

Rupičasta korozija zavarenih spojeva nehrđajućih čelika

Grgić, Marko

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:235:281738>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-23**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Marko Grgić

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

doc. dr. sc. Vinko Šimunović, dipl. ing.

Student:

Marko Grgić

Zagreb, 2020.

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

Zahvaljujem se mentoru i obitelji.

Marko Grgić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



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

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

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Marko Grgić**

Mat. br.: 0035203925

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Rupičasta korozija zavarenih spojeva nehrđajućih čelika**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Pitting corrosion of stainless steel welded joints**

Opis zadatka:

Visokolegirani Cr-Ni korozijski postojani čelici sve se više koriste u različitim područjima. Razlog tome prvenstveno su njihova visoka svojstva korozijske otpornosti koja se temelje na spontanom nastanku pasivnog filma na površini koji je učinkovita barijera za odvijanje korozijskih procesa. Najrašireniju primjenu imaju austenitni nehrđajući čelici, a većina konstrukcija koje se od njih izrađuju su u zavarenoj izvedbi. Kao posljedica unosa topline tijekom zavarivanja, osim metalurških promjena u zoni zavarenog spoja, javljaju se i površinske promjene – nastanak toplinskih oksida koji ako se ne uklone značajno mogu narušiti korozijsku postojanost.

U teorijskom dijelu rada potrebno je obraditi vrste, svojstva i primjenu nehrđajućih čelika te njihovu zavarljivost. Detaljno obraditi njihovu korozijsku otpornost i korozijske fenomene karakteristične za zavarene spojeve na ovim čelicima. Opisati metode naknadne obrade zavarenih spojeva nehrđajućih čelika.

U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je osmisliti i provesti laboratorijska korozijska ispitivanja zavarenih spojeva nehrđajućih čelika s ciljem utvrđivanja utjecaja stanja površine na korozijsku otpornost. Analizom dobivenih rezultata izvesti zaključke.

U radu navesti korištenu literaturu te eventualnu dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

28. studenog 2019.

Datum predaje rada:

1. rok: 21. veljače 2020.

2. rok (izvanredni): 1. srpnja 2020.

3. rok: 17. rujna 2020.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 24.2. – 28.2.2020.

2. rok (izvanredni): 3.7.2020.

3. rok: 21.9. – 25.9.2020.

Zadatak zadao:

Doc. dr. sc. Vinko Šimunović

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA	V
POPIS OZNAKA	VI
SAŽETAK	VII
SUMMARY	VIII
1. KOROZIJA	1
1.1. Općenito o koroziji	1
1.2. Ekonomski značaj korozije	2
1.3. Podjela korozije	3
1.3.1. Podjela korozije prema mehanizmu procesa	3
1.3.1.1. Kemijska korozija	3
1.3.1.2. Elektrokemijska korozija	5
1.3.2. Podjela korozije prema geometriji korozijskog razaranja	7
1.3.2.1. Opća korozija	7
1.3.2.2. Galvanska korozija	8
1.3.2.3. Korozija u procjepu	10
1.3.2.4. Interkristalna korozija	12
1.3.2.5. Napetosna korozija	13
1.3.2.6. Erozijska korozija	15
2. RUPČASTA KOROZIJA	16
2.2. Osnovni princip rupčaste korozije	17
2.3. Pasivni film na površini nehrđajućeg čelika	19
2.4. Utjecajni čimbenici na rupčastu koroziju	21
2.4.1. Parametri ovisni o materijalu	21
2.4.2. Parametri ovisni o elektrolitu	21
2.5. Kemijske reakcije kod rupčaste korozije	22
2.6. Otpornosti na koroziju – PREN	23

2.7. Korozijski potencijal rupičaste korozije i pH vrijednost	24
3. ZAVARIVANJE.....	25
3.1. Općenito o zavarivanju	25
3.2. Vrste i zavarljivosti nehrđajućih čelika.....	26
3.2.1. Martenzitni nehrđajući čelici.....	26
3.2.2. Austenitni nehrđajući čelici.....	27
3.2.3. Feritni nehrđajući čelici.....	28
3.2.4. Duplex nehrđajući čelici.....	29
3.3. Postupci zavarivanja	30
3.3.1. TIG postupak zavarivanja	30
3.3.2. REL postupak zavarivanje.....	32
3.3.3. MIG/MAG postupak zavarivanja	33
3.4. Obrada metala nakon zavarivanja.....	34
3.4.1. Mehaničke metode naknadne obrade zavara	35
3.4.2. Kemijske metode naknadne obrade zavara	36
3.4.3. Elektrokemijske metode naknadne obrade zavara.....	37
4. EKSPERIMENTALNI DIO.....	38
4.1. Uvod u eksperimentalni dio	38
4.2. Općenito o normi ASTM G 48.....	39
4.3. Ispitivanje kemijskog sastava uzoraka.....	40
4.5. Naknadna obrada zavara kemijskom metodom.....	44
4.6. Ispitivanje pasivnosti površinskog oksidnog filma.....	46
4.7. Ispitivanje otpornosti na rupičastu koroziju	47
4.8. Stereomikroskopsko ispitivanje.....	50
4.9. Analiza rezultata	55
ZAKLJUČAK	56
LITERATURA.....	58
PRILOZI	60

POPIS SLIKA

Slika 1. <i>Primjeri ekonomske štete uzrokovane korozijom – brodolom tankera Prestige i urušavanje mosta u Genovi</i>	2
Slika 2. <i>Primjeri kemijske korozije</i>	3
Slika 3. <i>Shematski prikaz elektrokemijske korozije u kiseloj otopini</i>	5
Slika 4. <i>Shematski prikaz opće korozije</i>	7
Slika 5. <i>Shematski prikaz galvanske korozije</i>	8
Slika 6. <i>Primjer galvanske korozije</i>	9
Slika 7. <i>Shematski prikazi korozije u procjepu</i>	10
Slika 8. <i>Primjer korozije u procjepu</i>	11
Slika 9. <i>Shematski prikaz interkristalne korozije</i>	12
Slika 10. <i>Shematski prikaz nastanka napetosne korozije</i>	14
Slika 11. <i>Shematski prikaz rupičaste korozije</i>	16
Slika 12. <i>Shematski prikaz propagacije pita</i>	17
Slika 13. <i>Utjecaj pobojanosti površine na pojavu pita nakon 24h ispitivanja u $FeCl_3$</i>	18
Slika 14. <i>Shematski prikaz nastanka pasivnog filma</i>	19
Slika 15. <i>Shematski prikaz mehanizma samoobnavljanja (repasivacije) pasivnog filma</i>	20
Slika 16. <i>Kemijske reakcije kod rupičaste korozije</i>	22
Slika 17. <i>Shematski prikaz zavarenog spoja</i>	25
Slika 18. <i>Schäfflerov dijagram struktura nehrđajućih čelika ovisno o udjelima Cr i Ni</i>	26
Slika 19. <i>Shematski prikaz TiG zavarivanja</i>	30
Slika 20. <i>Shematski prikaz REL postupka zavarivanja</i>	32
Slika 21. <i>Izgled uređaja za MIG/MAG zavarivanje</i>	33
Slika 22. <i>Ispitivanje kemijskog sastava uređajem Portable X-Ray fluorescence</i>	40
Slika 23. <i>Unos topline ispitnih uzoraka TiG postupkom zavarivanja – formiranje zona toplinskih oksida</i>	42
Slika 24. <i>Naknadna obrada zavara kemijskom metodom nagrivanja</i>	44
Slika 25. <i>Ispitivanje pasivnosti površine ispitnih uzoraka uređajem Nitty Gritty</i>	46

Slika 26. Korozijsko ispitivanje ispitnih uzoraka u otopini $FeCl_3$	47
Slika 27. Uzorak čelika AISI 304L (EN 1.4301) nakon korozijskog ispitivanja	48
Slika 28. Uzorak čelika AISI 321 (EN 1.4541) nakon korozijskog ispitivanja	48
Slika 29. Uzorak čelika AISI 316L (EN 1.4432) nakon korozijskog ispitivanja	49
Slika 30. Uzorak čelika AISI 316Ti (EN 1.4571) nakon korozijskog ispitivanja	49
Slika 31. Uzorak čelika AISI 904L (EN 1.4539) nakon korozijskog ispitivanja	49
Slika 32. Stereomikroskopska analiza ispitnih uzoraka	50

POPIS TABLICA

Tablica 1. <i>PREN broj važnijih strukturno različitih vrsta čelika</i>	23
Tablica 2. <i>Kemijski sastav ispitnih uzoraka i PREN vrijednost</i>	41
Tablica 3. <i>Parametri zavarivanja ispitnih uzoraka</i>	43
Tablica 4. <i>Ispitni uzorci nakon naknadne obrade nagrizzanjem</i>	45
Tablica 5. <i>Rezultati ispitivanja pasivnosti površine</i>	46
Tablica 6. <i>Toplinski oksidi nastali TIG postupkom zavarivanja</i> <i>– prije korozijskog ispitivanja</i>	51
Tablica 7. <i>Kemijski obrađena područja toplinskih oksida – prije korozijskog ispitivanja</i>	52
Tablica 8. <i>Neobrađena područja uzoraka nakon korozijskog ispitivanja</i>	53
Tablica 9. <i>Obrađena područja uzoraka nakon korozijskog ispitivanja</i>	54
Tablica 10. <i>Usporedba utjecajnih čimbenika na postojanost protiv rupičaste korozije</i>	55

POPIS OZNAKA

<u>Oznaka:</u>	<u>Jedinica:</u>	<u>Opis:</u>
pH	/	mjera kiselosti, odnosno lužnatosti vodene otopine
t	s	vrijeme
I	A	jakost električne struje
b	mm	debljina ispitnog uzorka
HRC	/	tvrdća po Rocwellu
R _{p0,2}	N/mm ²	granica razvlačenja

SAŽETAK

Visokolegirani korozijski postojani Cr-Ni čelici nalaze svoju sve širu primjenu u brojnim industrijskim područjima, arhitekturi i građevinarstvu, medicini i dr., a jedno od značajnijih područja njihove primjene je i izrada različitih zavarenih konstrukcija izloženih morskom okolišu npr. u brodogradnji, off shore tehnici i sl..

Iako se ovi materijali zavaruju bez značajnijih poteškoća ukoliko se uvažavaju njihove specifičnosti poput npr. izražene sklonosti deformacijama, kao posljedica unosa topline tijekom zavarivanja može doći do znatnog smanjenja svojstava korozijske otpornosti što u okolišu kakav je more i morska atmosfera može dovesti do intenzivnih lokalnih korozijskih oštećenja u područjima zavarenih spojeva – zonama strukturnih i površinskih nehomogenosti.

U radu su prikazana osnovna svojstva pojedinih skupina Cr-Ni čelika, posebnosti kada je u pitanju njihovo zavarivanje te su dani primjeri korozijskih oštećenja u područjima zavarenih spojeva uz prikaz mogućnosti njihovog izbjegavanja. Detaljnije je obrađena rupičasta korozija te je provedeno eksperimentalno ispitivanje prema normi ATM G 48 s ciljem utvrđivanja korozijske otpornosti različitih vrsta austenitnih nehrđajućih čelika i utjecaja toplinskih oksida i naknadne kemijske obrade zavara.

Ključne riječi: rupičasta korozija, zavarivanje, nehrđajući čelik

SUMMARY

Cr - Ni alloyed stainless steels are very corrosion resistant and are regularly used in industry, architecture, civil engineering, medicine, but are also among the most used metals for welded joint structures which are used in maritime conditions, such as salty water.

Although stainless steel can be welded without any problem, we have to consider that the heat input by welding can change the steel properties and reduce the corrosion resistance, which can be very harmful in aggressive conditions, such as salty sea water. These can lead to serious corrosion of welded joints which are the least resistant because of inhomogeneities in microstructure and on the surface.

The basic properties of groups of Cr-Ni steels are presented in work, especially when it comes to their welding, and examples of corrosion damage in the welded joints are given, with the possibilities of avoiding them. Pitting corrosion was treated in more detail and experimental testing was performed according to ASTM G 48 standard in order to test corrosion resistance of different types of austenitic steel and the effect of heat tints oxides and chemical post weld treatment were investigated.

Key words: pitting corrosion, welding, stainless steel

1. KOROZIJA

1.1. Općenito o koroziji

Korozija se definira kao nepoželjno trošenje konstrukcijskih materijala uslijed kemijskog, fizikalnog i biološkog djelovanja okoliša [1].

Koroziju nemetalnih materijala teško je samostalno proučavati jer je taj proces redovito vrlo usko povezan s drugim razornim pojavama kao što su degradacija ili razgradnja nemetala. Iz tog razloga, ako se govori o koroziji, a ne spominje posebno materijal, misli se na koroziju metala [1].

Razlog zbog kojeg dolazi do korozije leži u činjenici da se metali nastoje vratiti u spojeve u kojima se nalaze u prirodi. Metali kakve mi poznajemo prošli su kroz razne metalurške procese da bi ih doveli do nama upotrebljivog stanja. Početna sirovina za dobivanje metala su rude i minerali gdje nalazimo metale u raznim spojevima, npr. oksidima. Kod metalurških procesa u kojima dobivamo metale dolazi do unosa energije, dakle metalno stanje je energetski viša razina. Uspostavljanje ravnoteže osnovna je težnja svega u prirodi, pa tako i metali nastoje prijeći u stanje niže energije, a to je njihovo osnovno stanje u oksidima i drugim spojevima kakve nalazimo u metalnim sirovinama. Ta težnja k uspostavljanju energetske ravnoteže pokretač je svake korozije i to je proces koji se događa spontano i prirodno [1].

Brzina oštećivanja metala razmjerna je pokretačkoj sili. Njezinu se djelovanju opiru fizikalni i kemijski otpori kojima je brzina oštećivanja obrnuto razmjerna. Veličine pokretačke sile i otpora ovise o raznim unutarnjim i vanjskim čimbenicima [1].

Pod unutarnje čimbenike ubrajamo: sastav materijala, prostorni raspored, struktura kristalne rešetke itd. Pod vanjske čimbenike ubrajamo prisutnost vlage i sastav okolnog medija, tlak, temperature, mehanička opterećenja, erozija, abrazija, tok galvanskih struja, djelovanje mikroorganizama itd. Vanjske čimbenike bismo također mogli podijeliti na fizikalne, kemijske, biološke te električne [1].

