegovog skupljanja. Ukoliko bi neki komad metala bio slobodan i ravnomjerno se zagrijavao, širio bi se bez ograničenja i ponovnim ravnomjernim hlađenjem

vratio bi se na početne dimenzije, što bi značilo da se zaostala naprezanja i deformacije ne javljaju. Međutim zavarivanje se u odnosu na opisano razlikuje u navedenom [44]:

- zagrijavanje i hlađenje odvija se neravnomjerno
- širenje zagrijanog materijala onemogućava okolni hladniji materijal
- skupljanje zagrijanog dijela također onemogućava okolni hladniji materijal
- različita kemijska, fizikalna i mehanička svojstva materijala i različite debljine radnih komada zahtijevaju različite unose toplina
- različiti postupci zavarivanja imaju različite unose topline, a time i različite tijekove izotermi.

Zaostala naprezanja uvjetovana materijalom su mikro zaostala naprezanja, dok su zaostala naprezanja nastala tijekom izrade ili uporabe gotovo uvijek makro zaostala naprezanja. Makro zaostala naprezanja nazivaju se još i naprezanja prvog reda i protežu se preko većeg broja kristalnih zrna. Naprezanja drugog i trećeg reda nazivaju se još i mikro naprezanja. Zaostala naprezanja drugog reda imaju konstantan iznos unutar jednog ili nekoliko kristalnih zrna, dok je kod zaostalih naprezanja trećeg reda iznos konstantan samo unutar dijela jednog kristalnog zrna. Zaostala naprezanja često se javljaju kod višefaznih materijala koji posjeduju strukturne faze s različitim koeficijentima toplinske dilatacije, poput dupleks nehrđajućih čelika [44].

5.1. Mjere za smanjenje zaostalih naprezanja

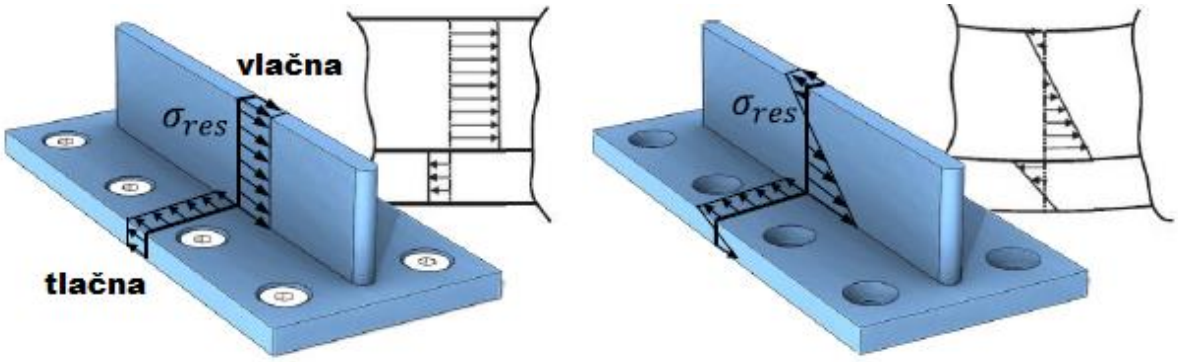
Iako zaostala naprezanja i deformacije nije moguće u potpunosti eliminirati moguće ih je umanjiti na sljedeće načine [45]:

- smanjenje količine depozita
- primjena steznih naprava
- prednaprezanje
- prednamještanje radnog komada
- povoljan slijed zavarivanja
- paralelno zavarivanje lijeve i desne strane kutnog zavara
- predgrijavanje.

5.2. Zaostala naprezanja kod WAAM postupka

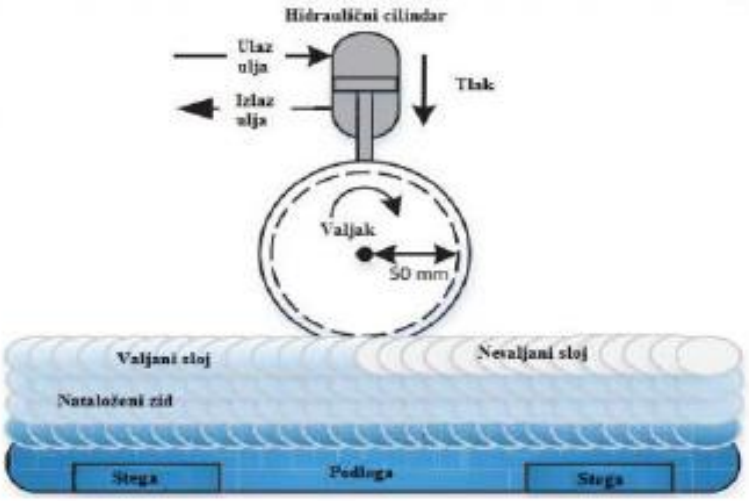
Kod većine drugih materijala, poput nisko legiranih čelika, zaostala naprezanja mogu se umanjiti primjenom žarenja za redukciju zaostalih naprezanja dok je kod DSS to mnogo složenije jer uzrokuje precipitaciju nepoželjnih intermetalnih spojeva. Ustanovljeno je da su zaostala naprezanja u austenitnoj fazi vlačna, dok su u feritnoj fazi tlačna [7].

Budući da se kod WAAM postupka uvijek radi o velikom broju prolaza mogu se očekivati velika zaostala naprezanja i deformacije. Na slici 24 prikazana su dva zida izrađena WAAM postupkom i pripadajuća zaostala naprezanja. Kao što se na slici može uočiti zid prikazan na lijevoj strani bio je učvršćen, a na desnoj strani neučvršćen, pri čemu σ_{res} označava zaostala naprezanja.



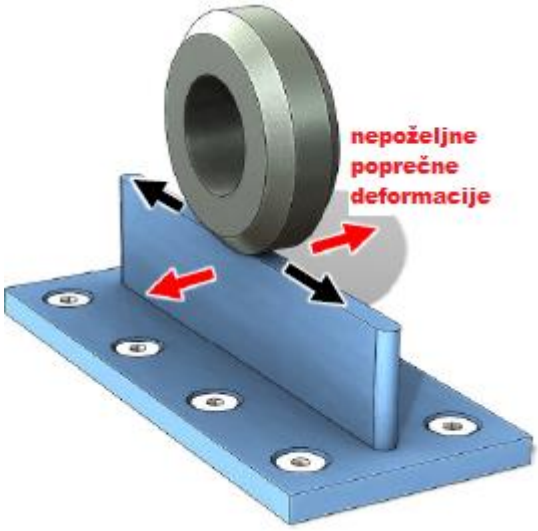
Slika 24. Zaostala naprezanja u zidovima izrađenim WAAM postupkom [46]

Jedan od načina umanjivanja zaostalih naprezanja kod WAAM postupka je valjanje. Valjanjem (shematski prikazano na slici 25) se, osim smanjenja zaostalih naprezanja, smanjuje valovitost te postiže ujednačenost nanesenog sloja čime se dobiva povoljnija mikrostruktura zbog smanjenja veličine zrna [38].



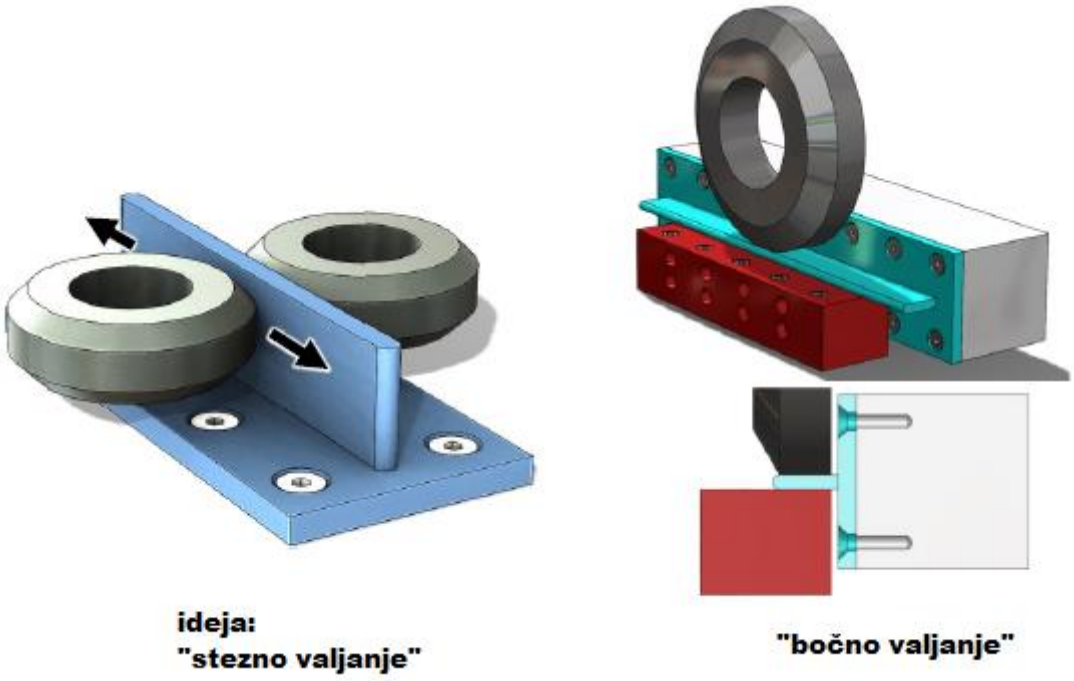
Slika 25. Shematski prikaz valjanja [38]

Kao neželjena posljedica valjanja mogu se javiti poprečne deformacije, što je prikazano na slici 26.



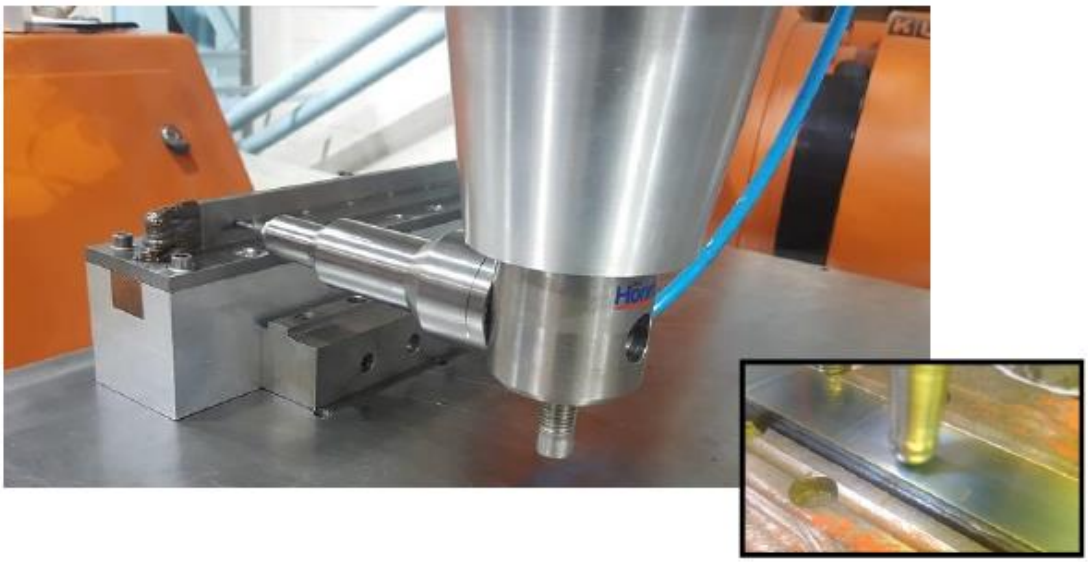
Slika 26. Nepoželjna posljedica valjanja [46]

Kao riješenje ovog problema trenutno se razmatra bočno valjanje. Ideja bočnog valjanja javila se po uzoru na stezno valjanje (slika 27).