1.2. Ekonomski značaj korozije

Korozija smanjuje masu metala i njegovu uporabnu vrijednost u obliku sirovine, poluproizvoda ili proizvoda. Skraćuje vijek trajanja proizvoda, poskupljuje održavanje, uzrokuje zastoje u radu, snižava kvalitetu proizvoda itd. Zbog korozije u konačnici može puno veća količina materijala postati neupotrebljiva, ukoliko je korodirani dio vitalni dio nekog konstrukcijskog sklopa [1].

Budući da su svi metali u određenim okolnostima i uvjetima podložni koroziji, u privredi nastaju značajni gubitci koje je teško realno odrediti, slika 1. Najčešći su načini procjene koji uglavnom uzimaju u obzir izravne gubitke, tj. troškove popravka i zamjene korodiranog dijela, nanošenje prevlaka i provođenja drugih zaštitnih mjera te troškove primjene skupljih i korozijski postojanijih materijala od ugljičnog čelika. Međutim, neizravno gubitci mogu biti neusporedivo veći jer korozija može biti uzrok nesreća, zastoja u proizvodnji, gubitak proizvoda, smanjenja efikasnosti, onečišćenja okoliša itd [1].

Prema istraživanju u Velikoj Britaniji iz 1971. godine, gubitci uzrokovani korozijom procijenjeni su na 3.5% BDP-a, što je tada iznosilo 1.365 milijardi britanskih funti. Slična istraživanja provele su i druge države: primjerice SAD je 1998 gubitke zbog korozije procijenio na 3.1% BDP-a što je iznosilo nevjerovatnih 275.7 milijardi američkih dolara [1].



Slika 1. *Primjeri šteta uzrokovanih korozijom – brodolom tankera Prestige i urušavanje mosta u Genovi [2,3]*

1.3. Podjela korozije

1.3.1. Podjela korozije prema mehanizmu procesa

1.3.1.1. Kemijska korozija

Kemijska korozija, čiji su primjeri prikazani na slici, nastaje djelovanjem agresivnog kemijskog djelovanja na površinu materijala, a zbiva se isključivo u neelektrolitima, tj. u materijalima koji ne provode električnu struju, slika 2. Kod kemijske korozije dolazi do reakcija atoma metala iz kristalne rešetke s molekulama nekog elementa ili spoja čiji su konačni produkti spojevi metala s nemetalima – najčešće oksidi i sulfidi [1].

Medij koji u praksi najčešće izazivaju kemijsku koroziju su vrući plinovi koji nastaju pri obradi metala na visokim temperaturama te razne organske tekućine, no isključivo ako su bezvodne jer u suprotnom dolazi do elektrokemijske korozije [1].

Kod kemijske korozije važno je definirati pojam kemijski afinitet – sklonost dvaju ili više elemenata ili spojeva da međusobno kemijske reagiraju. Kemijski afinitet ovisi o temperaturi, vrsti tvari, koncentraciji tvari te agresivnosti okolnog medija [1].



Slika 2. Primjeri kemijske korozije [4]

Tok i intenzitet kemijske korozije ovisi o [1]:

- metalu koji korodira (struktura, sastav)
- fizikalnim uvjetima (temperatura, hrapavost površine, naprezanja, dinamika okoline)
- agresivnosti okolnog medija (sastav, koncentracija)
- korozijskim produktima (fizikalna i kemijska svojstva korozijskih produkata).

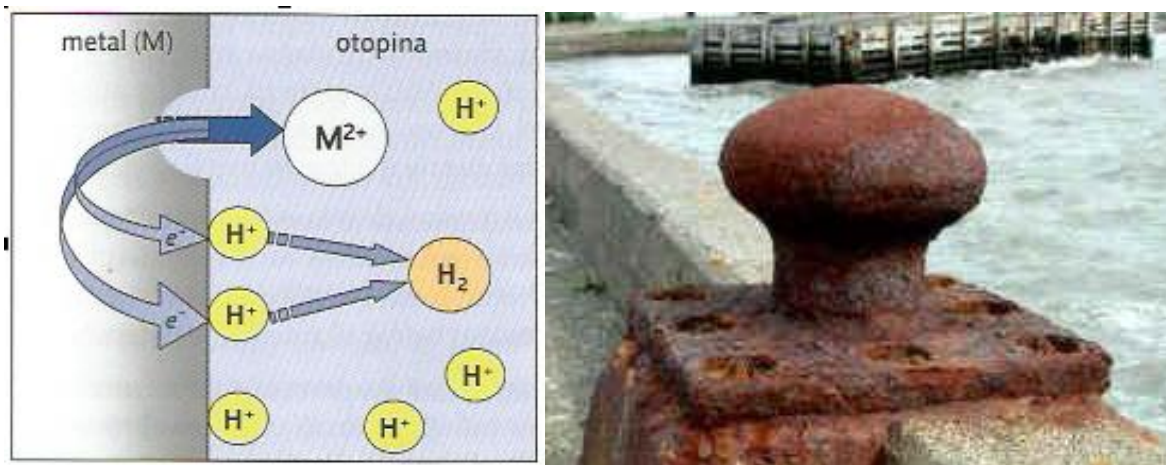
Oksidi su stabilniji od većine metala, a metal koji korodira nastoji prijeći u stanje niže energetske razine. Smanjenjem energetske razine usporava se korozijsko djelovanje metala. Iz tog razloga naprezanja u metalu ubrzavaju kemijsku koroziju u početnoj fazi zbog više energetske razine površine i zbog nepovoljna utjecaja na kvalitetu primarnog sloja korozijskih produkata, dok legirajući elementi koji lako oksidiraju osjetno usporavaju korozijski proces u oksidacijskoj sredini. Smanjenjem temperature snižava se i energetska razina metala te dolazi do usporavanja toka korozije [1].

Glatke metalne površine manje korodiraju od hrapavih kod kojih je stvarna površina izložena korozijskom djelovanju osjetno veća od one kod glatkih površina, pa je samim time i korozijski proces ubrzana. Također, razna onečišćenja i uključine ometaju nastajanje zaštitnog sloja što pogoduje ubrzanju korozijskih reakcija [1].

1.3.1.2. Elektrokemijska korozija

Pod elektrokemijskom korozijom podrazumijeva se spontano razaranje metala i legura uslijed odvijanja kemijskih reakcija u električki vodljivim sredinama, tzv. elektrolitima kao što su: prirodna i tehnička voda, vodene otopine kiselina, lužina, soli i drugih tvari, vlažno tlo i vlažna atmosfera. Pokretač elektrokemijske korozije također je afinitet, no ovaj afinitet karakterizira električni napon, tzv. razlika potencijala između dva metala, dva mjesta na površini metala ili između metala i elektrolita [1].

Tijekom odvijanja elektrokemijske korozije dolazi do dvije različite kemijske reakcije koje su prikazane na slici 3: oksidacije i redukcije. Sumarni redoks tih dvaju reakcija ne sadrži električne naboje, što znači da su svi elektroni oslobođeni oksidacijom vezani u neki drugi spoj prilikom redukcije. Spomenute reakcije moraju se događati istovremeno, jer u suprotnom reakcije postaju povratne, tj. reverzibilne te dolazi do uspostavljanja ravnoteže. Istodobnim odvijanjem oksidacije i redukcije uspostavlja se korozijski potencijal te je u konačnici brzina anodne reakcije jednaka brzini katodne reakcije [1].



Slika 3. Shematski prikaz elektrokemijske korozije, i primjer opće korozije [1,5]

Uvjeti za odvijanje elektrokemijske korozije su nehomogenosti na granici metala i elektrolita, a to mogu biti nehomogenosti metala (uključci na površini metala, heterogenost legure, granice kristalnih zrna, anizotropija kristalnih zrna, unutrašnja naprezanja...), nehomogenosti elektrolita (različite koncentracije iona u pojedinim dijelovima elektrolita, nejednake koncentracije neutralnih soli u elektrolitu, različite pH vrijednosti u elektrolitu, različita koncentracije otopljenog kisika u elektrolitu...) te nejednakost fizikalnih uvjeta na granici faza (utjecaj vanjskog izvora struje, razlika u temperaturi, osvjetljenosti...) [1].

Na anodi, elektronegativnijem članku, odvija se anodni proces – oksidacija, prilikom kojeg se ionizira metal ili legura i time otpušta elektron ili više njih. Istovremeno se na katodi, elektropozitivnijem članku, odvija katodni proces – redukcija kod kojeg se troše elektroni [1].

Spomenuti elektroni na katodi najčešće reagiraju s elementima iz otopine, pa su tako najčešće reakcije vodikova i kisikova redukcija:

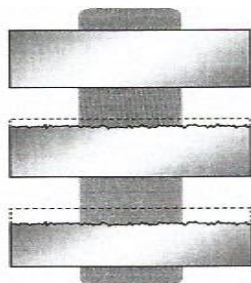
Vodikova redukcija osnovni je katodni proces pri koroziji metala u kiselim otopinama bez jakog oksidacijskog djelovanja. Elektroni s anode lokalno polariziraju katodu koja reducira otpuštene elektrone. Spomenuti elektroni svojim dolaskom na katodu privlače i pozitivno nabijene vodikove ione, koji potom preuzimaju elektrone na katodi i vežu se u molekule vodika te potom izlaze iz otopine u obliku mjehurića. U neutralnim, nedovoljno kiselim ili nedovoljno lužnatim otopinama ne može doći do vodikove redukcije zbog preniske koncentracije vodikovih iona [1].

Kisikova redukcija se najčešće odvija u elektrolitima koji se nalaze u kontaktu s atmosferom pa u većoj ili manjoj mjeri sadrže otopljeni kisik. U neutralnim, nedovoljno kiselim i lužnatim otopinama kisik zbog nedovoljne koncentracije vodika preuzima ulogu reduktora te u reakciji s molekulama vode i elektronima tvori hidroksidne ione [1].

1.3.2. Podjela korozije prema geometriji korozijskog razaranja

1.3.2.1. Opća korozija

Opća korozija, koja je prikazana na slici 4, je najčešći i najrašireniji oblik korozije koji zahvaća cijelu površinu metala podjednako, a to objašnjavamo istovremenim katodnim i anodnim reakcijama po cijeloj površini metala. Izražava se u mm/god, kao prosječna dubina godišnjeg prodiranja korozije u metal te se brzina opće korozije prihvaća kao mjerodavna za odabir materijala prilikom projektiranja konstrukcije uz uvjet ravnomjerne brzine korozije, što ovisi o vrsti i svojstvima materijala i okolina koja ga okružuje [1,6].



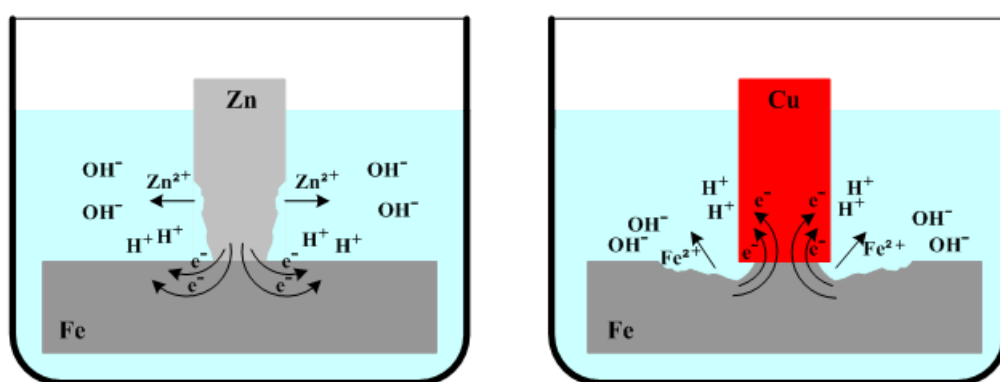
Slika 4. Shematski prikaz opće korozije [6]

Ravnomjerna opća korozija najmanje je opasna, jer se proces može lako pratiti i predvidjeti kada treba određeni dio popraviti ili zamijeniti novim, najčešće se pojavljuje kod nepasivirajućih metala. Neravnomjerna opća korozija je opasniji oblik, kod koje nalazimo različite dubine prodiranja korozije na različitim mjestima na površini metala. Iz tog se razloga ne može odrediti postojanost konstrukcije pomoću prosječne dubine prodiranja korozije, što je posebno važno kod primjerice cjevovoda ili spremnika gdje neravnomjerno korozijsko razaranje može dovesti do popuštanja ili istjecanja [1,6].

Kod odabira konstrukcijskog materijala potrebno je poznavati korozijsko ponašanje materijala, a pravilnim odabirom materijala osigurava se izdržljivost konstrukcije. Materijal se smatra upotrebljivim ako korodira sporije od 0,1 mm/god, inače je potrebno provesti neke od metoda zaštite od opće korozije: legiranje bakrom, izbor korozijski postojanog čelika, prevlačenje organskim prevlakama, dodavanje inhibitora, galvansko prevlačenje itd. U vodenom okruženju, opća korozija napada nehrđajući čelik u neoksidirajućim kiselinama.

1.3.2.2. Galvanska korozija

Galvanska korozija nastaje pri spajanju dvaju ili više materijala različitog potencijala u elektrolitu, pri čemu dolazi do korozije onog materijala, koji ima niži električni potencijal. Spajanjem dvaju metala različitih elektrodnih potencijala u elektrolitu dolazi do formiranja galvanskog članka, u kojem je elektronegativniji metal anoda, a elektropozitivniji katoda. Zbog razlika potencijala dolazi do toka električne struje od anode prema katodi te do oksidacije anode [1]. Shema galvanske korozije prikazana je slikom 5, a primjer je dan slikom 6.



Slika 5. Shematski prikaz galvanske korozije [7]

Galvanski niz je raspored metala ili legura prema njihovom elektrodnom potencijalu izmjenom u specifičnom mediju u odnosu prema određenoj referentnoj elektrodi. Metal nižeg elektrodnog potencijala gubi materijal te kažemo da korodira. Galvanski niz upućuje na mogućnost i tendenciju za galvansku koroziju, no ne govori koliko će se brzo korozija odvijati. Zapravo se svaki metal može ponašati i kao anoda i kao katoda, ovisno o elektrodnom potencijalu metala u galvanskom nizu, u odnosu na elektrodni potencijal drugog metala s kojim se uparuje [1,8].