Slika 27. Bočno valjanje [46]

Prednosti koje pruža stezno i bočno valjanje su veliko područje pritiska (široki valjak velikog promjera) te dobra obrada površine, no potrebne su velike sile. Udubljivanje (engl. *peening*) također je efektivna metoda za uklanjanje zaostalih naprezanja u područjima do kojih nije moguće pristupiti valjanjem. Noviji alate za udubljivanje također je moguće robotizirati. Na slici 28 prikazan je prototip pneumatskog udubljivanja [46].



Slika 28. Prototip pneumatskog udubljivanja [46]

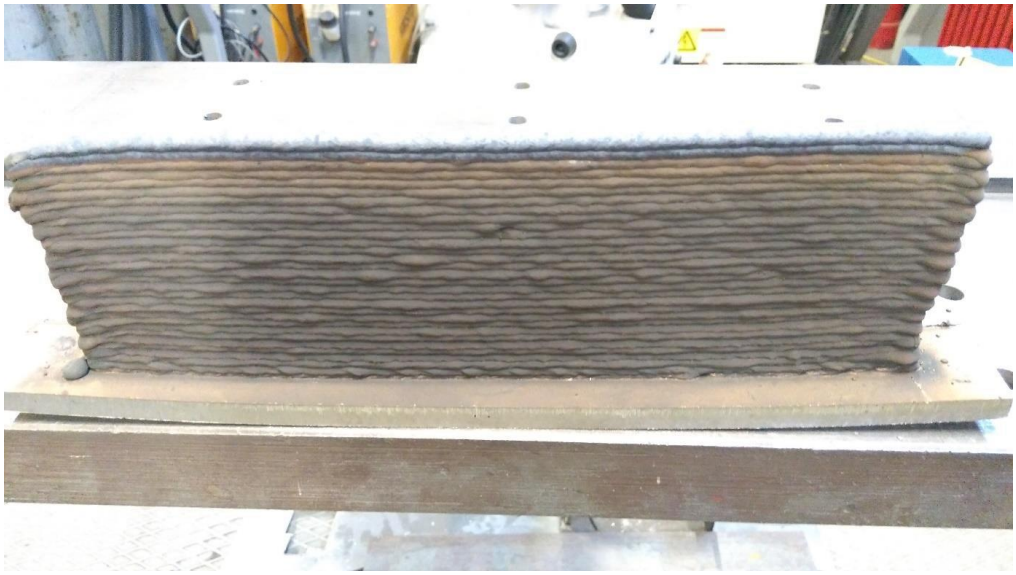
6. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni rad proveden je u Laboratoriju za zavarivanje te Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Analiza uzoraka izrađenih WAAM postupkom sastojala se od tri dijela, ispitivanjem tvrdoće, ispitivanjem otpornosti na napetosnu koroziju te elektrokemijskim ispitivanjem.

Zavarivanje uzoraka izvedeno je robotiziranim MAG postupkom na robotskoj stanici Almega prikazanoj na slici 29, pri čemu je postupak koji se koristio za izradu prvog uzorka coldArc postupak što je modificirani i unaprijeđeni način prijenosa metala kratkim spojem, a drugi uzorak izrađen je konvencionalnim prijenosom metala kratkim spojem.

Slika 29. Robotska stanica Almega OTC AX V6 [36]

Oba zida izrađena su s konstantom vrijednosti brzine dodavanja žice u vrijednosti od 4,5 m/min te s konstantnom brzinom zavarivanja koja je iznosila 25 cm/min. Međuprolazna temperatura pri izradi oba zida držala se na vrijednosti oko 100 °C. Za izradu oba uzorka korištena je plinska mješavina M12 (Ar 97,5/N_2 2,5) te je protok plina iznosio 18 l/min. Kao dodatni materijal korištena je žica izrađena od dupleks čelika oznake 1.4462. Prosječna unesena toplina za prvi zid iznosila je 5,18 kJ/cm, a za drugi zid 4,75 kJ/cm. Na slici 30. prikazan je zid izrađen WAAM postupkom nastao navarivanjem 31 sloja.



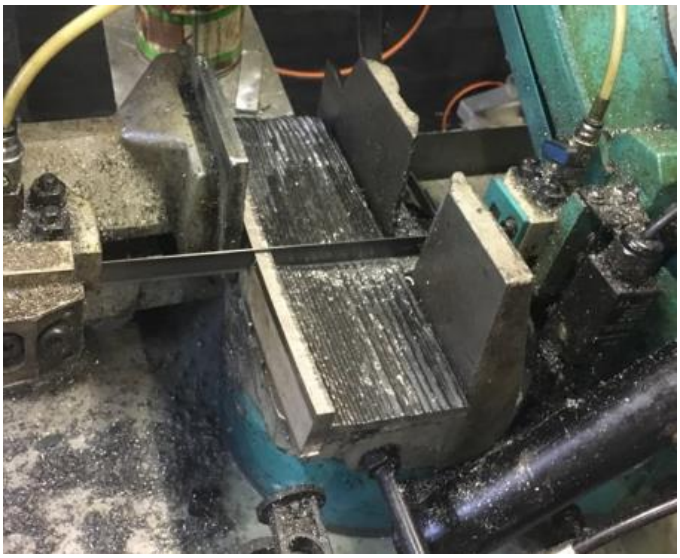
Slika 30. Zid izrađen postupkom zavarivanja coldArc [47]

Kako bi se omogućila upotreba coldArc postupka s robotskom stanicom integriran je uređaj EWM Titan XQ 350 plus prikazan na slici 31. Uređaj ima širok raspon podešavanja parametara i postupaka zavarivanja te je baziran na najnovijoj inverterskoj tehnologiji pa zbog toga obuhvaća niz mogućih postupaka zavarivanja. Osim konvencionalnih načina prijenosa metala, uređaj raspolaže mogućnostima zavarivanja modificiranim postupcima načina prijenosa metala, a neki od njih su: coldArc/coldArc plus, forceArc/forceArc plus i mnoge druge [48].

Slika 31. EWM Titan XQ 350 plus [47]

6.1. Makroanaliza strukture

Kako bi se pripremili uzorci za analizu markostrukture iz oba zida odrezan je po jedan uzorak pilom GBS 185 Eco AutoCut (slika 32) nakon čega se pristupilo ručnom brušenju uzoraka s brusnim papirima granulacije P60, P80, P120, P180, P280 i P320.

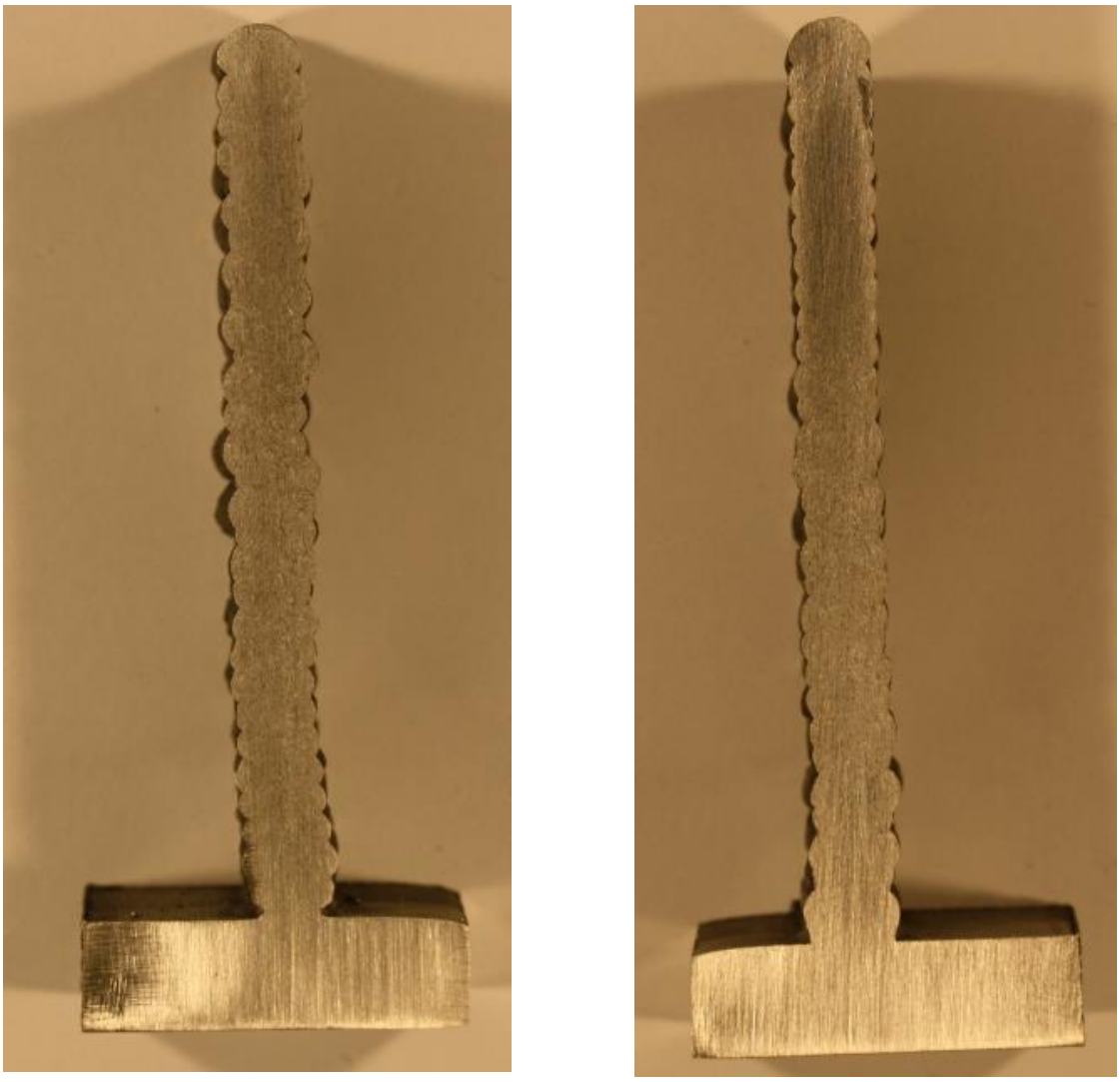


Slika 32. Rezanje uzoraka

Nakon brušenja vršilo se nagrizanje uzoraka u oksalnoj kiselini pri naponu od 8 V u trajanju od 90 s. Na slici 33 prikazan je uzorak 1 neposredno nakon nagrizanja.

Slika 33. Uzorak 1 nakon nagrizanja

Na slici 34 prikazan je s lijeve strane uzorak jedan, a s desne strane uzorak dva.



Slika 34. Uzorak 1 (lijevo), uzorak 2 (desno)

Makroanalizom uzoraka na površini nije uočena pojava poroznosti niti ostale veće nepravilnosti. Na uzorku 1 prolazi se gotovo ne vide, ali vidljiva je zona utjecaja topline, dok je na uzorku dva moguće uočiti izrađene prolaze iako su slabo vidljivi te se može zaključiti da su pravilnog oblika i da nije došlo do pogrešaka poput naljepljivanja. Pretpostavlja se da je slabija vidljivost prolaza i zone utjecaja topline posljedica slabijeg nagrizanja uzoraka.

6.2. Ispitivanje tvrdoće uzoraka

Nakon makroanalize strukture površine na istim uzorcima provedeno je mjerenje tvrdoće. Mjerenje je provedeno na tvrdomjeru Reicherter (slika 35) Vickersovom metodom pri sili od 98 N. Kod Vickersove metode kao indentor se koristi dijamantna četverostrana piramida s kutem između stranica od 136°, a moguća je primjena širokog raspona sila pa je moguće ispitivati i vrlo tanke uzorke. Kada se primjenuje oznaka HV 10, broj ispred oznake predstavlja izmjerenu vrijednost dok se broj 10 odnosi na silu utiskivanja primjenjenu pri mjerenju tvrdoće, odnosno 10·9,81 N. Mjerenje je provedeno na sobnoj temperaturi, a trajanje opterećivanja indentora iznosilo je 10 sekundi.

Slika 35. Tvrdomjer Reicherter

Na svakom uzorku provedena su 22 mjerenja, od čega tri u osnovnom materijalu, tri u zoni utjecaja topline te 16 u dodatnom materijalu po visini. Razmaci između mjerenja na vrhu uzorka iznosili su 2 mm, a u ostatku dodatnog materijala 5 mm. Prilikom mjerenja tvrdoće u osnovnom materijalu i zoni utjecaja topline razmaci između mjerenja iznosili su 1,5 mm. Rezultati mjerenja prikazani su u tablici 6.

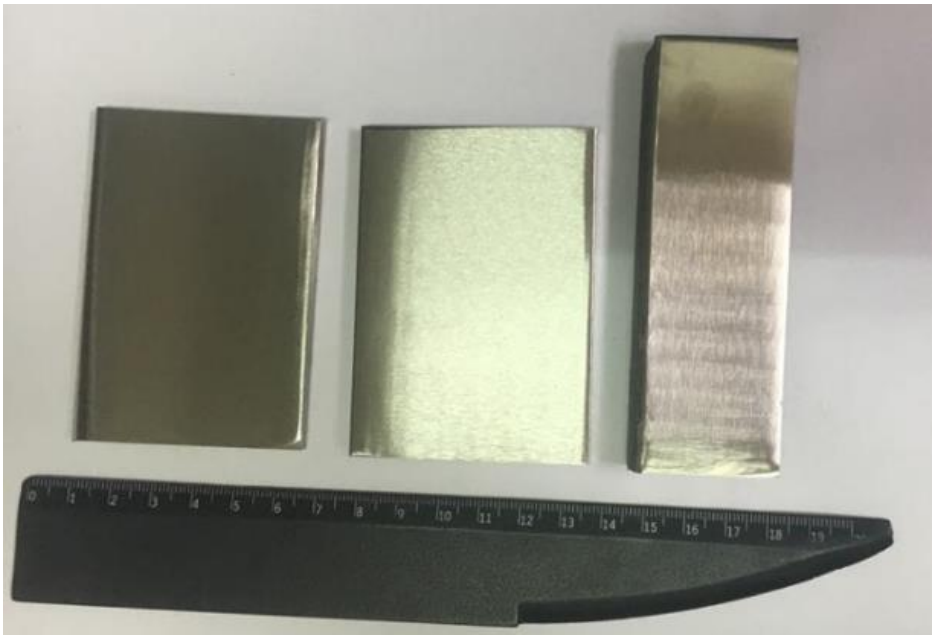
Tablica 6. Rezultati mjerenja tvrdoće

Tvrdoća HV 10			
Mjerenja		Uzorak 1	Uzorak 2
Vrh uzorka	1.	251	256
	2.	232	279
Duž uzorka	3.	258	247
	4.	247	258
	5.	258	245
	6.	253	274
	7.	243	262
	8.	253	258
	9.	247	253
	10.	270	256
	11.	254	260
	12.	292	256
	13.	256	270
	14.	264	264
	15.	264	253
	16.	266	262
Zona utjecaja topline	17.	258	236
	18.	260	254
	19.	236	225
Osnovni materijal	20.	232	221
	21.	206	196
	22.	209	216

6.3. Elektrokemijska ispitivanja

Elektrokemijska ispitivanja provedena su na tri uzorka, a to su uzorak 1 i uzorak 2 napravljeni WAAM tehnologijom te uzorak dupleks čelika u isporučenom stanju. Ispitivanja su provedena u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Sva ispitivanja provedena su na sobnoj temperaturi (22 ± 2) °C. Elektrokemijskim ispitivanjima provedenim na uzorcima određeni su korozijski potencijal (E_{kor}), polarizacijski otpor (R_p), korozijska struja (I_{kor}), brzina korozije (v_{kor}), nagib linearnih dijelova Tafelovih krivulja (β_A i β_K) te električni naboj (Q). Mjerenja su provedena u elektrokemijskoj ćeliji u odnosu na referentnu zasićenu kalomel elektrodu (ZKE) standardnog elektronskog potencijala od +0,242 V prema standardnoj vodikovoj elektrodi.

Prije ispitivanja provedena je priprema uzoraka. Za uzorke 1 i 2, iz zidova izrađenih WAAM postupkom tračnom pilom, GBS 185 Eco AutoCut izrezane su pločice dimenzija 60 x 80 mm. Nakon toga pločice su obrađene na glodalici zatim mehanički obrađene 3M Trizact brusnom trakom finoće P2500. Uzorak isporučenog dupleks čelika pripremljen je glodanjem zatim mehaničkom obradom 3M Trizact brusnom trakom finoće P2500. Uzorci nakon brušenja prikazani su na slici 36.



Slika 36. Uzorci za elektrokemijska ispitivanja

Nakon brušenja uzorci su oblijepljeni samoljepljivom trakom te je u traci izrezana ispitna površina veličine 1 cm^2. Ispitna površina je prije provođenja ispitivanja odmašćena etanolom.

Ispitivanja su provedena u elektrokemijskoj ćeliji (slika 37) koja se sastoji od tri elektrode, a to su radna elektroda, protuelektroda te referentna elektroda. Radna elekroda je ispitni uzorak, protuelektroda je grafit koji služi kao vodič koji zatvara strujni krug. Referentna elektroda je zasićena kalomel elektroda (engl. *Saturated calomel electrode, SCE)* koja se koristi za određivanje potencijala radne elektrode. Korišteni elektrolit bila je 3,5 % NaCl otopina.

Slika 37. Elektrokemijska ćelija

Sva elektrokemijska mjerenja provedena su pomoću uređaja Potenciostat/Galvanostat Model 273 EG&E na koji su spojeni elektrokemijska ćelija i računalo. U računalnom programu SoftCorr III su analizirani rezultati te kontrolirana sva provođena mjerenja. Slika 38 prikazuje uređaj Potenciostat/Galvanostat te potrebnu prateću opremu.

Slika 38. Oprema za elektrokemijska ispitivanja

Prije početka elektrokemijskih ispitivanja izračunata je ekvivalentna masa uzoraka koja iznosi 25,77.

Na slici 39 prikazana je površina uzoraka uslikana mikroskopom Stereo mikroskop Leica MZ6 sa povećanjem 7,88.

Isporučeni dupleks Uzorak 1 Uzorak 2

Slika 39. Površina uzoraka prije provođenja ispitivanja; a) isporučeni dupleks, b) uzorak 1, c) uzorak 2

6.3.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga

Za svaki uzorak prvo je provedeno ispitivanje ovisnosti korozijskog potencijala o vremenu. Potencijal otvorenog strujnog kruga određuje se tako da se strujni krug između radne elektrode i protuelektrode drži otvorenim te se između njih mjeri razlika potencijala u trajanju od 1000 sekundi. Pri određivanju potencijala otvorenog strujnog kruga na radnoj elektrodi ne dolazi do nastanka elektrokemijske reakcije.

Rezultati određivanja potencijala otvorenog strujnog kruga prikazani su u tablici 7.

Tablica 7. Rezultati određivanja potencijala otvorenog strujnog kruga

***E*kor, mV vs. ZKE**		
Isporučeni dupleks	Uzorak 1	Uzorak 2
-395	-271	-231

6.3.2. Određivanje polarizacijskog otpora

Polarizacijski otpor ili otpor Faradayevoj reakciji (R_p) definira se kao otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze (metal ili legura) u drugu (elektrolit). Metodom linearne polarizacije, polarizacijski otpor se određuje prema potencijalu otvorenog strujnog kruga u području polarizacije ± 20 mV. Veće vrijednosti polarizacijskog otpora upućuju na veću otpornost materijala prema mediju u kojem se nalazi.

Tablica 8 prikazuje rezultate mjerenja polarizacijskog otpora.

Tablica 8. Rezultati mjerenja polarizacijskog otpora

R_p, kΩ/cm^2		
Isporučeni dupleks	Uzorak 1	Uzorak 2
10,5	32,69	32,63

6.3.3. Tafelova ekstrapolacija

Metodom Tafelove ekstrapolacije radna elektroda se polarizira na potencijal ±250 mV te se snimaju katodne i anodne krivulje. Ekstrapolacijom linearnih dijelova snimljenih krivulja dobiva se sjecište istih u kojem se određuje vrijednost korozijskog potencijala E_{kor} i gustoća korozijske struje $I_{kor.}$ Ovom metodom također se određuje brzina korozije v_{kor}.

U tablici 9 prikazani su rezultati Tafelove ekstrapolacije.

Tablica 9. Rezultati Tafelove ekstrapolacije

Tafelova ekstrapolacija					
	$E_{(I=0)}$, mV	v_{kor}, mm/god	I_{kor}, nA/cm^2	β_A, V/dek	β_K, V/dek
Isporučeni dupleks	-410	0,063	5839	$386 \cdot 10^{-3}$	$299 \cdot 10^{-3}$
Uzorak 1	-171	0,043	400,4	$505 \cdot 10^{-3}$	$182 \cdot 10^{-3}$
Uzorak 2	-243	0,013	1230	$360 \cdot 10^{-3}$	$217 \cdot 10^{-3}$

6.3.4. Ciklička polarizacija

Ciklička polarizacija predstavlja dinamičku metodu elektrokemijskog ispitivanja kojom se određuje tendencija prema nastanku rupičaste korozije u određenom ispitnom mediju. Prije provođenja cikličke polarizacije na svakom od uzoraka pripremljena je nova ispitna površina, ponovno veličine 1 cm^2.