Galvanski niz najčešće prikazujemo za slučaj morske vode. Pri izboru materijala treba obratiti pozornost na još neke čimbenike: promjene temperature ili sastava elektrolita mogu razlikovati značajne promjene unutar galvanskog niza [1].

Neke materijale u galvanskom nizu možemo pronaći dva puta, u pasivnom te u aktivnom stanju. Razlog leži u tome da su ti materijali skloni stvaranju površinskih filmova, posebice u oksidacijskoj okolini. Taj površinski film između materijala i elektrolita podiže elektrodni potencijal, tj. oplemenjuje materijal i u takvom ga stanju smatram pasivnim [8].

Ne samo razlika elektrodnog potencijala pokretač galvanske korozije, na njezinu pojavu i intenzitet utjecaj imaju i neki drugi čimbenici kao što su: odnos površina katode i anode, temperatura, protok fluida, sastav i vodljivost elektrolita itd. [8].

U pravilu bi najveću površinu trebao imati neplemenitiji metal u kontaktu jer se tako smanjuje gustoća korozijske struje. Posebnu opasnost mogu predstavljati vijci i zavari ako djeluju kao anoda na ostatak konstrukcije [8].

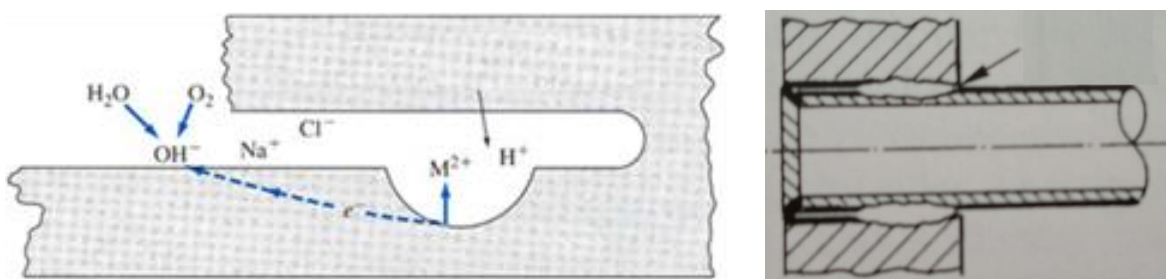


Slika 6. *Primjer galvanske korozije* [9]

1.3.2.3. Korozijska u procjepu

Konstruktivna rješenja koja imaju za posljedicu nastanak procjeka između pojedinih dijelova konstrukcije izrađene od nehrđajućih čelika mogu dovesti do pojave iniciranja korozijskih procesa isključivo u tom području uslijed nastanka lokalnih članaka diferencijalne aeracije kao i nagomilavanja agresivnih čimbenika iz medija unutar procjeka. Kod nehrđajućih čelika brojni međusobno povezani čimbenici (metalurški, geometrijski) kao i značajke medija utječu na iniciranje i propagiranje korozije u procjepu. Prilikom korozije, otpušteni metalni ioni (prvenstveno kroma) dovode unutar procjeka do povećanja kiselosti uslijed niza reakcija hidrolize koje dovode do migracije i nagomilavanja kloridnih iona u mediju unutar procjeka [10].

Kako je za nastanak, održavanje i obnavljanje pasivnog filma koji štiti nehrđajući čelik od korozije nužno neometano prisustvo kisika, svaka nehomogenost (procjep nastao konstrukcijskim rješenjem, pregrubo obrađena površina koja ima za posljedicu nastanak riseva, neuklonjene metalne kapljice nastale zavarivanjem, organska onečišćenja i sl.) mogu dovesti do lokalne depasivacije nehrđajućeg čelika unutar tako stvorenih procjeka te, dodatno, uslijed nepovoljnog omjera anodnih (unutar procjeka) i katodnih ploština (ostatak konstrukcije – izvan procjeka) do vrlo velikih brzina razaranja. Pojedini autori ovaj vid korozije nazivaju i ekstremnom formom pitinga [10]. Korozijska u procjepu je shematski prikazana slikom 7, a primjer korozije u procjepu može se vidjeti na slici 8.



Slika 7. Shematski prikazi korozije u procjepu [11,12]

Slično kao i kad je u pitanju rupičasta korozija, čelici s većim udjelima kroma i molibdena značajno su otporniji na pojavu korozije u procjepu. Pojava ovog oblika korozije osobito je povezana s oblikovanjem konstrukcije kao i tehnologijom izrade. Smanjenje sklonosti korozije u procjepu postiže se izbjegavanje uskih procjepa pri konstruiranju, izbjegavanje naslaga, katodnom zaštitom, izbjegavanjem stagnacije medija te osiguravanjem drenaže. Sa stajališta korozijske postojanosti, zavarenih spojeva potrebno je dati prednost kontinuiranim i pravilno protaljenim sučeljenim zavarenim spojevima nad isprekidanim i preklopnim spojevima [1,10].



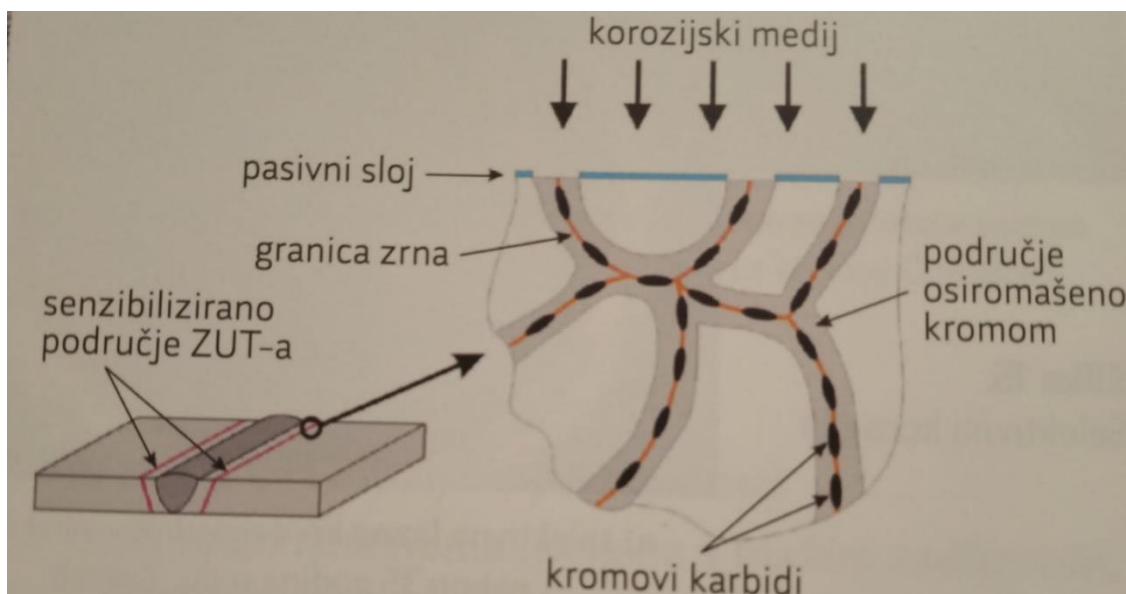
Slika 8. *Primjer korozije u procjepu* [13]

1.3.2.4. Interkristalna korozija

Kod interkristalne korozije riječ je o selektivnom korozivnom napadu duž granice kristalnih zrna metala gdje korozivni medij razara metalne veze. Smatra se izrazito opasnom vrstom korozije jer napreduje nevidljivo duž granice kristalnih zrna, izrazito snižava žilavost i čvrstoću metala te može u konačnici uzrokovati raspad čitavog komada materijala [12].

Interkristalna korozija, slika 9, se pojavljuje u određenim uvjetima. Prvo je potrebno postići senzibilizaciju austenita, što se događa pri temperaturama od 500°C do 850°C. Zbog difuzijskih procesa do kojih dolazi pri visokim temperaturama, velike sklonosti ugljika prema kromovim karbidima i preniske brzine hlađenja, dolazi do izlučivanja karbida na granicama zrna. Iz tog razloga područja uz granicu zrna imaju sniženi udio kroma te ne zadovoljavaju uvjet korozijske postojanosti. Također je nužno zatvaranje galvanskog članka gdje karbidi preuzimaju ulogu katode, a dio materijala siromašan kromom djeluje kao anoda [1,12].

Postoji nekoliko načina kako bi se smanjila opasnost od interkristalne korozije: žarenjem se karbidi ponovno otapaju u austenitu, dodavanjem jačih karbidotvoraca kao legirnih elemenata (npr. Ti, Nb, Ta) dolazi do stabilizacije. Odabirom čelika s niskim udjelom ugljika ispod 0,03% onemogućuje se izlučivanje karbida a samim time se sprječava interkristalna korozija [1,12].



Slika 9. Shematski prikaz interkristalne korozije [1]

1.3.2.5. Napetosna korozija

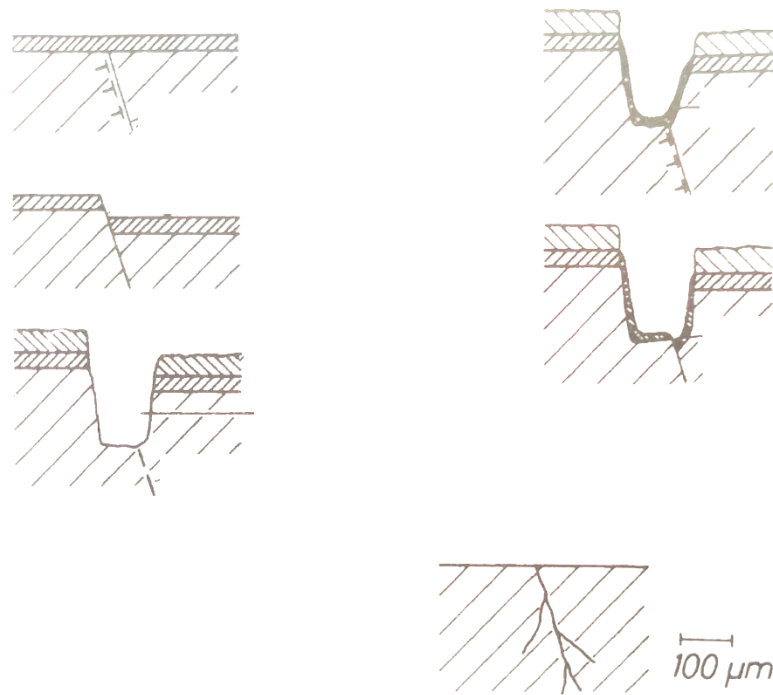
Napetosna korozija je izrazito opasna vrsta korozija jer može napredovati bez vidljivih naznaka, a uzrokuje ju vlačno naprezanje metala pod utjecajem agresivnog okolnog medija. Vlačna naprezanja uglavnom su posljedice zaostalih naprezanja uslijed zavarivanja ili hladnog deformiranja, no mogu biti i nametnuta naprezanja u pogonu. Napetosna korozija širi se interkristalno i transkristalno, a napreduje okomito na smjer vlačnog naprezanja [12].

Za nastanak napetosne korozije moraju biti ispunjeni određeni uvjeti [12]:

- materijal mora biti sklon napetosnoj koroziji (legure)
- agresivni okolni medij
- naprezanje
- temperatura oko 50°C ili više.

Napetosna korozija nehrđajućih čelika, slika 10, najčešće se pojavljuje u elektrolitima koji sadržavaju Cl^- , OH^- , tj. u kiselijim otopinama. H_2S elektrolitne otopine također iznimno pogoduje napetosnoj koroziji. Jedan od čimbenika na koji treba obratiti pozornost je i temperatura, naime napetosna korozija nastupa tek na temperaturama višim od otprilike 50°C. Transkristalni lom nastupa najčešće pri temperaturama većim od 80°C, dok je pri nižim temperaturama češći slučaj interkristalnog loma [1,12].

Pri primjeni ugljičnih i niskolegiranih čelika posebno je opasna sulfidna napetosna korozija koja nastupa ako je vlačno napregnuta konstrukcija u dodiru sa sumporovodikom (H_2S). Reakcijom željeza i sumporovodika stvara se atomarni vodik koji difundira u kristalnu rešetku, uzrokuje izvijanje i napetost rešetke što dovodi do pojave mikropukotina. Čelici su osjetljiviji na sulfidnu napetosnu koroziju što im je viša čvrstoća. Prihvatljivima se drže vrijednosti granice razvlačenja $R_{p0,2} > 660 \text{ N/mm}^2$, odnosno tvrdoće $HRC < 22$. Austenitni Cr-Ni čelici pokazuju dobru otpornost na [1]. Slikom 10 shematski je prikazan nastanak pukotine kod napetosne korozije.



Slika 10. Shematski prikaz nastanka napetosne korozije [12]

Napetosna korozija je problematična za predviđanje jer su korozijski procesi teško uočljivi, a rezultiraju velikim gubitkom čvrstoće te duktilnih svojstva materijala, poslije i lomom konstrukcije, a sve to uz mali gubitak mase materijala. Oštećenja koja nastaju zbog te vrste korozije su neočekivana i nerijetko uzrokuju visoke troškove. Navedeni razlozi uvelike otežavaju izbor materijala postojanog na napetosnu koroziju [1,12].

1.3.2.6. Erozijska korozija

Erozijska korozija nastaje zajedničkim istodobnim djelovanjem kemijskog oštećivanja (korozije) i fizikalnog oštećivanja materijala (erozija). Erozija je mehanički potpomognuti proces trošenja materijala, a definira se kao progresivan gubitak materijala s površine konstrukcije zbog mehaničkog međudjelovanja površine i okolnog medija. Djelovanjem u agresivnom korozivnom mediju pojavljuje se erozijska korozija što se često događa u sustavima za prijenos tekućina. Oštećenja tada vrlo brzo nastaju čak i kad je korozivnost medija vrlo mala [1].

Erozijom se skidaju zaštitni slojevi s površine materijala u obliku otopljenih iona ili dimenzijski stabilnih korozijskih produkata i onemogućuje njihovo zaštitno djelovanje; pri tome dolazi do izlaganja površine materijala korozivnu djelovanju medija. Istodobno, korozijom se povećava hrapavost površine metala i tvrdi kompaktni metal obično pretvara u mekši rahli korozijski produkt, što dodatno ubrzava eroziju [1].