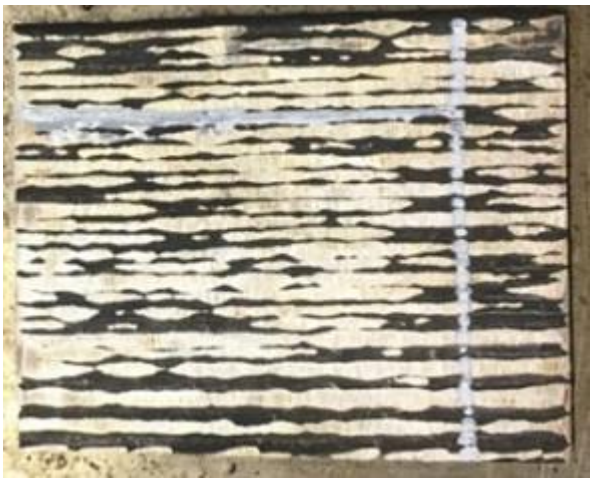
Tablica 10 prikazuje rezultate dobivene cikličkom polarizacijom.

Tablica 10. Rezultati cikličke polarizacije

Q, mC		
Isporučeni dupleks	Uzorak 1	Uzorak 2
55,94	30,03	46,08

6.4. Ispitivanje sklonosti napetosnoj koroziji

Za ispitivanje sklonosti napetosnoj koroziji pripremljena su četiri uzorka. Iz zidova odrezanih sa podloga (slika 40) izrezane su po dvije ispitne epruvete, jedna poprečno, a druga uzdužno na smjer zavarivanja.



Slika 40. Zid uzorka 1 odrezan sa podloge za zavarivanje

Ispitne epruvete odrezane su na dimenzije 20 x 80 mm nakon čega su glodanjem obrađene na debljinu 5 mm. Izgled pripremljenih ispitnih epruveta nakon glodanja prikazan je na slici 41. Na lijevoj strani nalaze se epruvete izrezane iz prvog zida, izrađenog coldArc postupkom, a s desne strane epruvete izrezane iz zida napravljenog konvencionalnim postupkom zavarivanja.

Slika 41. Ispitne epruvete

Uzorci su nakon obrade na glodalici savijeni preko trna promjera 20 mm. Proces savijanja prikazan je na slici 42.

Slika 42. Savijanje uzoraka

Nakon savijanja na uzorcima je probušen provrt (slika 43) kako bi se uzorci mogli pričvrstiti vijcima M6.

Slika 43. Bušenje provrta na uzorcima

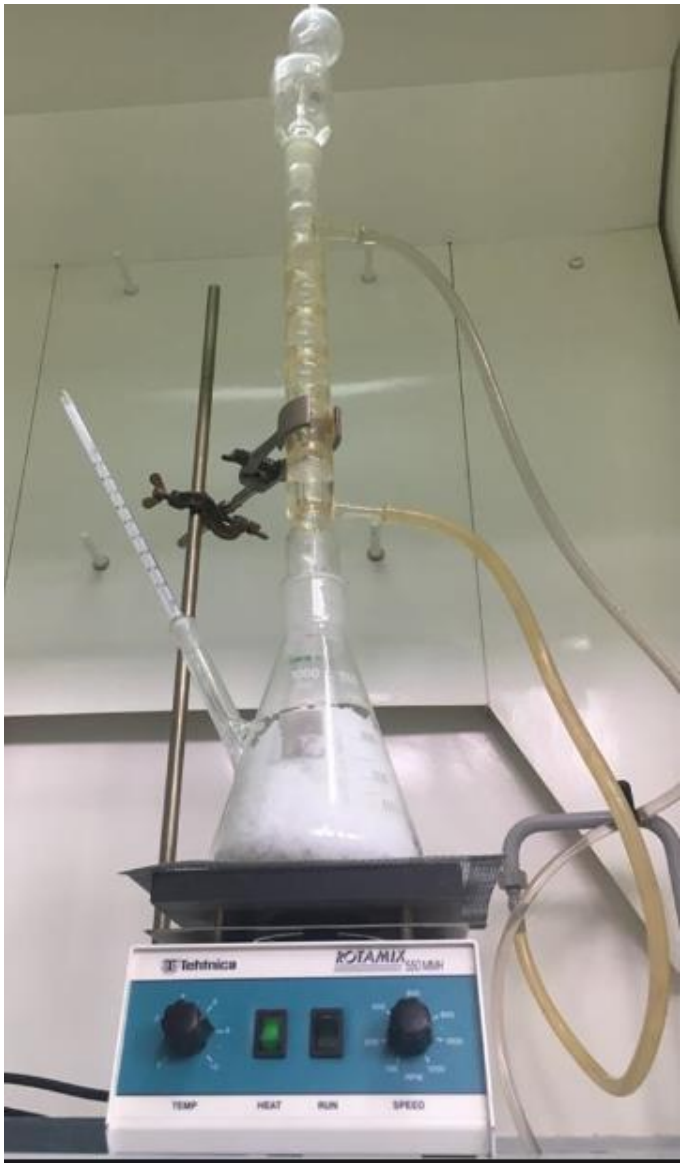
Gotovi uzorci prikazani su na slici 44. Na lijevoj strani prikazani su uzorci napravljeni iz zida 1, a na desnoj strani uzorci napravljeni iz zida 2.

Uzorci zida 1 Uzorci zida 2

Slika 44. Uzorci za ispitivanje napetosne korozije

Vizualnom kontrolom gotovih uzoraka ustanovljeno je da uslijed savijanja nije došlo do nastanka pukotina.

Ispitivanje sklonosti napetosnoj koroziji uzoraka izrađenih WAAM tehnologijom provedeno je prema normi ASTM G 36 – 94 za što je bila potrebna Erlenmeyerova tikvica, odgovarajuće hladilo te grijač. Ispitni uzorci su izlagani ključaloj 45 % otopini magnezijeva klorida pri temperaturi od 155 °C. Otopina je pripremljena zagrijavanjem 600 g magnezijeva klorida 6-hidrata ($MgCl_2 \cdot 6\ H_2O$) i 15 mL destilirane vode. Na slici 45 prikazana je smjesa magnezijeva klorida i vode na samom početku zagrijavanja.



Slika 45. Smjesa magnezijevog klorida i destilirane vode na početku zagrijavanja

Nakon dva sata zagrijavanja postignuta je temperatura od 155 °C te je od soli magnezijevog klorida nastala je otopina u koju se mogu ubaciti pripremljeni uzorci. Da bi se osigurala nepromijenjena koncentracija otopine tijekom cijelog ispitivanja, kroz hladilo je puštena voda koja je hladila paru iz vrele otopine nakon čega se kondenzat pare vraćao natrag u otopinu. Sukladno spomenutoj normi, korištene su staklene kuglice koje umiruju proces vrenja te smanjuju mogućnost pomicanja uzoraka koji bi u tom slučaju mogli izazvati pucanje tikvice. Slika 46 prikazuje uzorke ubačene u pripremljenu otopinu.

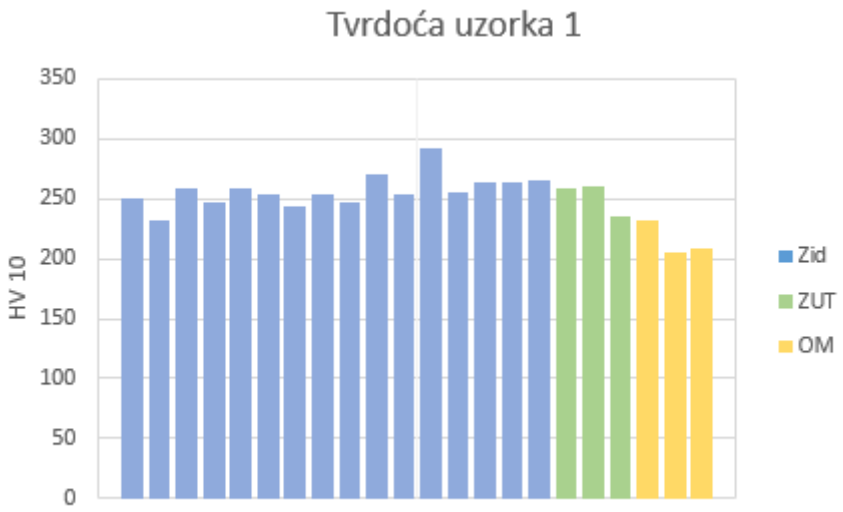
Slika 46. Ispitni uzorci u otopini magnezijevog klorida

Uzorci su se držali u otopini u trajanju od 24 sata nakon čega je provedena analiza rezultata.

7. ANALIZA REZULTATA

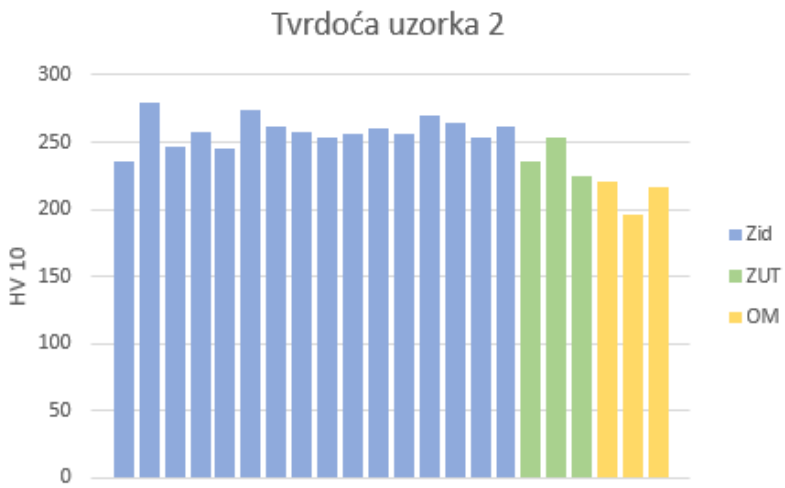
7.1. Analiza ispitivanja tvrdoće

Temeljem rezultata mjerenja napravljena su tri grafa. Prva dva grafa prikazuju kretanje vrijednosti tvrdoće duž uzorka, a treći graf prikazuje usporedbu tvrdoće uzoraka. Slika 47 prikazuje graf rezultata mjerenja tvrdoće uzorka 1, a slika 48 rezultata mjerenja tvrdoće uzorka 2.