Metali koji stvaraju relativno debele slojeve zaštitnih korozijskih produkata (poput nelegiranih čelika) podložniji su erozijskoj koroziji od konvencionalnih pasivnih metala (poput nehrđajućeg čelika i titana) jer je sloj oksida nehrđajućih metala tanji i mnogo bolje prijanja na površinu. Meki metali poput bakra i aluminijske i njihovih legura jako su podložni eroziji [1].

Neke od metoda sprječavanja erozijske korozije [1]:

- primjena materijala veće korozijske i erozijske postojanosti
- zaštita konstrukcijsko tehnološkim rješenjima (koljena s blažim radijusom, povećanje promjera cijevi poradi smanjenja brzine fluida)
- zaštita promjenom okolnosti (smanjenje agresivnosti medija, primjena inhibitora korozije, katodna zaštita)
- zaštita nanošenjem prevlaka.

2. RUPIČASTA KOROZIJA

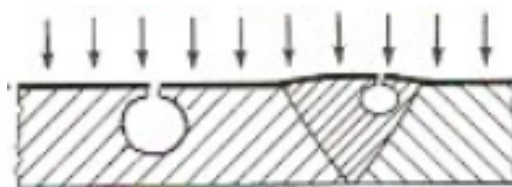
2.1. Općenito o rupičastoj koroziji

Mehanizam djelovanja rupičaste korozije suprotan je onome od opće korozije kod koje se ravnomjerno razara cijela površina metala. Riječ je o lokalnom obliku korozije koji napada samo neke dijelove izložene površine metala. Rupičasta korozija je usko lokalizirana korozija približno kružnog oblika, kod koje je nakon određenog vremenskog perioda dubina prodiranja u dubinu znatno veća od površine rupičaste korozije na površini metala [1,6].

Rupičasta korozija, slika 11, pojavljuje se na određenim mjestima površine metala koja su na neki način oslabljena i time pogodna za nastanak pita, tj. rupice. Kisele otopine halogenih elemenata kao što su npr. kloridne koje najčešće uzrokuju nastanak rupičaste korozije. Kisele otopine lokalno na mjestima površine metala gdje je oslabljen pasivni film uništavaju metalni materijal na način da korozija znatno više prodire u širinu nego dubinu [6,12].

Slabe točke koje iniciraju rupičastu koroziju mogu biti [1]:

- lokalna kemijska ili fizikalna oštećenja pasivnog filma na površini metala
- nehomogenosti u strukturi metala
- lokalno djelovanje mikroorganizama.

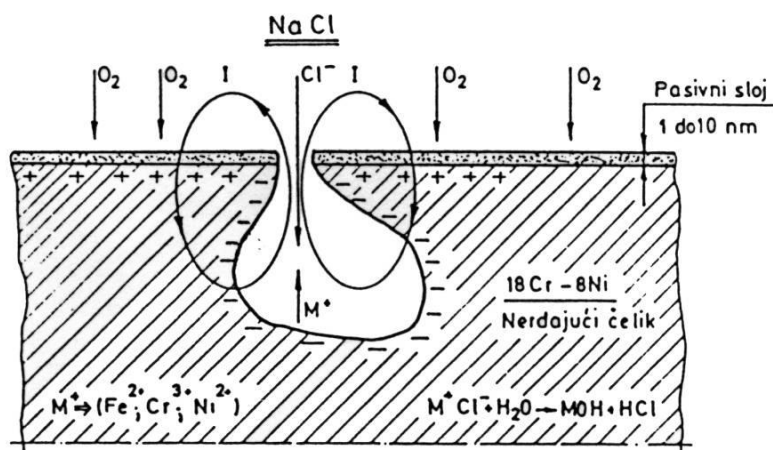


Slika 11. Shematski prikaz rupičaste korozije [12]

2.2. Osnovni princip rupičaste korozije

Fluoridi, kloridi, bromidi i jodidi čine skupinu halogenih elemenata čijim otapanjem u vodi nastaju izrazito jake kisele otopine koje, pod iznimkom fluora, izrazito pogoduju nastanku i napretku rupičaste korozije kod nehrđajućih čelika [6,12].

Jednom kada agresivni okolni medij probije pasivni film na nekom od oslabljenih mjesta na površini metala, obično se spontano događa repasivacija. Ukoliko je medij preagresivan, kao npr. otopine halogenih elemenata, ne može se uspostaviti brza repasivacija zbog male prisutnosti kisika unutar nastale rupice te na tom mjestu dolazi do nakupljanja halogenih aniona. Metal koji nije zaštićen pasivnim filmom oksidira te se razlaže na katione koji se otapaju u otopini, pa se rupica postupno povećava. Na slici 12 može se vidjeti shematski prikaz propagacije pita [6,12].

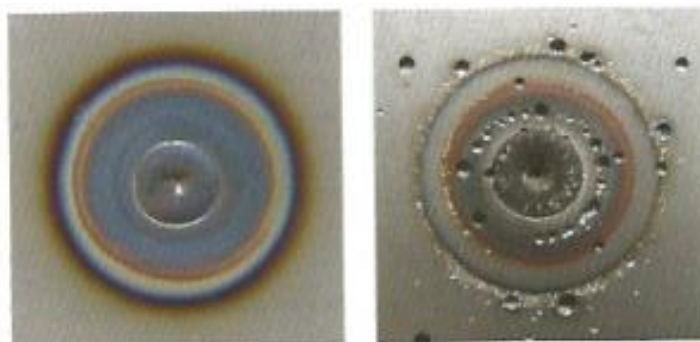


Slika 12. Shematski prikaz propagacije pita [1]

Rupičasta korozija najčešće nastaje na nehrđajućim čelicima kao posljedica zavarivanja. Naime, poradi unosa topline, na površini materijala dolazi do pobojanosti uza zavareni spoj, koja u agresivnoj sredini pogoduje nastajanju korozije. Nakon zavarivanja metala na njegovoj površini nalazimo novonastali film čiji se kemijski sastav zapravo razlikuje od sastava uobičajenog pasivnog filma. Novonastali film sastavljen je od tzv. toplinskih oksida koji imaju osjetno slabiju korozijsku postojanost [1].

Dodatni problem predstavlja i to što se neposredno ispod područja pobojanosti nalazi dio metala čiji je udio kroma snižen, što također utječe na slabiju korozijsku postojanost. Zbog nižeg udjela kroma u nehrđajućem čeliku, unutar nastale rupice dolazi do lakog otapanja metala pod utjecajem halogenih elemenata što rezultira daljnjim napretkom korozijskih reakcija [1,6,12,].

Osim pobojanosti površine, i ostale nehomogenosti kao što su nečistoće, masti, vlaga, nakupine mikroorganizama, hrapavost površine, soli iz atmosfere pogoduju pokretanju rupičaste korozije. Na slici 13 prikazan je primjer pojave rupičaste korozije u zoni toplinskih obojenja nakon ispitivanja u FeCl_3 .



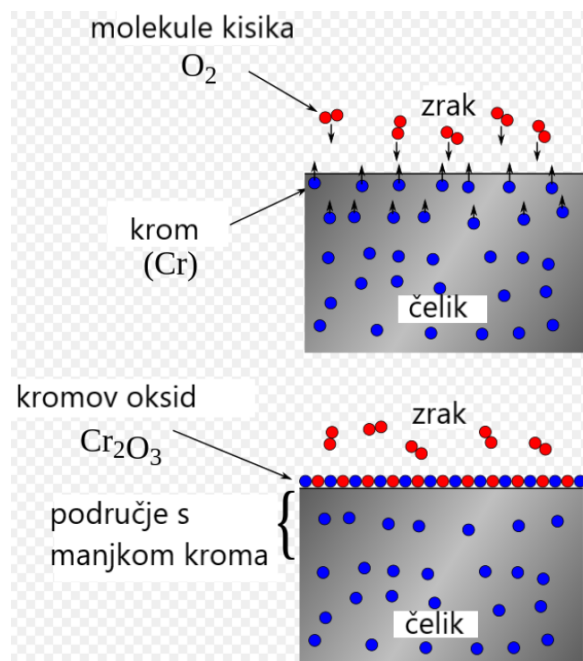
Slika 13. Utjecaj pobojanosti površine na pojavu pita nakon 24h ispitivanja u FeCl_3 [1]

2.3. Pasivni film na površini nehrđajućeg čelika

Veličine atoma kroma i kisika slične su tako da skladno prijanjaju jedni uz druge na površinu metala, formirajući stabilan sloj debljine tek nekoliko atoma koji nazivamo pasivni film. Iz unutrašnjosti metala difundira minimalno potrebna količina kroma dovoljna tek za uspostavu pasivnog filma [14]. Na slici 14 prikazan je proces nastana pasivnog filma.

Ako se metalna površina izgrebe ili se na bilo koji drugi način ošteti zaštitni sloj, više kisika će se na tom mjestu vrlo brzo nakupiti i formirati i oporaviti izloženu površinu, što još zovemo repasivacijom. Tako nastali pasivni film kromovih oksida izrazito povoljno djeluje kao zaštita od korozije sprječavajući kontakt između nehrđajućeg čelika i agresivnog medija koji ga okružuje. Treba voditi računa o tome kako nehrđajući čelik iz toga razloga ima slabu otpornost na koroziju u okruženjima, odnosno okolišima sa malom ili nikakvom cirkulacijom kisika [14].

Usprkos tome, ovisno o sastavu, te okolini u kojoj se nalazi (npr. priobalno područje ili atmosfera koja sadrži i tragove slobodnog željeza ili klora) čelik se različito korozijski ponaša, te može doći do interkristalne, rupičaste ili neke druge vrste korozije [14].



Slika 14. Shematski prikaz nastanka pasivnog filma [15]

Zavarivanjem unosimo toplinu u nehrđajući čelik te dolazi do određenih mikrostrukturnih promjena: krom difundira iz unutrašnjosti nehrđajućeg čelika prema površini, te miješanjem s atomima kisika iz zraka podebljava pasivni film. Difuzijom kroma u zoni utjecaja topline (ZUT) nehrđajući čelik lokalno ostaje osiromašen kromom, što kasnijim eventualnim probijanjem pasivnog filma na slabijim mjestima površine čelika izrazito nepovoljno djeluje na korozijsku postojanost materijala. Na prethodno opisani način u ZUT-u nastaje novi, drugačiji film na površini nehrđajućeg čelika sastavljen od tzv. toplinskih oksida. Pasivni film dobru korozijsku postojanost zahvaljuje maloj debljini koja dobro prijanja uz površinu nehrđajućeg čelika. Sloj toplinskih oksida deblji je od uobičajenog pasivnog filma te ima osjetno slabiju korozijsku postojanost. Na slici 15 može se vidjeti shematski prikaz repasivacije prilikom oštećenja pasivnog filma [6,12,14].



Slika 15. Shematski prikaz mehanizma samoobnavljanja (repasivacije) pasivnog filma [10]

2.4. Utjecajni čimbenici na rupičastu koroziju

2.4.1. Parametri ovisni o materijalu

Stanje površine metala izrazito je bitno kada je riječ o rupičastoj koroziji. Površina metala mora biti metalno čista, ne smije na sebi imati nikakva onečišćenja niti ostatke troske, raznih bojila, ostalih raznorodnih metala itd. Da bismo postigli bolju korozijsku postojanost, površina metala treba se redom: žariti, brusiti i potom elektropolirati [12].

Bitan utjecaj ima i stanje mikrostrukture, a nakon žarenja i naglog hlađenja nehrđajući čelici imaju najbolju korozijsku postojanost. Nehomogenosti u materijalu, kao nemetelne uključine, i razne izlučevine snižavaju otpornost na rupičastu koroziju [12].

Legirni elementi mogu osjetno poboljšati korozijsku postojanost na rupičastu koroziju, a u tome prednjače krom i molibden, a istraživači Lorenz i Medavar definirali su matematičku jednadžbu kojom se određuje otpornost metala na rupičastu koroziju s obzirom na udio legirnih elemenata u tom metalu, što je detaljnije opisano u poglavlju 2.6 [12].

2.4.2. Parametri ovisni o elektrolitu

Otpornost na rupičastu koroziju opada [12]:

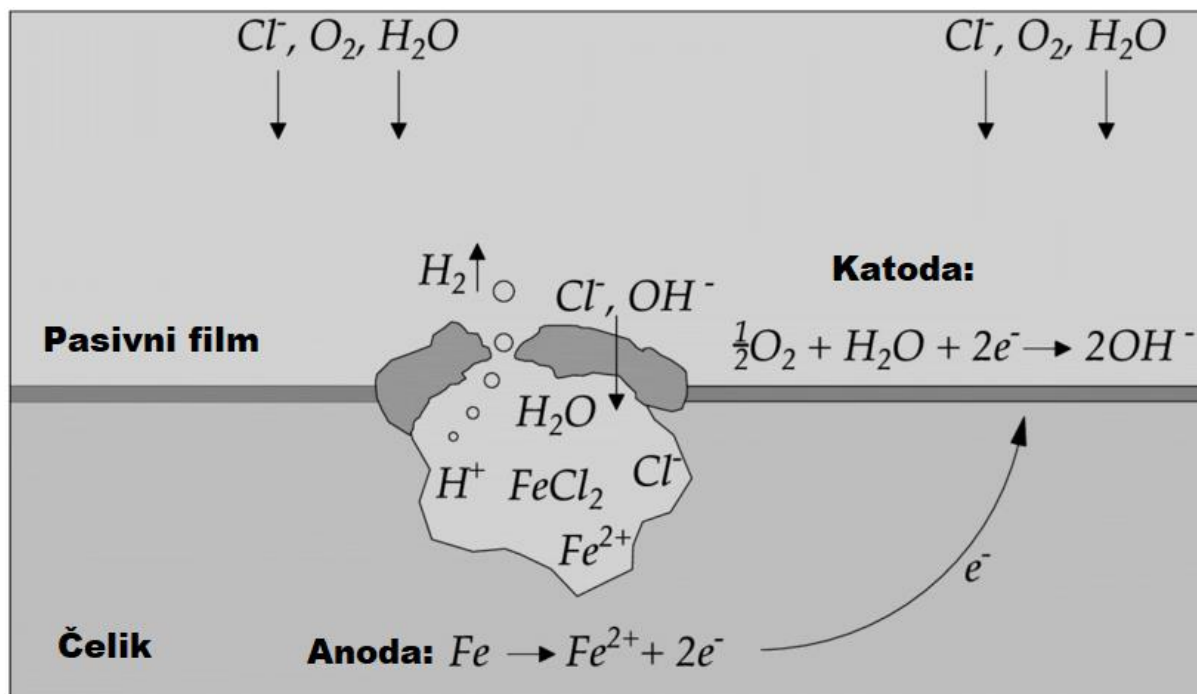
- s povećanjem koncentracije halogenida u otopini elektrolita
- s rastom temperature
- sa smanjenjem pH vrijednosti otopine elektrolita, tj. povećanjem kiselosti.