Slika 47. Tvrdoća uzorka 1

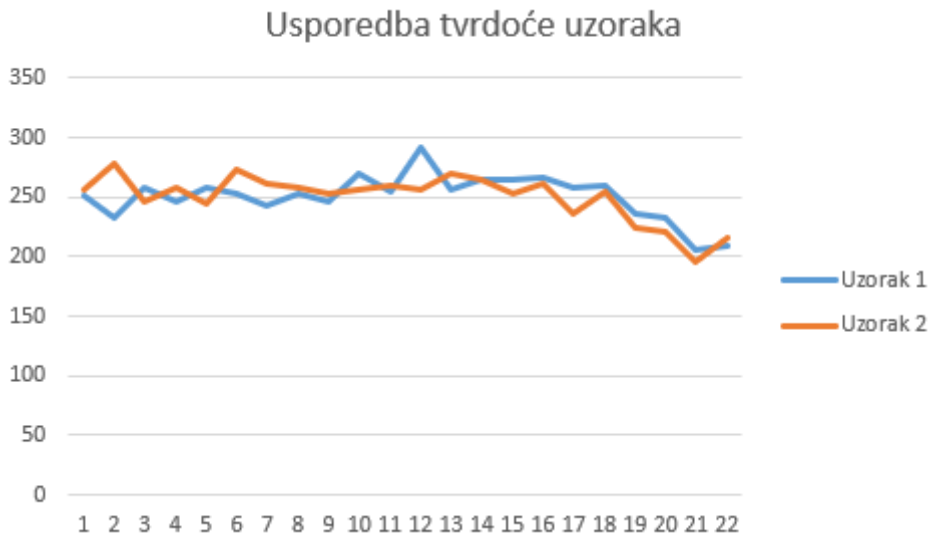
Prosječna vrijednost tvrdoće zida iznosi 257 HV 10, prosječna tvrdoća u zoni utjecaja topline iznosi 252 HV 10, a u osnovnom materijalu 215 HV 10.



Slika 48. Tvrdoća uzorka 2

Kod uzorka 2 prosječna tvrdoća zida iznosi 260 HV 10, u zoni utjecaja topline 238 HV 10 dok je u osnovnom materijalu prosječna tvrdoća 211 HV 10.

Graf na slici 49 usporedno prikazuje tvrdoću oba uzorka duž zida, zone utjecaja topline i osnovnog materijala.



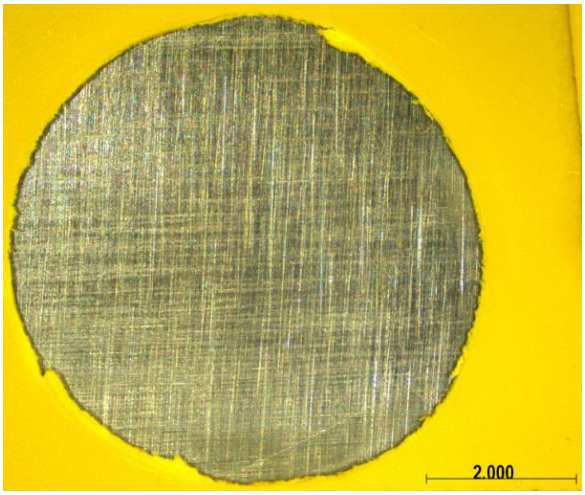
Slika 49. Usporedba tvrdoće uzoraka

Iz grafa prikazanog na slici 38 može se zaključiti da je raspon tvrdoće duž zidova i zone utjecaja topline gotovo kontinuiran, dok se pad primjećuje tek u osnovnom materijalu. Iz grafa je također moguće zaključiti kako su tvrdoće oba uzorka podjednake što znači da različiti postupci izrade uzoraka nisu utjecali na tvrdoću uzoraka.

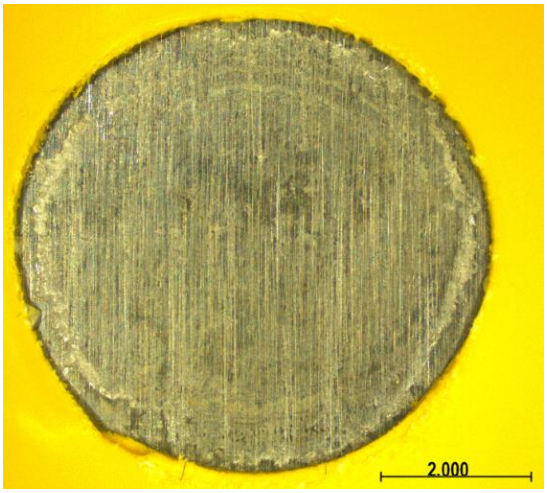
Prema literaturi [4] tvrdoća dupleks čelika kreće se u rasponu od 250 HV do 350 HV što znači da izrada uzoraka WAAM tehnologijom nije imala negativan utjecaj na tvrdoću.

7.2. Analiza elektrokemijskih ispitivanja

Nakon provedenih elektrokemijskih ispitivanja ispitne površine ponovno su uslikane mikroskopom sa istim povećanjem (7,88). Na slici 50 prikazane su ispitne površine isporučenog dupleks čelika, slika 51 prikazuje ispitne površine uzorka 1 nakon provedenih ispitivanja dok slika 52 prikazuje ispitne površine uzorka 2.

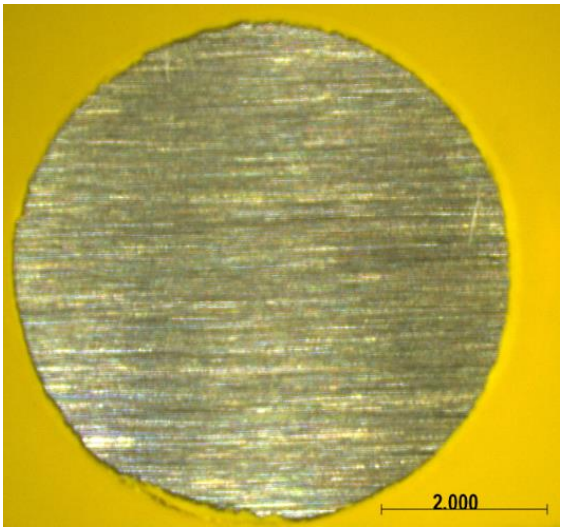


Nakon Tafelove esktrapolacije

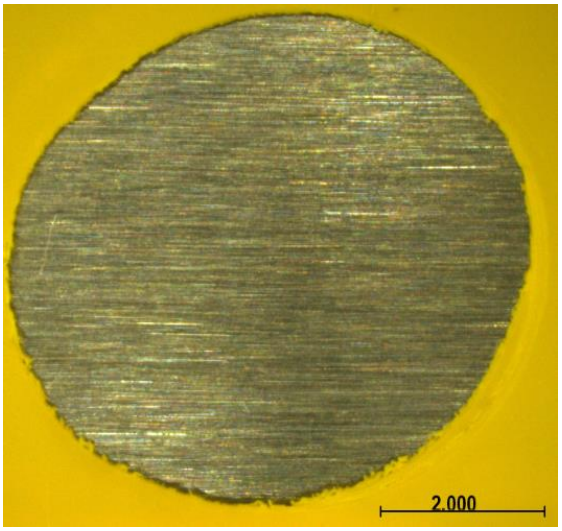


Nakon cikličke polarizacije

Slika 50. Površina isporučenog dupleks čelika nakon provedenih elektrokemijskih ispitivanja

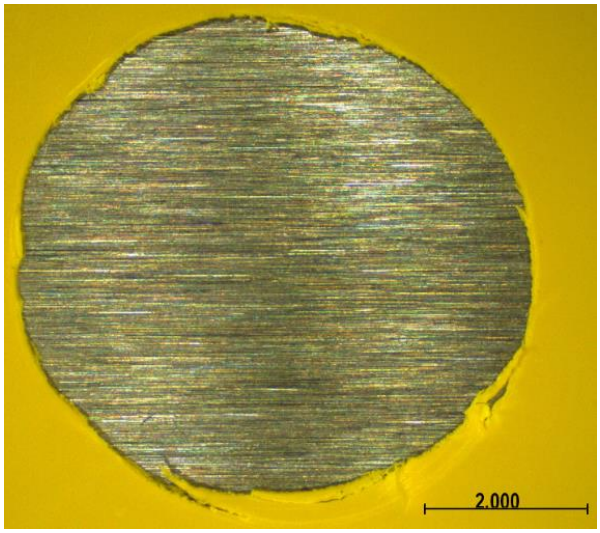


Nakon Tafelove ekstrapolacije

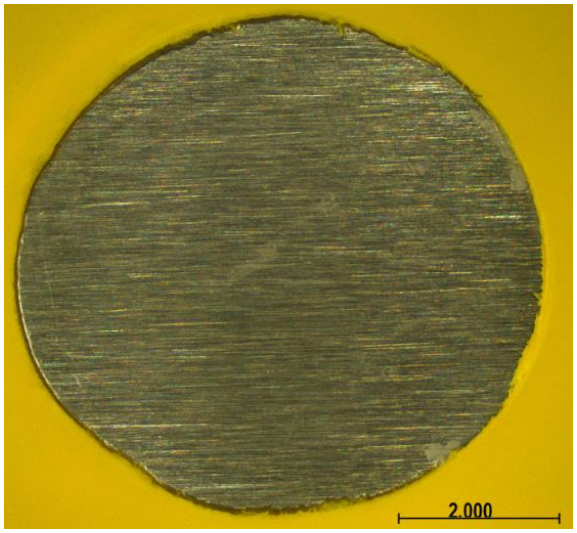


Nakon cikličke polarizacije

Slika 51. Površina uzorka 1 nakon provedenih elektrokemijskih ispitivanja



Nakon Tafelove ekstrapolacije



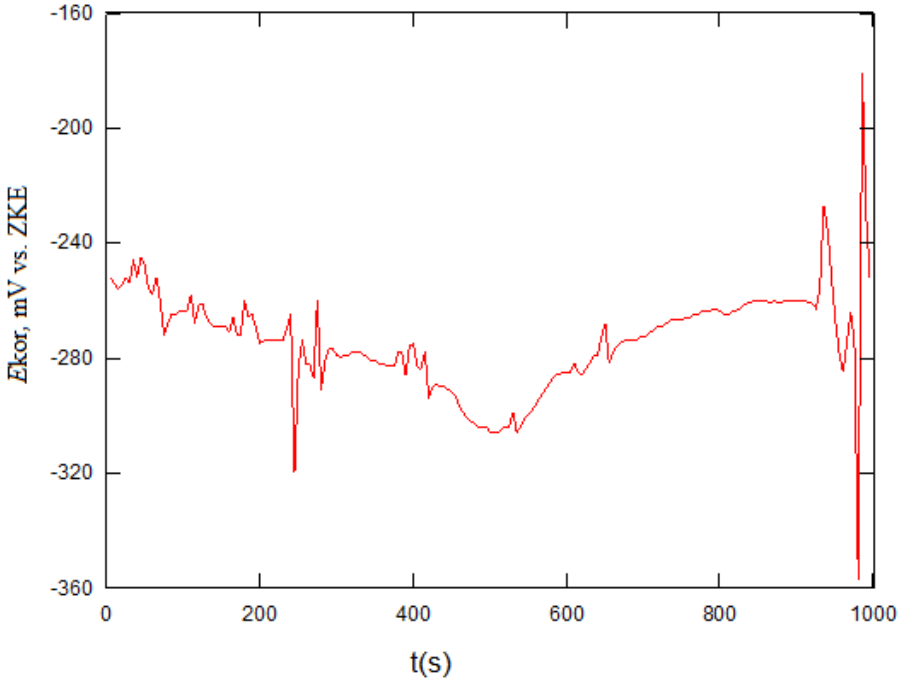
Nakon cikličke polarizacije

Slika 52. Površina uzorka 2 nakon provedenih elektrokemijskih ispitivanja

Analizom slika 43, 44 i 45 može se zaključiti da je nakon provedenih ispitivanja promjena na površini uzorka, u odnosu na onu prije početka ispitivanja, uočena samo na uzorku isporučenog dupleks čelika i to nakon provedene cikličke polarizacije dok su ostali uzorci ostali nepromijenjeni.