2.5. Kemijske reakcije kod rupičaste korozije

Rupičasta korozija spada pod elektrokemijsku vrstu korozije kod koje se istodobno odvijaju oksidacijske i redukcijske kemijske reakcije, koje se mogu vidjeti na slici 16. Suma elektrona u redoksu mora biti jednaka nuli što znači da broj elektrona koji oksidira mora biti jednak broju elektrona koji se reducira, tj. anodna struja mora biti jednaka katodnoj struji [6,12].

Anoda je elektronegativniji član koji oksidira, tj. otpušta elektrone. Kod rupičaste korozije ulogu anode preuzima dio metalnog materijala smanjenog udjela kroma ispod oslabljenog mjesta pasivnog filma. a oksidacijom čestica metala nastaju kationi tog metala te slobodni elektroni: $M \Rightarrow M_2 + 2e^-$ [6,12].

Katoda je elektropozitivniji član koji reducira tj. prima elektrone. Kod rupičaste korozije ulogu katode preuzima metalna površina sa stabilnim i neprobijenim pasivnim filmom. Oslobođeni elektroni dolaze do katode gdje se, ili spajaju sa hidroksidnim ionima iz otopine elektrolita: $2e^- + 2H^+ \Rightarrow H_2$ (vodikova redukcija), ili reagiraju s molekulama vode i kisika: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \Rightarrow 4OH^-$ (kisikova redukcija) [6,12].



Slika 16. Kemijske reakcije kod rupičaste korozije [16]

2.6. Otpornosti na koroziju – PREN

Otpornost na rupičastu koroziju može se procijeniti na osnovi djelotvorne sume elemenata, odnosno PREN broja (PREN – pitting resistance equivalent number) koji označuje ekvivalent otpornosti na rupičastu koroziju: $PREN = \%Cr + (3.0-3.3) \times \%Mo + (16-30) \times \%N$ [1].

Prema iskustvu, umjerenu otpornost na rupičastu koroziju čelik ima uz $PREN > 25$, a visoku uz $PREN > 35$, a PREN brojevi nekih od najčešće korištenih nehrđajućih čelika prikazani su u tablici 1 [1].

Vrsta	Oznaka čelika		Kemijski sastav, %				PREN
	ASTM	EN	Cr	Ni	Mo	N	
martenzitni	410	1.4006	12,5	-	-	-	12,5
feritni	430	1.4016	12,5	-	-	-	12,5
austenitni	304L	1.4306	18,5	10,5	-	-	18,5
	316L	1.4404	17	11,5	2,1	-	24
superaustenitni	904L	1.4539	20	25	4,2	0,05	35
	S31254	1.4547	20	18	6,1	0,20	43
dupleks	S32205	1.4462	22	5,5	3	0,17	35

Tablica 1. PREN broj važnijih strukturno različitih vrsta nehrđajućih čelika [1]

Nastanak rupičaste korozije može se spriječiti ili smanjiti primjenom jednog ili više od navedenih načina zaštita od korozije [1,17]:

- anodna ili katodna zaštita
- smanjenje agresivnosti medija
- prevlake
- redovito čišćenje
- upotreba visokolegiranih čelika sa što višim udjelom kroma, nikla i molibdena.

2.7. Korozijski potencijal rupičaste korozije i pH vrijednost

Važnost katodne reakcije očituje se kroz korozijski potencijal koji bi se mogao okarakterizirati i kao „oksidacijska snaga“, tj. intenzitet kojim nehrđajući čelik otpušta elektrone. to je veći korozijski potencijal, veća je vjerojatnost da će katodna reakcija trošiti više elektrona i lakše će željezo otpuštati elektron, tj. nehrđajući čelik će brže korodirati [6].

Vodikovi ioni snažni su oksidansi i odlični potrošači elektrona, što u praksi rezultira time da mogu podići korozijski potencijal iznad +500mV. Postoje razni mjerni uređaji za mjerenje korozijskog potencijala čime se može pretpostaviti i spriječiti nastanak rupičaste korozije, no ne treba zaboraviti obratiti pozornost i na ostale čimbenike [6].

Faktor kiselosti otopine, pH, također može imati veliki utjecaj na nastanak rupičaste korozije. pH je izraz za koncentraciju i aktivnost vodikovih iona u vodi, i što je niža pH vrijednost, veća je koncentracija vodikovih iona u otopini. U običnim vodama kiselost ne varira puno te pH vrijednost nema značajniji utjecaj na konačnu pojavu korozije, iznimka je slana morska voda kod koje je taj utjecaj ipak osjetniji [6].

3. ZAVARIVANJE

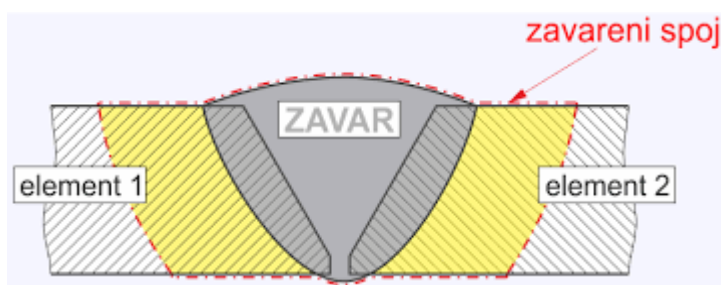
3.1. Općenito o zavarivanju

U tehnici razlikujemo dvije osnovne vrste spojeva konstrukcijskih dijelova: rastavljivi i nerastavljivi spojevi. Zavarivanje je najznačajnija metoda spajanja nerastavljivih spojeva, a shematski prikaz može se vidjeti na slici 17. Definira se kao nerastavljivo spajanje dvaju ili više materijala taljenjem ili pritiskom, sa ili bez dodavanja dodatnog materijala, na način da se dobije homogeni zavareni spoj [18].

Razlikujemo tri osnovne vrste zavarivanja [18]:

- zavarivanje taljenjem kod kojeg se dovodi isključivo toplina kojom se tale metalni materijali koje želimo spojiti, a hlađenjem dobivamo homogeni zavareni spoj.
- zavarivanje pritiskom kod kojeg se dovodi toplina, no osim toga, između dva metala koji se spajaju nameće se i određeni pritisak koji uvelike pomaže nastanku kvalitetnijeg zavarenog spoja.
- hladno zavarivanje pritiskom kod koje se spajanje metala vrši isključivo pritiskom koji mora biti dovoljno visok kako bi u konačnici imali homogeni nerastavljivi zavareni spoj.

Zavarljivost se definira kao svojstvo metala da se određenim postupkom zavarivanja može postići kontinuitet metalnog materijala, s time da metalni materijal mora istovremeno zadovoljiti postavljene kriterije mehaničkih i metalurških svojstava i njihov utjecaj na cijelu konstrukciju [18].



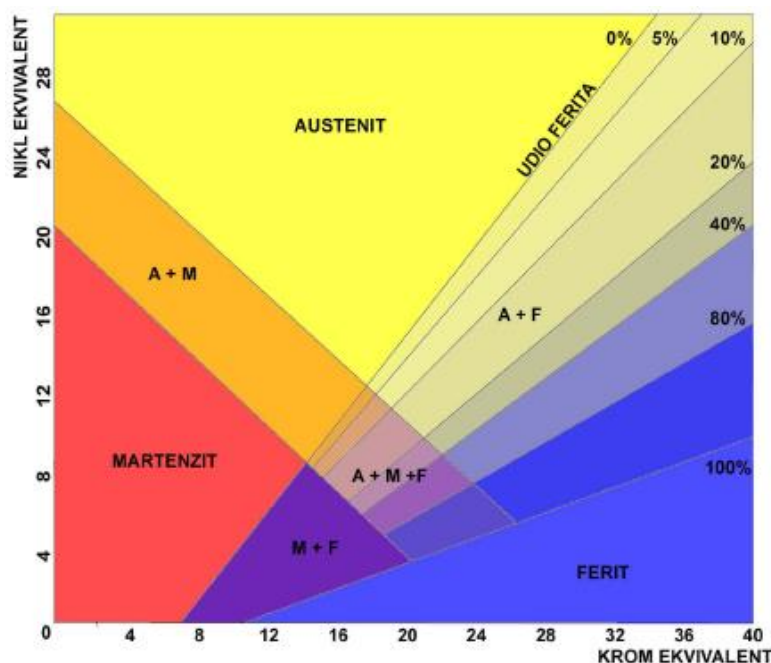
Slika 17. Shematski prikaz zavarenog spoja [19]

3.2. Vrste i zavarljivosti nehrđajućih čelika

3.2.1. Martenzitni nehrđajuć čelici

Martenzitni nehrđajuć čelici sadrže 11-13% Cr te do 1,2% ugljika, feromagnetični su i mogu očvrnuti postupcima toplinske obrade. Male količine nikla dodaju se za poboljšanje korozijske otpornosti, a sumpor i selen za obradivost. Najveći nedostatak martenzitnih čelika je osjetljivost prema vodikovoj krhkosti posebno u sulfidnim okolišima. Također imaju lošu otpornost na udarni lom kod sniženih temperatura. No, zbog otpornosti na koroziju te visokog sadržaja ugljika koji osigurava otpornost na trošenje koriste se za izradu kotrljajućih elemenata kugličnih ležajeva, oštrica noževa, kirurškog i zubarskog alata, turbinskih lopatica i dijelova za rad na visokim temperaturama (npr. cijevi generatora pare) [10].

Zavarivanje ovih legura zahtjeva toplinske postupke prije (predgrijavanje od 200 do 300°C), i poslije postupka zavarivanja (popuštanje od 700 do 750°C) zbog svojstva zakaljivosti na zraku. Za zavarivanje se koriste dodatni materijali isti ili slični osnovnom materijalu ili se koriste austenitni dodatni materijali. Za izradu zavarenih konstrukcija rabe se čelici s manje od 0,15% C. Strukture nehrđajućih čelika u ovisnosti o udjelima kroma i nikla prikazane su Schäfflerovim dijagramom koji je dan slikom 18 [10].



Slika 18. Schäfflerov dijagram struktura nehrđajućih čelika ovisno o udjelima Cr i Ni [10]

3.2.2. Austenitni nehrđajući čelici

Austenitni čelici zbog svoje dobre korozijske postojanosti, dobre obradljivosti, izvrsne zavarljivosti, mehaničkih svojstava te estetskih karakteristika najčešće su korištena vrsta nehrđajućih čelika. Upotrebljavaju se u svim granama industrije, građevinarstvu, za izradu različitih upotrebni i ukrasni predmeta. Osnovni austenitni nehrđajući čelik je EN 1.4301 (AISI 304) ili 18-8. To je legura na osnovi željeza koja sadrži nominalno 18% kroma i 8.5% nikla, uključujući manje količine ugljika, dušika, mangana i silicija. Od osnovnog 18-8 austenitnog čelika razvijeno je desetak novih legura, a bazira se na dodavanju npr. molibdena i dušika radi bolje otpornosti na koroziju. Njihovu upotrebu donekle otežava mogućnost pojave senzibilizacije prilikom postupka zavarivanja što može imati za posljedicu pojavu interkristalne korozije, fenomena koji se na zavarenim konstrukcijama javljao često u početnom razdoblju korištenja ovih materijala i ograničavao njegovu širu primjenu. Senzibilizacija se može izbjeći odabirom stabiliziranih čelika niskog sadržaja ugljika. Jednako tako, ovi materijali nerijetko su podložni i ostalim lokalnim korozijskim fenomenima (rupičasta, napetosna, korozija u procjepu), te odabir pojedine vrste – tj. kvalitete austenitnog nehrđajućeg čelika treba pažljivo izvršiti [10].

Austenitni čelici dobro su zavarljivi (uz iznimku čelika koji sadrže sumpor ili selen-čelici za strojnu obradu). Ne treba ih predgrijavati prije zavarivanja. Najveći problem predstavlja mogućnost senzibilizacije tj. precipitacije kromovih karbida u temperaturnom rasponu od 425 do 850°C što može dovesti do pojave interkristalne korozije. Zavarljivost ovih konstrukcijskih materijala traži odgovarajuću tehnološku razinu i disciplinu, a treba voditi računa i o povećanoj sklonosti deformacijama. Naime, visoki koeficijent toplinske istežljivosti, te sniženi koeficijent toplinske vodljivosti, rezultiraju povećanom sklonošću ka deformacijama kao posljedica zavarivanja. Skloni su pojavi toplih pukotina u metalu zavara, što se javlja s jedne strane kao posljedica nečistoća u materijalu, te uslijed izražene sklonosti deformacijama odnosno zaostalim naprezanjima. Problem je danas uglavnom riješen pravilnim odabirom dodatnih materijala (od 4 do 12% delta ferita) te samom tehnikom kao i ostalim uvjetima zavarivanja [10,14].

3.2.3. Feritni nehrđajući čelici

Legure iz ove skupine sadrže uobičajeno od 11 do 17 %Cr, uz dodatak nekih drugih legiranih elemenata (npr. Mo, Si, Al, Ti ili Nb). Sumpor i selen mogu se dodati kako bi se poboljšala strojna obradivost, a udio austenitizirajućih elemenata (C, N i Ni) vrlo je mali. Feritni nehrđajući čelici su feromagnetični i ne mogu očvrnuti postupcima toplinske obrade jer nemaju faznu pretvorbu. Njihove granice razvlačenja kreću se od 275-350 N/mm², vlačna čvrstoća 415-585 N/mm², a duktilnost 20-35%. Slaba čvrstoća i osjetljivost na senzibilizaciju ograničavaju njihovu obradljivost i upotrebu. Čvrstoća na povišenim temperaturama slabija je nego kod austenitnih čelika. Prednost ove skupine čelika je otpornost na koroziju i oksidaciju uz relativno nisku cijenu, pa se tako koriste npr. u uvjetima izloženosti dušičnoj kiselini, u obradi voda, preradi hrane i arhitekturi. Ugrađuju se u postrojenja u kojima je otvorena opasnost od pojave napetosne korozije, gdje ne mogu zadovoljiti austenitni čelici [10,14].

Zavarljivost feritnih nehrđajućih čelika je ograničena zbog izrazite sklonosti prema pogrubljenju strukture, što dodatno može dovesti do ubrzanijeg izlučivanja krhkih intermetalnih faza (npr. sigma faza) u području visokotemperaturnog dijela zone utjecaja topline. Nešto bolja zavarljivost kao i poboljšana korozijska postojanost dobiveni su kod tzv. superferitnih čelika. Superferitni čelici osim povišenog udjela kroma (od 19 do 30%) te dodatnog legiranja molibdenom, imaju vrlo niski udjel ugljika i dušika ($C + N < 0,01-0,02\%$) [10,14].

3.2.4. Duplex nehrđajući čelici

Dupleks nehrđajući čelici počinju se primjenjivati od 1930. g. iako tek 1970-ih ulaze u masovnu upotrebu zbog povećane upotrebe AOD postupka kojim je omogućena proizvodnja legura sa izuzetno niskim udjelom ugljika te precizan nadzor nad sastavom legure tokom cijelog procesa proizvodnje. Struktura im je dvofazna i sastoji se od otprilike 50% ferita i 50% austenita. Ovi čelici pokazali su povećanu otpornost prema napetostnoj koroziji i utjecaju klorida te imaju bolju otpornost na opću i rupičastu koroziju u odnosu na austenitne nehrđajuće čelike. Čvrstoća ovih čelika je također veća u odnosu na čvrstoću austenitnih čelika. Duplex nehrđajuće čelike moguće je podijeliti u tri generacije. Glavna razlika između prve i druge generacije je u tome da druga generacija sadrži namjerno dodan dušik, između 0,1 i 0,25%. Dok je obilježje treće generacije $PREN > 40$. Danas se najčešće oznaka duplex upotrebljava za čelike koji sadrže 22% Cr, a superduplex za čelike sa sadržajem kroma 25% [10,14].

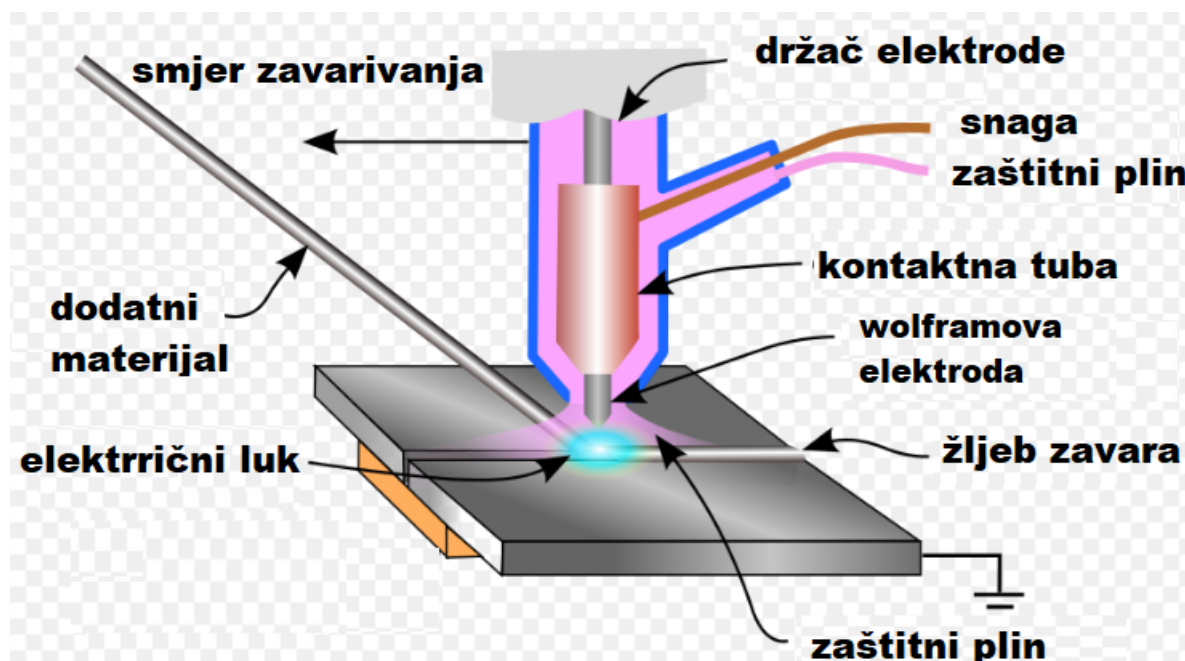
Za zadržavanje dovoljnog udjela austenitne strukture u području zavarenog spoja koriste se dodatni materijali predviđeni za zavarivanje čelika dupleks, a koji su “prelegirani” s nekoliko postotaka nikla u odnosu na dodatni materijal. U posljednje vrijeme mnogi rezultati su postignuti u izučavanju utjecaja zaštitnih plinova kod zavarivanja čelika dupleks. Pouzdano je utvrđen pozitivan utjecaj na stvaranje austenitne strukture, ukoliko se u zaštitni plin dodaje dušik. Feritizacija koja je posljedica zavarivanja, u svakom slučaju djeluje štetno, jer povećani udjel feritne strukture (i do 80 i više posto) neminovno dovodi do olakšanog stvaranja krhkih struktura u tom pojasu, do smanjenja korozijske postojanosti i dr. Feritizirani dio strukture je najkritičnije područje zavarenog spoja od čelika dupleks. Zavarivanje je nužno izvoditi kontroliranim uvjetima u smislu unosa topline – parametara zavarivanja [10,14].

3.3. Postupci zavarivanja

3.3.1. TIG postupak zavarivanja

TIG (Tungsten Inert Gas) postupak zavarivanja, slika 19, spada u skupinu elektrolučnih postupaka zavarivanja gdje se toplinom oslobođenom električnim lukom, uspostavljenim između netaljive elektrode od wolframa i radnog komada u zaštitnoj atmosferi inertnog plina ili rjeđe smjesi plinova, tali osnovni, a po potrebi i dodatni materijal. TIG postupak ima netaljivu elektrodu i visoku temperaturu taljenja. Postoji dvije izvedbe: sa i bez dodatnog materijala, gdje se kod izvedbe sa dodatnom materijalom isti dodaje u obliku žice sa strane [18,20].

TIG zavarivanje karakterizira mali depozit te visoka kvaliteta zavara s velikom preciznošću i visoke čvrstoće. Postupak se može automatizirati, a moguće je zavarivanje u svim položajima, a moguće je i rad na terenu. No TIG postupak ima i neke negativne strane, kod rada na terenu teško je zaštititi zavar u slučaju jačeg vjetrova, moguće greške uslijed neiskustva zavarivača ili pogrešnih parametara zavarivanja, ponekad zna doći do štrcanja kod zavarivanja kratkih spojeva, a i sam uređaj je složen, posebice način dovođenja žice kao dodatnog materijala [18,20].



Slika 19. Shematski prikaz TIG zavarivanja [21]

Parametri zavarivanja ovise ponajprije o promjeru i materijalu elektrode. Moguće je korištenje i istosmjerne i izmjenične električne struje, a brzina zavarivanja iznosi 5-10 cm/min. Budući da su zaštitni plinovi koji se koriste kod ovog postupka zavarivanja, argon i helij skupi, TIG postupak se primjenjuje najviše u zavarivanju metala koji se teže zavaruju ostalim postupcima [20].

Prednosti TIG postupka zavarivanja: primjenjiv za zavarivanje svih vrsta materijala, nema rasprskavanja kapljica, moguće zavarivanje u svim položajima, zavarivanje u radionici i na terenu, visoka kvaliteta zavora, nema troske, dima i isparavanja, raspon debljina okvirno od 1 do 6 mm, brzina dodavanja dodatnog materijala je nezavisna o energiji električnog luka, mogućnost automatizacije [20].

Nedostatci TIG postupka zavarivanja su: neekonomičnost za veće debljine, otežan rad na otvorenom u slučaju vjetrova, potrebna kvalitetna priprema spoja i čistoća površine, faktor utjecaja iskustva zavarivača, cijena plina [20].

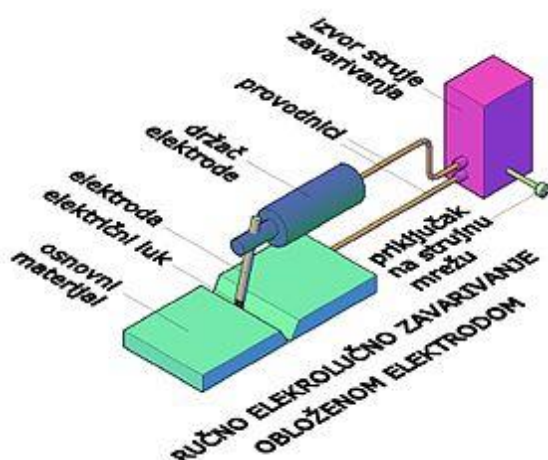
3.3.2. REL postupak zavarivanja

Ručni elektrolučni postupak zavarivanja, obloženom elektrodom prikazan na slici 20, spada u postupke zavarivanja taljenjem. Toplinska energija dobivena od električnog luka tali dodatni materijal u obliku obložene elektrode i osnovni materijal. Kod REL postupka zavarivanja električni luk uspostavlja se kratkim spojem između elektrode koja je ujedno i dodatni materijal [18].

Kvaliteta zavareske ovisi o mnogo čimbenika: jakost električne struje koja ovisi o debljini elektrode, obliku spoja, debljini osnovnog materijala. Također je i bitna vrsta električne struje: kod bazičnih elektroda se najčešće upotrebljava istosmjerna struja, dok kod ostalih elektroda može i istosmjerna i izmjenična struja. Imamo još i dužinu električnog luka, ali i brzinu zavarivanja koja ovisi o tehnici rada, vrsti osnovnog materijala, pripremi spoja i vrsti elektrode. Veća ili manja brzina zavarivanja bitno utječe na kvalitetu spoja [18,20].

Prednosti REL zavarivanja su: veliki izbor dodatnih materijala niža cijena opreme za zavarivanje, pogodno za manja proizvodna zavarivanja, pogodno za rad na terenu, mogućnost zavarivanja u svim položajima, jednostavno rukovanje opremom, dobra mehanička svojstva zavarenih spojeva itd [18].

Nedostatci REL zavarivanja su: mala brzina zavarivanja, kvaliteta zavarenog spoja ovisi o vještini zavarivača, relativno dugo vrijeme izobrazbe zavarivača, neizbježan otpad elektrode, gubitak materijala zbog prskanja, potrebno čišćenje troske, nastajanja štetnih plinova itd [18].



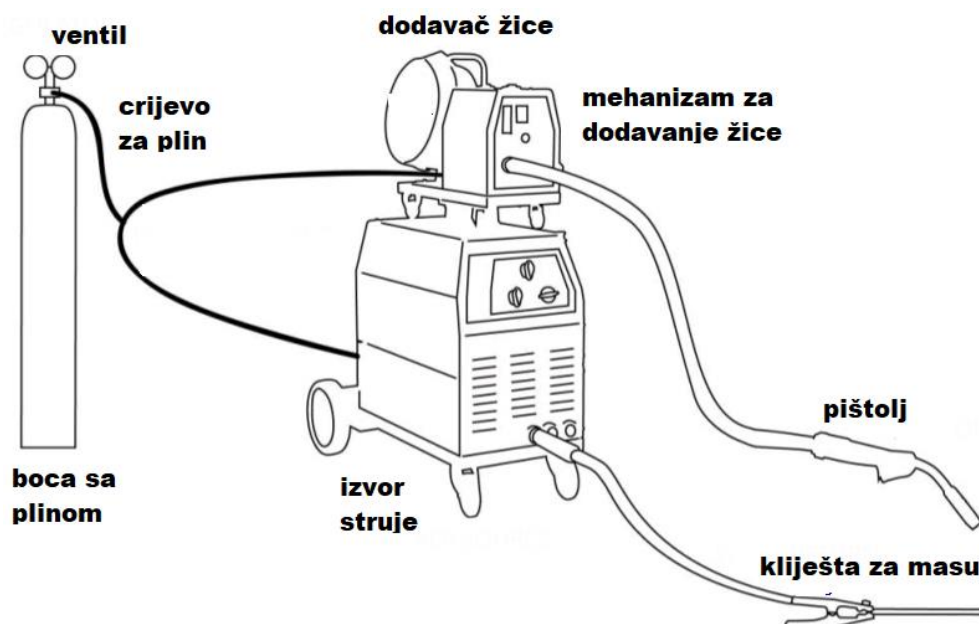
Slika 20. Shematski prikaz REL postupka zavarivanja [22]

3.3.3. MIG/MAG postupak zavarivanja

MIG/MAG postupak, prikazan na slici 21, je vrsta elektrolučnog zavarivanja kod koje se koriste određeni zaštitni plinovi. Tako razlikujemo metalno inertne plinove (metal inert gas) – kod kojih kao zaštitni plin koristimo inertni plin koji sadrži Argon i helij, te metalno aktivne plinove (metal active gas) kod kojih kao zaštitni plin koristimo aktivne plinove koji sadrže ugljikov dioksid (CO_2) ili mješavinu argona i CO_2 [20].

Prednosti MIG/MAG postupka su: primjenjiv je za zavarivanje svih vrsta materijala, velika mogućnost izbora parametara i načina prijenosa materijala, moguće zavarivanje u svim položajima, mogući rad u radionici i na terenu, primjena različitih plinskih mješavina, mogućnost primjene praškom punjene žice, široki raspon debljina, velika učinkovitost i proizvodnost, pogodan za automatizaciju, moguća primjena i za lemljenje [18].

Nedostatci MIG/MAG postupka su: kod rada na terenu moguće greške uslijed djelovanja vjetrova, problem kod dovođenja žice, moguće naljepljivanje i poroznost u slučaju neodgovarajuće tehnike rada i parametara zavarivanja, štrcanje kod zavarivanja kratkih spojeva, složeni uređaji [18].