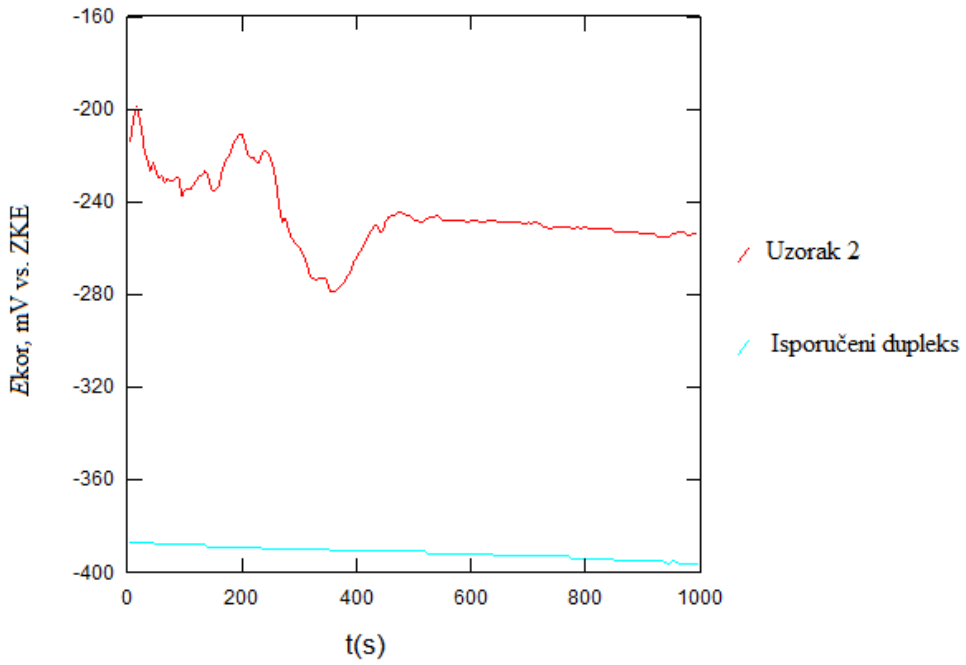
7.2.1. Analiza rezultata mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga

Tijekom mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga prate se promjene vrijednosti potencijala. Pozitivne vrijednosti ukazuju na stabilnost elektrode, a negativne vrijednosti na njezinu nestabilnost, odnosno da dolazi do otapanja ispitivanog materijala (dolazi do korozije). Ukoliko se vrijednosti potencijala mijenjaju od negativnog prema pozitivnom to govori da dolazi do spontane pasivacije uzorka. Na slici 53 prikazan je dijagram korozijskog potencijala uzorka 1. Negativan potencijal ukazuje na pojavu otapanja, odnosno korozije, a promjena vrijednosti potencijala od negativnih prema pozitivnim vrijednostima, nakon određenog vremena, ukazuje na pojavu spontane pasivacije.



Slika 53. Dijagram korozijskog potencijala uzorka 1

Na slici 54 prikazani su rezultati potencijala otvorenog strujnog kruga uzorka 2 i uzorka isporučenog dupleks čelika.

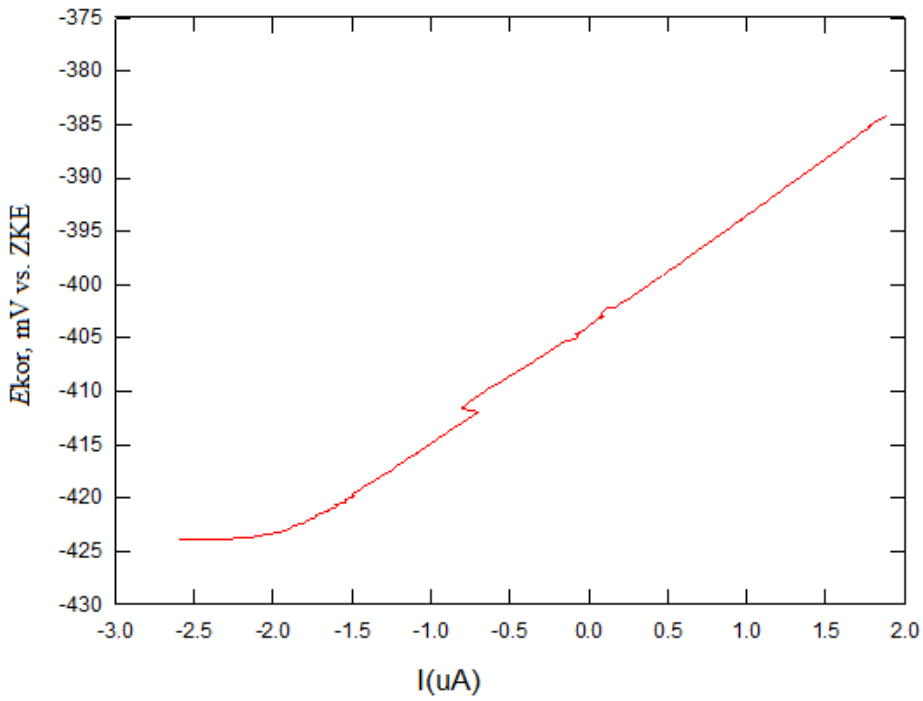


Slika 54. Dijagram korozijskog potencijala uzorka 2 i isporučenog dupleks čelika

Iz grafa prikazanog na slici 54 lako je uočiti da je potencijal otvorenog strujnog kruga uzorka 2 pozitivniji od potencijala isporučenog dupleks čelika te da kod uzorka 2 u nekom trenutku ispitivanja dolazi do prekida pada potencijala te on počinje rasti što ukazuje na spontanu pasivaciju površine. Kod uzorka isporučenog dupleks čelika ne dolazi do pojave spontane pasivacije budući da korozijski potencijal tijekom cijelog ispitivanja poprima sve niže vrijednosti.

7.2.2. Analiza rezultata mjerenja polarizacijskog otpora

Na slici 55 prikazani su rezultati mjerenja polarizacijskog otpora na uzorku dupleks čelika u isporučenom stanju. Veće vrijednosti polarizacijskog otpora ukazuju na veću otpornost materijala prema mediju u kojem se vrši ispitivanje.

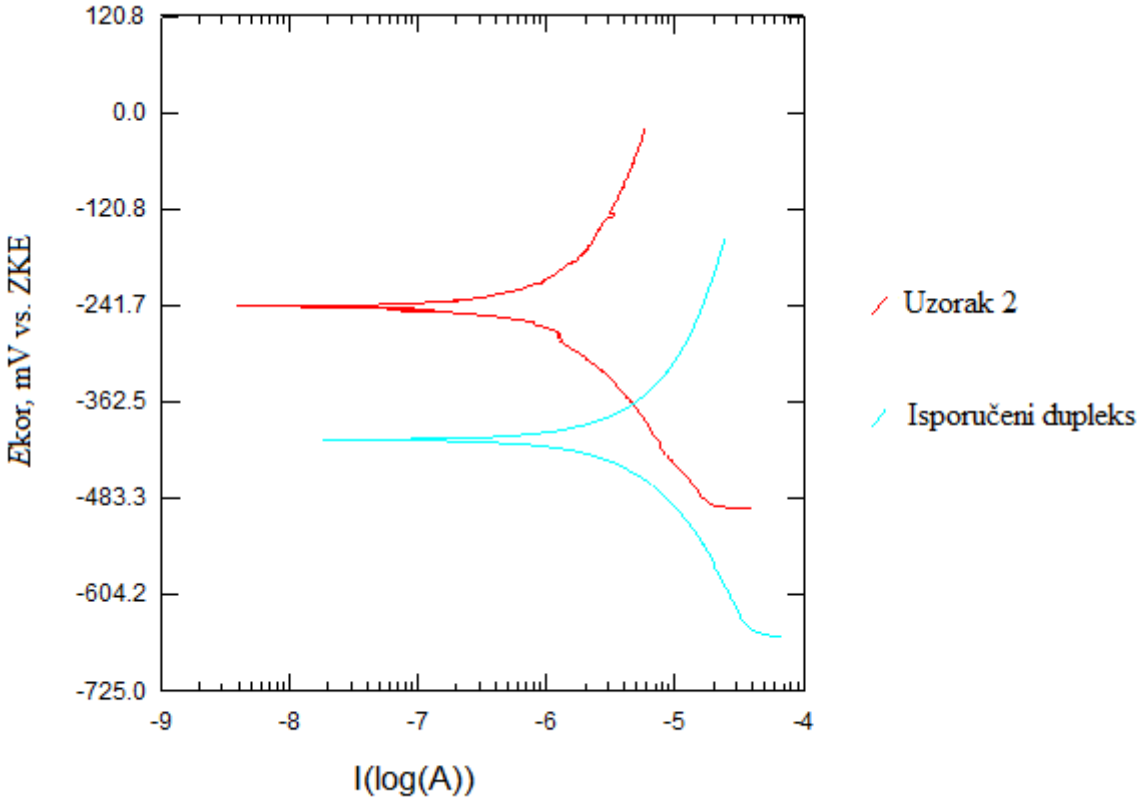


Slika 55. Dijagram polarizacijskog otpora dupleks čelika u isporučenom stanju

Rezultati mjerenja polarizacijskog otpora pokazali su da uzorci 1 i 2 pokazuju gotovo jednak otpor koroziji u 3,5 % NaCl otopini, dok je kod uzorka isporučenog dupleks čelika on nešto manji.

7.2.3. Analiza rezultata Tafelove ekstrapolacije

Slika 56 prikazuje usporedne dijagrame Tafelovih krivulja uzorka 2 i uzorka isporučenog dupleks čelika. Iz grafa je moguće uočiti da uzorak 2 ima znatno viši korozijski potencijal u odnosu na uzorak isporučenog dupleks čelika.



Slika 56. Dijagram Tafelove ekstrapolacije uzorka 2 i uzorka isporučenog dupleks čelika

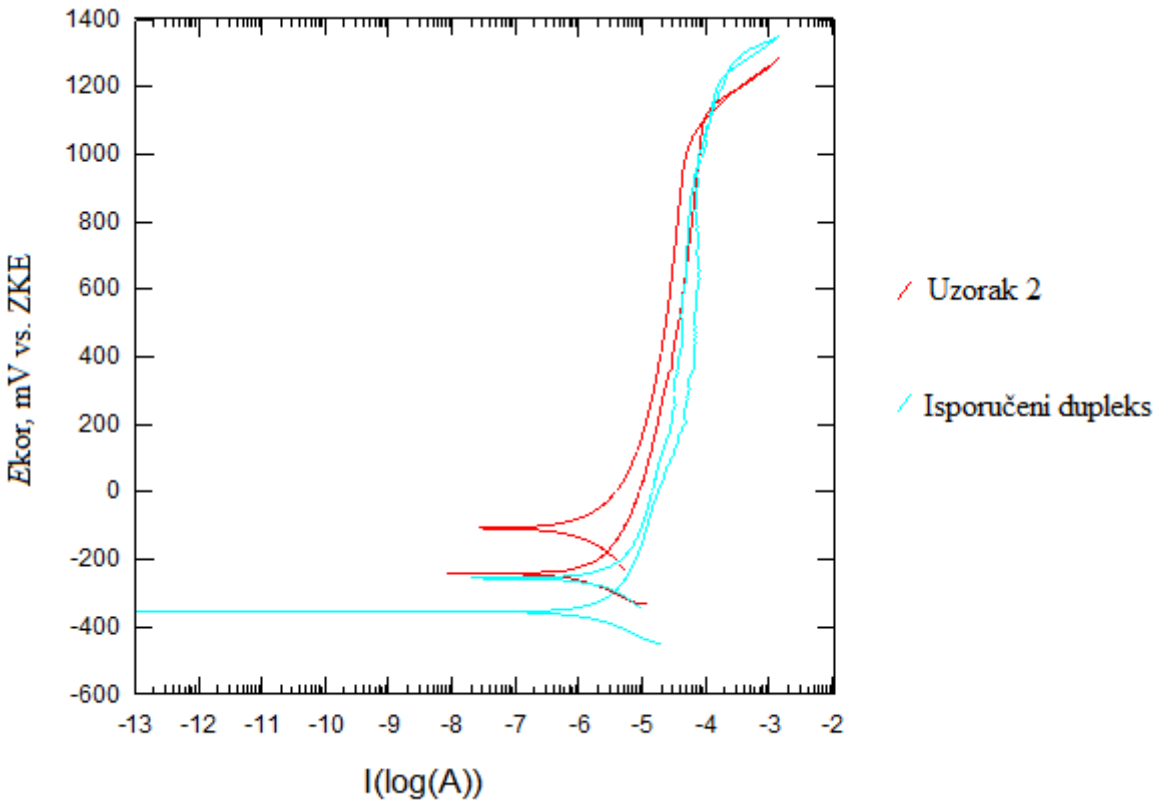
Vrijednosti dobivene Tafelovom ekstrapolacijom (prikazane u tablici 9) ukazuju da uzorak 2 ima najpovoljnije rezultate, odnosno brzina korozije uzorka 2 je najmanja, a najveća je brzina korozije uzorka isporučenog dupleks čelika. Uzorak 1 ima najviši korozijski potencijal te najmanju gustoću struje.

Prema literaturi [13] materijal se klasificira kao postojan ukoliko se brzina korozije kreće u intervalu od 0,01 mm/god do 0,1 mm/god što znači da su rezultati sva tri uzorka pokazali zadovoljavajućima.

7.2.4. Analiza rezultata cikličke polarizacije

Na slici 57 usporedno su prikazani dijagrami cikličke polarizacije za uzorak 2 i za uzorak isporučenog dupleks čelika. Izgledi oba dijagrama ukazuju da uzorci ne pokazuju sklonost

rupičastoj koroziji budući da se nije formirala histerezna petlja koja bi jasno ukazala na sklonost rupičastoj koroziji.



Slika 57. Dijagrami cikličke polarizacije uzorka 2 i uzorka isporučenog dupleks čelika

Sukladno izgledu grafa te rezultatima prikazanima u tablici 10, sva tri uzorka pokazuju vrlo malu sklonost rupičastoj koroziji, a najpovoljnije rezultate pokazao je uzorak 1.

7.3. Analiza rezultata ispitivanja napetosne korozije

Nakon provedenog ispitivanja uzorci su izvađeni iz otopine, isprani te osušeni. Vizualnim pregledom uočena je pukotina na jednom uzorku, dok na ostala tri uzorka nisu uočene pukotine. Pukotina je uočena na uzorku koji je izrađen iz epruvete izvađene iz zida nastalog zavarivanjem konvencionalnim postupkom i to poprečno na smjer zavarivanja. Na slici 58 prikazani su uzorci zida 1, izrađenog coldArc postupkom, dok su na slici 59 prikazani uzorci zida 2, izrađenog konvencionalnim postupkom, nakon provedenog ispitivanja.

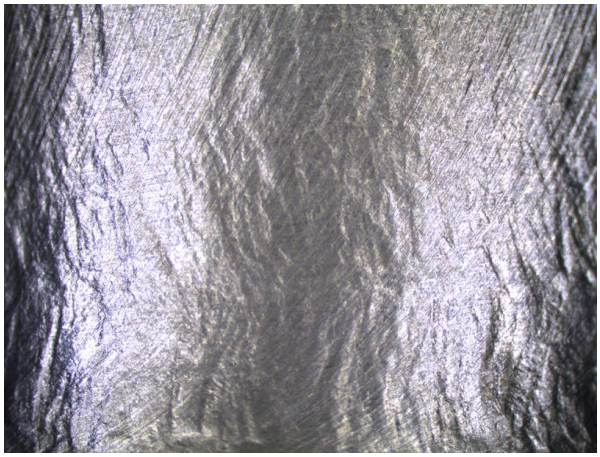
A) B) A) B)

Slika 58. Uzorci zida izrađenog coldArc postupkom nakon provedenog ispitivanja; A) uzdužno na smjer zavarivanja, B) poprečno na smjer zavarivanja

A) B) A) B)

Slika 59. Uzorci zida izrađenog konvencionalnim postupkom nakon provedenog ispitivanja; A) uzdužno na smjer zavarivanja, B) poprečno na smjer zavarivanja

Nakon vizualnog pregleda savinuti dijelovi uzoraka snimljeni su mikroskopom pod povećanjima od 7,88 i 20 puta. Slika 60 prikazuje slike uzorka izrađenog iz zida napravljenog coldArc postupkom uzdužno na smjer zavarivanja.

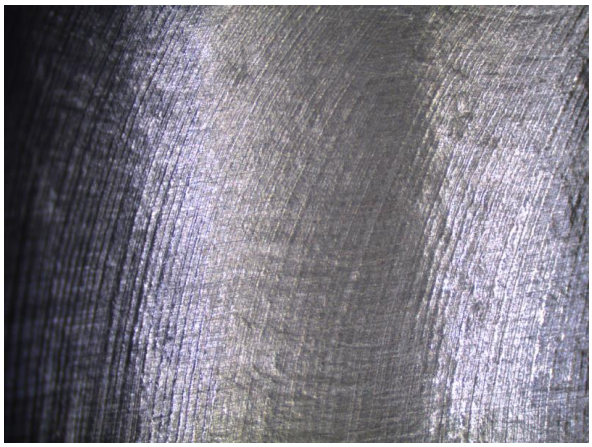


Povećanje 7,88 puta

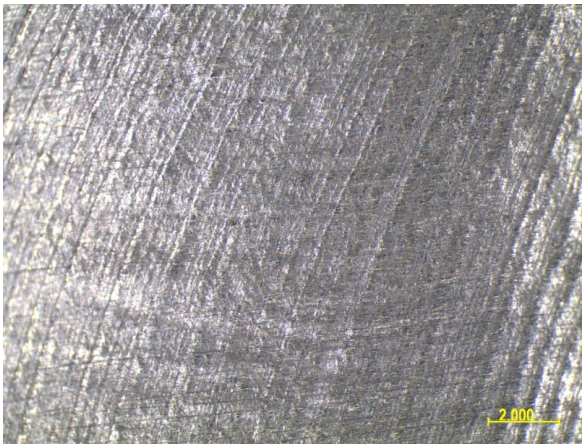
Povećanje 20 puta

Slika 60. Uzorci izrađeni coldArc postupkom uzdužno na smjer zavarivanja

Slika 61 prikazuje uzorke izrađene coldArc postupkom, poprečno na smjer zavarivanja.



Povećanje 7,88 puta

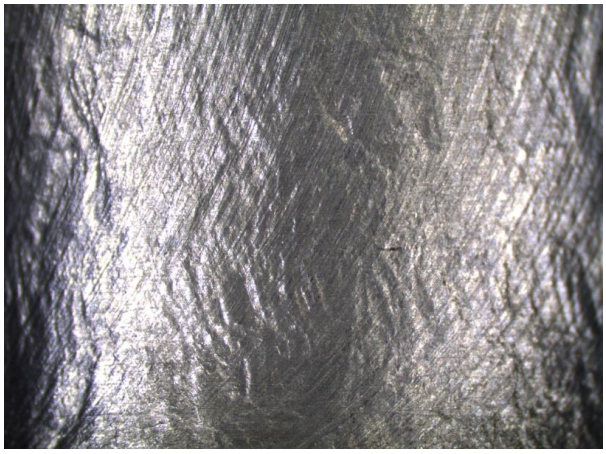


Povećanje 20 puta

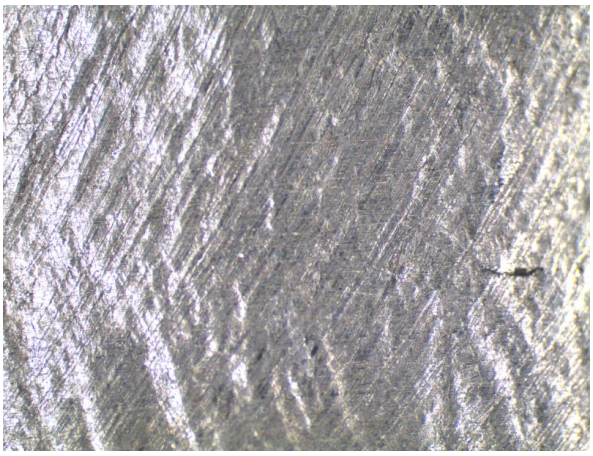
Slika 61. Uzorci izrađeni coldArc postupkom poprečno na smjer zavarivanja

Analizom slika snimljenih mikroskopom na uzorcima izrađenima coldArc postupkom nisu uočena oštećenja niti pukotine.

Na slikama 62 i 63 prikazani su uzorci izrađeni iz zida napravljenog konvencionalnim postupkom zavarivanja poprečno i uzdužno na smjer zavarivanja snimljeni mikroskopom.