Slika 21. Izgled uređaja za MIG/MAG zavarivanje [23]

3.4. Obrada metala nakon zavarivanja

Čelici prilikom zavarivanja prolazi kroz toplinske pretvorbe koje mu mijenjaju mikrostrukturu a samim time i svojstva, što u konačnici utječe i na korozijsku postojanost. Odabir metoda obrade zavara nakon zavarivanja ovisi o korozivnosti okoline u kojoj će taj čelik biti izložen i korozijskoj postojanosti samog čelika, pri čemu treba obratit pažnju i na ekologiju. Razlikujemo mehaničku i kemijsku metodu obrade nakon zavarivanja. Dobrim konstruiranjem i planiranjem postupka smanjuje se potreba za naknadnom obradom nakon zavarivanja [20].

Visoko temperaturna oksidacija koje se događa i kod zavarivanja rezultira debljim, ali manje učinkovitim površinskim oksidnim filmom, tzv. toplinskim oksidima. spomenuti oksidi nemaju zaštitna svojstva kao uobičajeni pasivni film te ih treba ukloniti kako bi povratili korozijsku postojanost [20].

Tijekom postupka pojavljuje se i neke greške zavarivanja kao što su nepotpuna penetracija, zarezi, naštrcavanje, pore itd. Navedene greške imaju loš utjecaj na mehanička svojstva i korozijsku postojanost te također, otežavaju održavanje čiste metalne površine. Te pogreške zavarivanja potrebno je ispraviti brušenjem ili ponekad i reparaturnim zavarivanjem [20].

Prilikom proizvodnje, hladnog deformiranja, obrade odvajanjem, transporta ili rukovanja u različitim okolišnim uvjetima čestica može doći do kontaminacije česticama željeza. Te čestice željeza mogu korodirati na zraku i oštetiti pasivni film ili čak uzrokovati nastanak procjepa, što sve skupa rezultira nižom korozijskom postojanosti [20].

3.4.1. Mehaničke metode naknadne obrade zavarava

Brušenje je najčešći i najrašireniji oblik mehaničke naknadne obrade zavarava koja se koristi za uklanjanje pogreški i dubokih ogrebotina. Korištene metode brušenja nikada ne bi trebala biti grublje nego što je to potrebno, a širi i lamelni disk često je učinkovitiji za obradu pobojanih dijelova zavarane konstrukcije. Rezajući disk trebalo bi koristiti isključivo za otvaranje preuskih spojeva i uklanjanje defekata koji su ostali nakon postupka zavarivanja [20].

Prilikom obrade brušenja treba obratiti pozornost na slijedeće [20]:

- koristiti odgovarajuće alate za brušenje: samonaošttravajući diskovi, diskovi bez željeza, te paziti da se nikada ne koriste diskovi koji su prethodno upotrebljavani za brušenje niskolegiranih čelika
- provjeriti da su uklonjene sve pogreške
- smanjiti pritisak na čelik prilikom brušenja kako se ne bi pregrijala površina
- izbjegavati upotrebu čelika s hrapavom površinom, a u tom slučaju primjenjuje se prvo grubo, a zatim fino brušenje. Poliranje se upotrebljava kod potrebe za visokom kvalitetom obrađene površine.

Sačmarenje se koristi za uklanjanje kontaminiranacije željezom i toplinskih nijansi nastalih zbog visoke temperature. Najčešće se koristi pijesak ili sačma, na koje treba obratiti pažnju da budu čisti, ne prestari i da nisu korišteni za obradu ugljičnih čelika. Limitirana hrapavost površine koja se može postići najveće je ograničenje korištenja ove metode [20].

Za uklanjanje toplinskih oksida, čelične i najlonske četke daju zadovoljavajuće rezultate u obradi površine. Metoda četkanja nije gruba i ne uzrokuje oštećenja površine, ali ne uklanja sve slojeve ispod oksida. Lako može doći do kontaminacije željezom te treba paziti da se ne koriste iste četke za nehrđajuće i ugljične čelike [20].

3.4.2. *Kemijske metode naknadne obrade zavara*

Kemijske metode mogu ukloniti toplinske okside i kontaminirano željezo bez da oštete površinu nehrđajućeg čelika. Budući da kemijske metode naknade obrade zavara kontroliranom korozijom uklanjaju površinske slojeve, može se dogoditi da selektivno uklone neke slojeve na površini metala koji imaju najslabiju korozijsku postojanost, a to su najčešće područja osiromašena kromom. Ove se metode često koriste nakon uklanjanja organskih kontaminacija [20].

Nagrizanje je najčešći postupak kemijske naknadne obrade zavara, pri kojoj se koristi i čista voda s izrazito niskim udjelom klora. Nagrizanje obično podrazumijeva korištenje raznih mješavina dušičnih i fluorovodičnih kiselina. Spomenute kiseline opasne su i moraju se ravnomjerno rasporediti po površini te općenito koristiti s oprezom [20].

Učinkovitost nagrizanja ovisi u sljedećim utjecajnim čimbenicima [20]:

- površina ne smije sadržavati nikakve kontaminacije
- učinkovitost kiseline viša je s porastom temperature do određenom ograničenja
- sastav i koncentracija kiseline: volumni udio dušične kiseline je od 8 do 20%, fluorovodične kiseline od 0,5 do 5%
- sastav nehrđajućeg čelika, visokolegiranim čelicima potrebna je agresivnija kiselina i/ili viša temperatura kako bi izbjegli predugačko vrijeme pjeskarenja
- vrsta i debljina oksidnog sloja, što ovisi o korištenom postupku zavarivanja
- završna obrada površine, toplo deformiranu grubu površinu teže je obraditi od glatke hladno deformirane površine.

3.4.3. Elektrokemijske metode naknadne obrade zavara

Primjenom elektrokemijske obrade osigurava se optimalna korozijska postojanost. Postiže se izrazito sjajna površina metala, a što je najvažnije dolazi do smanjenja površinske hrapavosti te je moguće ispuniti visoke higijenske zahtjeve koji se traže u farmaceutskim i prehrambenim postrojenjima. Ujedno je to i najkvalitetnija i najskuplja obrada. U osnovi se ne razlikuje znatno od kemijske obrade [24].

Uz djelovanje izmjenične električne struje relativno niskog napona (od 8 do 50 V) i pogodnog elektrolita (mješavina fosforne i sumporne kiseline) s površine metala se otapaju prisutna onečišćenja, prvenstveno pobojanost površine, ostavljajući čistu površinu koja je korozijski otpornija. Elektrokemijska je obrada efikasna i koristi se tek nakon obavljene mehaničke obrade. Nakon elektrokemijske obrade nužno je tretiranu površinu isprati i, ako je potrebno, primijeniti neki od postupaka pasivacije površine [24].

Lokalnim elektropoliranjem postižu se odlični rezultati u uklanjanju toplinskih obojenja, a uvelike se smanjuje i hrapavost površine, kako je to prikazano na slici 10. U tu svrhu obrađivana površina ima ulogu anode koja, priključena na istosmjernu struju, biva žrtvom kontrolirane korozije. Elektropoliranje se najčešće koristi kao završna obrada nakon kemijskog čišćenja nagrivanjem [24].

4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. Uvod u eksperimentalni dio

U eksperimentalnom dijelu završnog rada provedena su laboratorijska korozijska ispitivanja različitih austenitnih nehrđajućih čelika s ciljem utvrđivanja utjecaja stanja površine na korozijsku postojanost te su analizom dobivenih rezultata izvedeni zaključci.

Ispitivanja su provedena na pet uzoraka austenitnih nehrđajućih čelika i to: AISI 304L (EN 1.4307), AISI 321 (EN 1.4541), AISI 316L (EN 1.4432), AISI 316Ti (EN 1.4571) i AISI 904L (EN 1.4539) na način da je jedno od područja točkastog unosa topline naknadno kemijski obrađeno nakon unosa topline TIG postupkom zavarivanja, dok je drugo mjesto unosa topline ostalo neobrađeno. Prije korozijskog ispitivanja, uzorcima je utvrđen kemijski sastav te je izmjerena pasivnost površine.

Svih pet uzoraka ispitano je u prema zahtjevima norme ASTM G48 u otopini željezovog (III) klorida u trajanju od 48h te je potom proveden vizualni pregled i stereomikroskopsko ispitivanje.

4.2. Općenito o normi ASTM G 48

ASTM G 48 norma je dobro znana i često korištena metoda za ispitivanje korozijske otpornosti nehrđajućih čelika i njihovih legura. Razlikujemo dvije vrste ispitivanja: metoda A kojom se ispituje otpornost na rupičastu koroziju i metoda B kojom se određuje otpornost na koroziju u procjepu [25].

Kod metode B koriste se umjetni procjepi koji su pričvršćeni gubicama ili gumenim prstenima. Prilikom ispitivanja korozije u procjepu, ključno je dobro oblikovanje procjepa, gdje je potrebno posebnu pažnju obratiti na oblik, površinu i pritisak u procjepu. Gubicama i gumenim prstenima se ne može pouzdano upravljati pritiskom u procjepu, što utječe i na konačni rezultat ispitivanja te se iz tog razloga spomenuta metoda ne koristi često [25].

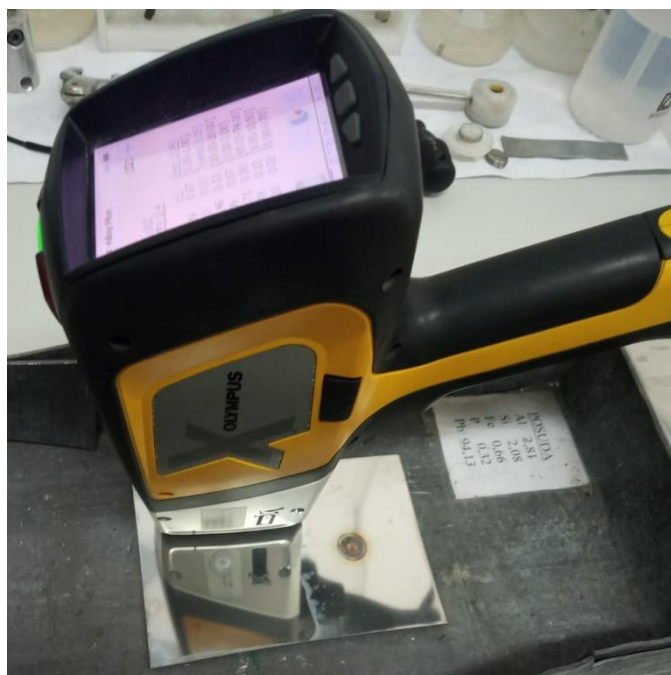
Navedeno objašnjava zašto se u praksi češće koristi metoda A, koja je postala najčešća metoda za ispitivanje korozijske otpornosti nehrđajućih čelika i njihovih legura na rupičastu koroziju [25].

Spomenuta metoda ima i neke nedostatke, cijeli uzorak je izložen agresivnom mediju te može biti oštećen korozijom. Oštri rubovi uzoraka i završetci cijevi osjetljiviji su od ostatka uzorka. Ukoliko koroziju započne na jednom od spomenutih dijelova uzorka, to može utjecati na brzinu i nastanak korozije na drugim mjestima uzorka koja su bila prvotni cilj ispitivanja [25].

4.3. Ispitivanje kemijskog sastava uzoraka

Za ispitivanje kemijskog sastava uzoraka korišten je uređaj Portable X-Ray Analyzer proizvođača Olympus, slika 22. Spomenuti uređaj radi na principu nerazorne rendgenske fluorescentne spektrometrije (XRF). Riječ je o elektromagnetskim zrakama s valnim duljinama između 0.001 i 10 nm što otprilike odgovara spektru ultraljubičastih i gama zraka.

Iako su Rendgenske ili X zrake najpoznatije po svojoj primjeni u medicini, koriste se i u mnogim drugim područjima, među ostalim i kod raznih tehnika mjerenja. Svi elementi imaju specifičan i određen broj elektrona koji okružuju jezgru atoma te svaki elektron i atom odašilje određenu emisiju fotona. Kada X zrake s dovoljnom količinom energije udare atome na nama željenom mjestu, one svojom energijom izbacuju elektrone iz orbite atoma te na taj način ti atomi postaju nestabilni. Kako bi se uspostavila ravnoteža, elektroni iz okolnih atoma prelaze u orbitu prvog atoma koji je pretrpio udar X zraka. Emisija fotona koju šalju ravnotežni elektroni je „potpis“ elementa te uređaj očitanjem emisije fotona detektira kemijski sastav materijala, a rezultati ispitivanja kemijskog sastava uzoraka dani su u tablici 2 u kojoj je navedena i izračunata PREN vrijednost.



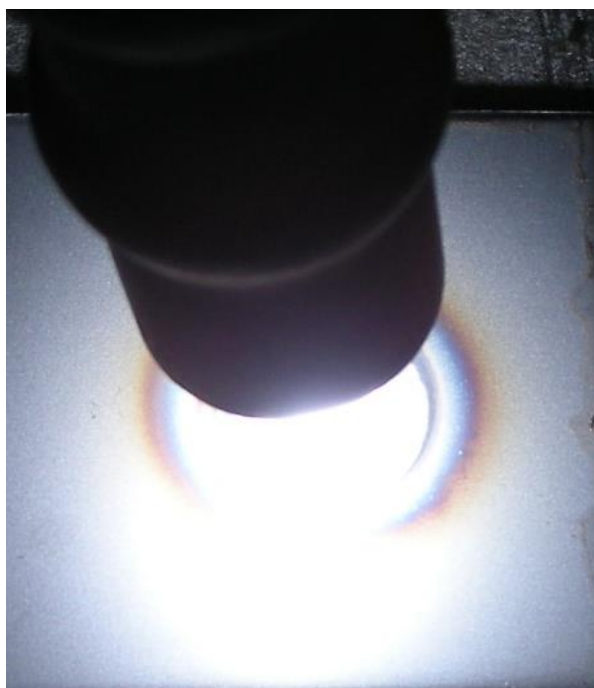
Slika 22. Ispitivanje kemijskog sastava XRF uređajem

Tablica 2. *Kemijski sastav ispitnih uzoraka i PREN vrijednost*

Čelik	Kemijski sastav, %					Fe	PREN:
	Cr	Ni	Mo:	Mn:	Ti:		
304L (EN 1.4307)	18,4	8,8	0,34	1,1	/	ostatak	19,5
321 (EN 1.4541)	16,8	9,2	/	1,6	0,55	ostatak	17
316L (EN 1.4432)	16,7	9,7	2,1	1,0	/	ostatak	23
316Ti (EN 1.4571)	16,4	10,8	2,0	1,2	0,3	ostatak	23
904L (EN 1.4539)	19,5	24,3	4,3	1,4	/	ostatak	33

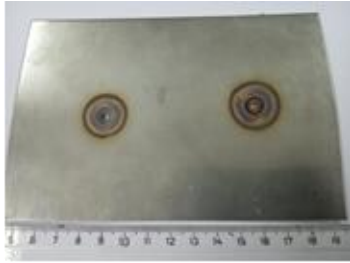
4.4. Unos topline postupkom TIG zavarivanja

U Laboratoriju za zavarivanje FSB-a točkasto je unesena toplina TIG postupkom zavarivanja u dva lokaliteta na svakom ispitnom uzorku, s odgovarajućim parametrima za svaki ispitni uzorak kako je to navedeno u tablici 3.