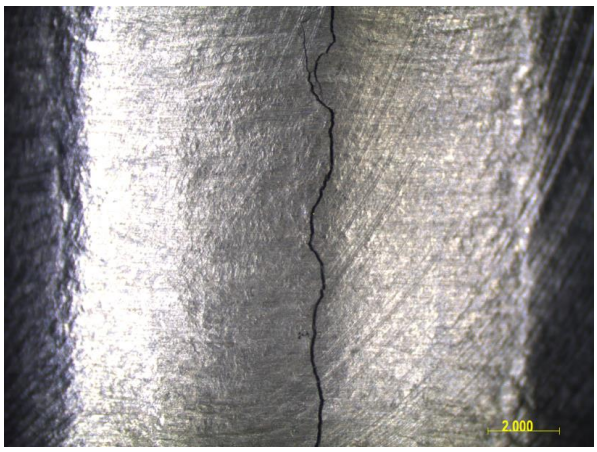


Povećanje 7,88 puta

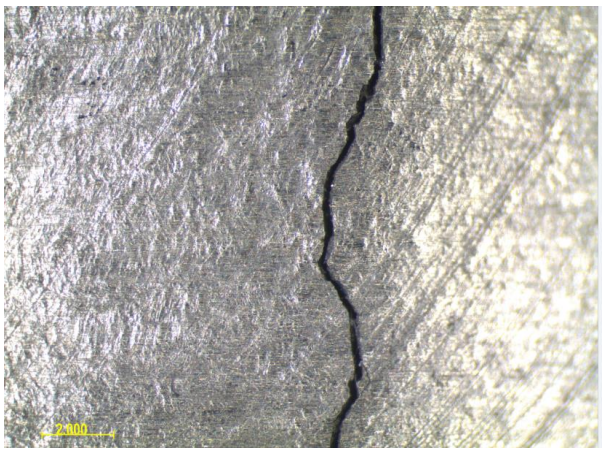


Povećanje 20 puta

Slika 62. Uzorci izrađeni konvencionalnim postupkom uzdužno na smjer zavarivanja



Povećanje 7,88 puta



Povećanje 20 puta

Slika 63. Uzorci izrađeni konvencionalnim postupkom poprečno na smjer zavarivanja

Za razliku od uzoraka izrađenih coldArc postupkom, na uzorcima izrađenima konvencionalnim postupkom uočene su pukotine. Već vizualnim pregledom uočena je pukotina na uzorku napravljenom poprečno na smjer zavarivanja, dok je mala pukotina na uzorku napravljenom uzdužno na smjer zavarivanja uočena tek nakon pregleda slika snimljenih mikroskopom.

8. ZAKLJUČAK

Dupleks čelici su široko primjenjiv materijal s vrlo dobrim mehaničkim i korozijskim svojstvima, međutim u odnosu na druge vrste čelika proizvodnja dupleks čelika je kompleksna što ga čini skupljim u odnosu na konstrukcijske čelike. Upravo nešto viša cijena čini dupleks čelik pogodnim izborom dodatnog materijala za WAAM postupak kojemu je jedna od glavnih prednosti ušteda materijala. Dupleks čelici, iako imaju vrlo dobru korozijsku postojanost, mogu postati podložni nekim vrstama korozije ukoliko se ispune određeni uvjeti. Napetosna korozija, kao jedan od opasnijih korozijskih mehanizama, zbog svoje nepredvidljivosti može nanijeti veliku štetu i izazvati velike troškove. Da bi do napetosne korozije došlo, osim agresivnog medija, potrebno je u materijalu imati naprezanje. Upravo WAAM postupkom u izratku ostaju brojna zaostala naprezanja pa je iz tog razloga bilo bitno ispitati sklonost ka napetosnoj koroziji dupleks čelika izrađenog WAAM postupkom.

Makroanalizom strukture ustanovljeno je da je površina uzoraka homogena, bez vidljivih grešaka i uključaka.

Nakon analize tvrdoće uzoraka uočeno je da WAAM tehnologija nije imala negativan utjecaj na tvrdoću dupleks čelika, odnosno tvrdoća je ostala u granicama kakve se očekuju kod dupleks čelika u isporučenom stanju.

Analizom rezultata elektrokemijskih ispitivanja utvrđeno je da uzorci izrađeni WAAM postupkom nemaju lošije rezultate od uzorka dupleks čelika u isporučenom stanju što znači da izrada WAAM tehnologijom nije imala negativan utjecaj na ispitivana korozijska svojstva dupleks čelika.

Budući da je analizom rezultata ispitivanja napetosne korozije uočena pukotina na dva od četiri ispitivana uzorka moguće je zaključiti da su uzorci izrađeni od dupleks čelika električnim lukom i žicom konvencionalnim postupkom manje otporni na napetosnu koroziju, nego uzorci izrađeni coldArc postupkom pošto na njima nije uočen nastanak pukotina. Također može se zaključiti da je, u ovisnosti o poprečnoj, odnosno uzdužnoj orijentaciji na slojeve, sklonost nastanku napetosne korozije veća pri poprečnoj orijentaciji.

LITERATURA

[1] Alvarez-Armas I.: Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys, Recent Patents on Mechanical Engineering, Vol. 1, No. 1, Bentham Science Publishers Ltd. 2008.

[2] Practical guidelines for the fabrication od duplex stainless steels, Revised edition, International Molybdenum Association, 2001.

[3] Juraga I., Stojanović I., Ljubenkov B.: Experimental research of the duplex stainless steel welds in shipbuilding, Shipbuilding, Vol. 65, No. 2., 2014.

[4] Rede V.: Utjecaj mikrostrukture zavara dupleks čelika na otpornost prema trošenju, Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2004.

[5] https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1357631301-0-ssnc_9i10_pred_tekst.pdf, učitano 20.3.2019.

[6] Russell S.W., Lundin C.D.: The development of qualification standards for cast duplex stainless steel, Behaviour od Duplex Stainless Steel Casting, Vol. 2., 2005.

[7] Smuk O.: Microstructure and Properties of Modern P/M Super Duplex Stainless Steels, Royal Institute of Technology, Sweden, 2004.

[8] Folkhard E.: Welding Metallurgy of Stainless Steels, Springer-Verlag, Wien New York, 1988.

[9] Otokumpu Stainless AB: Handbook of Stainless Steel, Avesta Research Centre, Avesta, Sweden, 2013.

[10] Charles J.: Duplex Stainless Steels, A review after DSS '07 held in Grado

[11] Rede V., Žmak I.: Analiza osnovne mikrostrukture i mikrostrukturnih promjena u dupleks čeliku, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu

[12] Ivušić V.: Dijagrami stanja i legura, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.

[13] Stainless steels, alloys and cladding grades, Industeel, Arcelor Mittal, Rev. 05/2008

[14] ASM Handbook: Volume 9: Metallography and Microstructures, ASM international 20

[15] Dugi Z., Esih I.: Tehnologija zaštite od korozije, Zagreb, Školska knjiga, 1989.

[16] Alar V., Juraga I., Stojanović I.: Korozija i zaštita premazima, Zagreb, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2014.

[17] Filetin T., Kovačiček F., Indolf J.: Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002.

[18] Jones R.H.: Stress-corrosion cracking, ASM International, Materials Park, 1992.

[19] Juraga I., Stojanović I., Šimunović V.: Zavarivanje Cr-Ni čelika, korozijska postojanost, rukovanje, Seminar, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2007.

[20] Aly O.F., Mattar Neto M.: Stress Corrosion Cracking, Developments in Corrosion Protection, Intech, 2014.

[21] Marcus P., Oudar J.: Corrosion Mechanisms in Theory and Practise, Marcel Dekker, Inc., New York, 1995.

[22] Begić Hadžipašić A., Malina J., Malina M.: Utjecaj vodika na krhkost modernih konstrukcijskih čelika dobivenih na CSP – postrojenju, Metalurški fakultet, Zagreb, 2009.

[23] Cottis R.A.: Guides to Good Practice in Corrosion Control – Stress Corrosion Cracking, The National Physical Laboratory, United Kingdom

[24] Cunat P. J.: Working with Stainless Steel, Materials and Applications Series, Vol. 2, Euro Inox, EDP Sciences, 2009.

[25] Alar V., Juraga I., Stojanović I., Šimunović V.: Mehanizmi zaštite od korozije, Autorizirana predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.

[26] Davis J. R.: Stainless Steels, ASM International, Materials Park, 1994.

[27] ASTM Standards: G 36 – 94, Standard Practice for Evaluating Stress-Corrosion-Cracking Resistance of Metals and Alloys in a Boiling Magnesium Chloride Solution, 2000.

[28] ASTM Standards: G 44 – 94, Standard Practice for Exposure of Metals and Alloys by Alternate Immersion in Neutral 3.5 % Sodium Chloride Solution, 2000.

[29] ASTM Standards: G 58 – 85, Standard Practice for Preparation of Stress-Corrosion Test Specimens for Weldments, 1994.

[30] ASTM Standards: G 123 – 96: Standard Practice for Evaluating Stress-Corrosion-Cracking of Stainless Alloys with Different Nickel Content in Boiling Acidified Sodium Chloride Solution, 1996.

[31] ASTM F2792-12a: Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies ASMT International, 2012.

[32] Pilipović A.: Polimeri: Časopis za plastiku i gumu, Vol. 33, No. 3-4, 2013.

[33] Pilipović A.: Utjecaj parametara izrade na svojstva polimernog prototipa, Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.

[34] Viderščak D.: Primjena aditivnih postupaka u automobilskoj industriji, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2018.

[35] Ding, D., Pan, Z., Cuiuri, D., Li, H.: Wire-feed additive manufacturing of metal components: technologies, developments and future interests, International Journal od Advanced Manufacturing Technology, 2015.

[36] Ilić D.: Optimizacija prijenosa metala za aditivnu proizvodnju električnim lukom i žicom, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.

[37] Ding, D., Pan, Z., Cuiuri D., Li H.: Process Planning Strategy for Wire and Arc Additive Manufacturing, University od Wollongong, 2014.

[38] Busachi A., Erkoyuncu A. J., Martina F., Ding J.: Designing a WAAM Based Manufacturing System for Defence Applications, Elsevier, 2015.

[39] Williams S.W., Martina F., Addison A.C., Ding J., Pardal G., Colegrove P.: Wire + Arc Additive Manufactoring, Materials Science and Technology, 2016.

[40] Williams S.: WAAMMat, Welding Engineering And Laser Processing Centre, Cranfield University, 2016.

[41] Martina F., Williams S.: Wire + Arc additive manufacturing vs. traditional machining from solid: a cost comparation, Welding Engineering and Laser Processing Centre, Cranfield University, 2015.

[42] Matija D.: Analiza zaostalih naprezanja pri zavarivanju nelegiranih čelika primjenom programa Visual weld, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.

[43] Pilpenko A.: Computer simulation of residual stress and distortion, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2001.

[44] Bauer B.: Zaostala naprezanja i deformacije, Postupci spajanja, Autorizirana predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb

[45] Perić M.: Numeričko modeliranje zaostalih naprezanja i pukotina u zavarenim konstrukcijama, Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.

[46] Williams S.: Residual Stress Control in the Additive Manufacture of Large Scale Metal Structures, Cranfield Univesity, Velika Britanija

[47] Kostel L.: Primjena coldArc postupka zavarivanja za aditivnu proizvodnju električnim lukom i žicom, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2019.

[48] https://www.ewm-sales.com/en , učitano 9.11.2019.

PRILOZI

I. CD-R disc