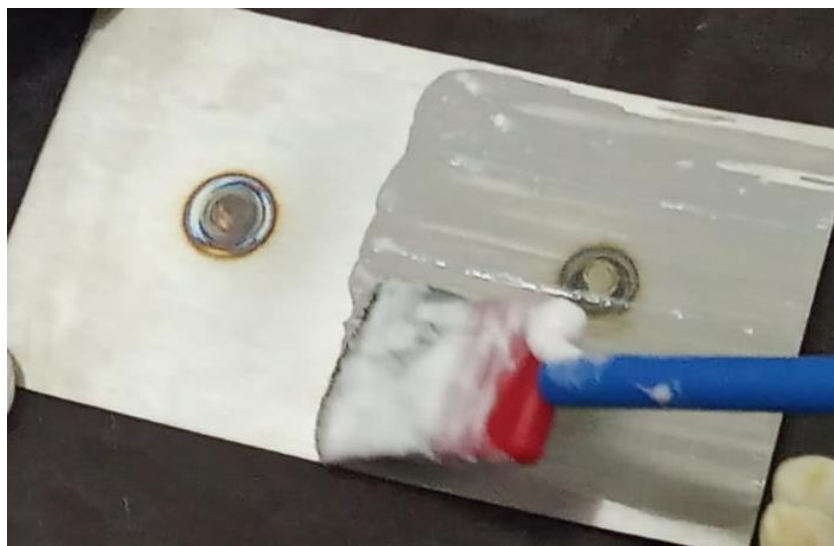
Slika 23. Unos topline na ispitne uzorake TIG postupkom zavarivanja – formiranje zona toplinskih oksida

Tablica 3. Parametri zavarivanja ispitnih uzoraka

Čelik	Debljina ispitnog uzorka, b Parametri zavarivanja:	Prikaz ispitnog uzorka nakon unosa topline
304L (EN 1.4307)	b = 1 mm I = 60 A t = 5-6 s	
321 (EN 1.4541)	b = 1.25 mm I = 60 A t = 6-8 s	
316L (EN 1.4432)	b = 1 mm I = 60 A t = 5-6 s	
316Ti (EN 1.4571)	b = 3 mm I = 120 A t = 10 s	
904L (EN 1.4539)	b = 1.5 mm I = 80 A t = 8-10 s	

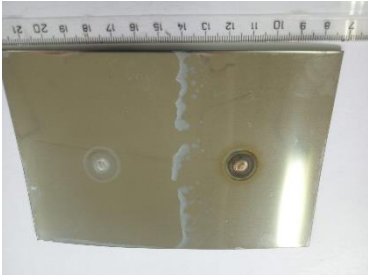
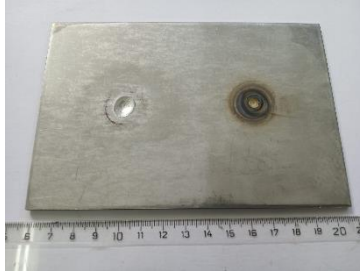
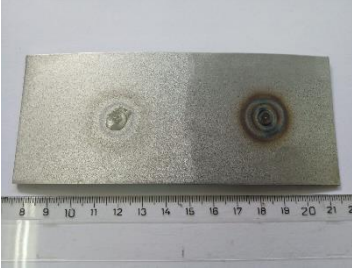
4.5. Naknadna obrada zavara kemijskom metodom

Nakon što je TIG postupkom zavarivanja unesena toplina, u Laboratoriju za zaštitu materijala FSB-a ispitni uzorci obrađeni su kemijskim postupkom naknadne obrade zavara u trajanju od 30 minuta, a potom su oprani vodom. Sredstvo za nagrivanje korišteno je na polovici površine svakog ispitnog uzorka, zahvaćajući samo jedan od dvaju točkastih lokaliteta s područjima toplinskih oksida na svakom od ispitnih uzoraka. Korišteno je kemijsko sredstvo za nagrivanje Reinigungsmittel 101, proizvođača Avesta koje sadrži dušičnu (HNO_3) i fluorovodičnu kiselinu (HF). Na slici 24 prikazan je način provedbe kemijskog nagrivanja dijela površine ispitnih uzoraka. U tablici 4 prikazani su ispitni uzorci nakon čišćenja dijela površine.



Slika 24. Naknadna obrada kemijskom metodom nagrivanja

Tablica 4. Ispitni uzorci nakon naknadne obrade nagrizanjem

Čelik:	Prikaz uzorka
AISI 304L (EN 1.4307)	 A rectangular metal sample of AISI 304L (EN 1.4307) showing significant corrosion. A vertical line of white, crystalline corrosion products runs down the center. Two circular punch holes are visible. A ruler is placed above the sample for scale.
AISI 321 (EN 1.4541)	 A rectangular metal sample of AISI 321 (EN 1.4541) showing corrosion. A vertical line of white corrosion products runs down the center. Two circular punch holes are visible. A ruler is placed above the sample for scale.
AISI 316L (EN 1.4432)	 A rectangular metal sample of AISI 316L (EN 1.4432) showing corrosion. A vertical line of white corrosion products runs down the center. Two circular punch holes are visible. A ruler is placed below the sample for scale.
AISI 316Ti (EN 1.4571)	 A rectangular metal sample of AISI 316Ti (EN 1.4571) showing corrosion. A vertical line of white corrosion products runs down the center. Two circular punch holes are visible. A ruler is placed below the sample for scale.
AISI 904L (EN 1.4539)	 A rectangular metal sample of AISI 904L (EN 1.4539) showing corrosion. A vertical line of white corrosion products runs down the center. Two circular punch holes are visible. A ruler is placed below the sample for scale.

4.6. Ispitivanje pasivnosti površinskog oksidnog filma

Provjera pasivnosti površina ispitnih uzoraka provedena je korištenjem uređaja Passy test plus proizvođača Nitty Gritty, koji kao referentnu elektrodu koristi Ag/AgCl elektrodu potencijala +0,197 V u odnosu na vodikovu elektrodu. Rezultati provedenog ispitivanja prikazani su u tablici 5 i iz njih je vidljivo da su sve vrijednosti izmjereneog potencijala pozitivne što ukazuje na zadovoljavajuća svojstva pasivnosti.



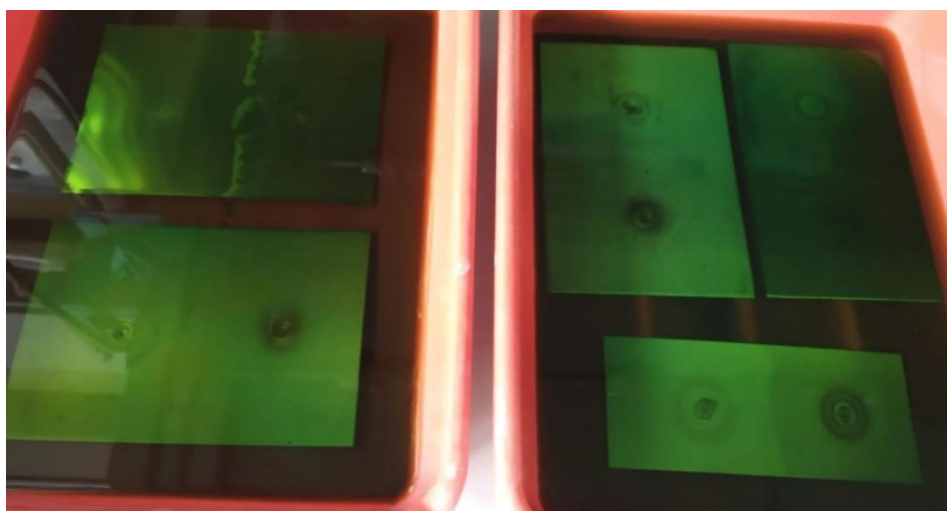
Slika 25. Ispitivanje pasivnosti površine ispitnih uzoraka uređajem Nitty Gritty

Tablica 5. Rezultati ispitivanja pasivnosti površine

Ispitni uzorak	Potencijal vs Ag/AgCl, V
AISI 304L (EN 1.4307)	+0,032
AISI 321 (EN 1.4541)	+0,026
AISI 316L (EN 1.4432)	+0,024
AISI 316Ti (EN 1.4571)	+0,372
AISI 904L (EN 1.4539)	+0,030

4.7. Ispitivanje otpornosti na rupičastu koroziju

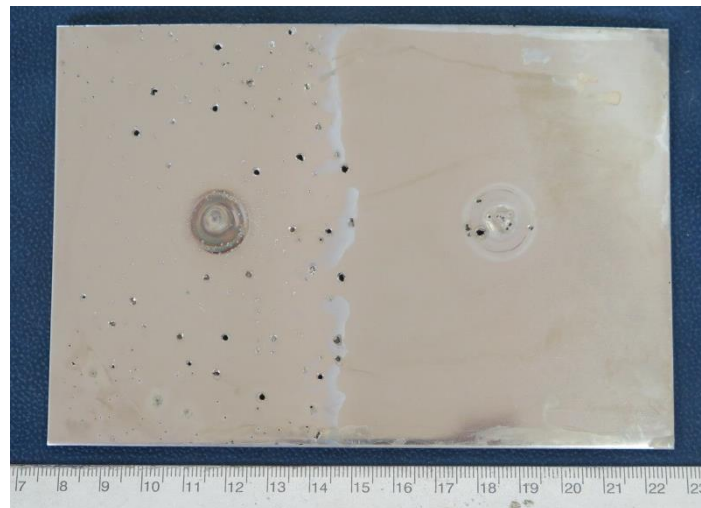
Ispitni uzorci, nakon što im je prethodno TIG postupkom zavarivanja unesena toplina i nakon što su kemijski obrađeni nagrivanjem, uronjeni su prema zahtjevima norme ASTM G48 u otopinu FeCl_3 (željezov (III) klorid) koncentracije 10%, kao što je prikazano na slici 25. Ispitivanje je provedeno u trajanju od 48 sati pri temperaturi 20 ± 2 °C. U tablici 6 prikazani su ispitni uzorci nakon provedenog korozijskog ispitivanja.



Slika 26. Korozijsko ispitivanje u otopini FeCl_3

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti:

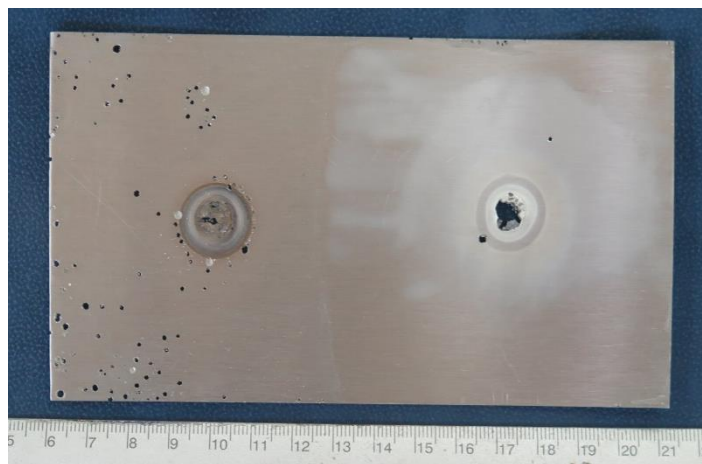
- čelici s manjim udjelom Cr i Mo imaju slabiju otpornost na rupičastu koroziju
- kemijska naknadna obrada povoljno djeluje na otpornost na rupičastu koroziju
- područje ispitnih uzoraka s toplinskim oksidima ima slabiju korozijsku postojanost



Slika 27: Uzorak čelika AISI 304L (EN 1.4307) nakon korozijskog ispitivanja. Vidljivo je značajno intenzivnije oštećivanje neobrađenog dijela površine



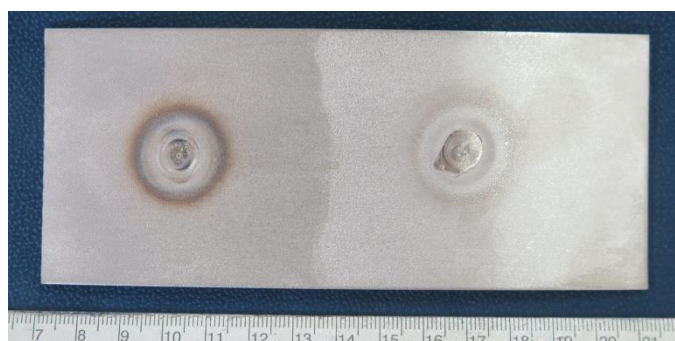
Slika 28, Uzorak čelika AISI 321 (EN 1.4541) nakon korozijskog ispitivanja. Vidljivo je osjetno oštećivanje cijele površine



Slika 29. Uzorak čelika AISI 316L (EN 1.4432) nakon korozijskog ispitivanja. Bolja otpornost na rupičastu koroziju u odnosu na čelike bez Mo (AISI 304L, AISI 321).



Slika 30. Uzorak čelika AISI 316Ti (EN 1.4571) nakon korozijskog ispitivanja. Nešto manja otpornost od čelika AISI 316L.



Slika 31. Uzorak čelika AISI 904L (EN 1.4539) nakon korozijskog ispitivanja, vidljivo je da nema oštećenja te da se materijal može smatrati postojanim na rupičastu koroziju

4.8. Stereomikroskopsko ispitivanje

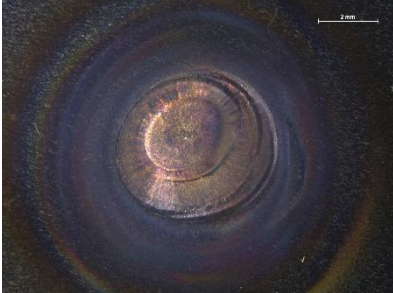
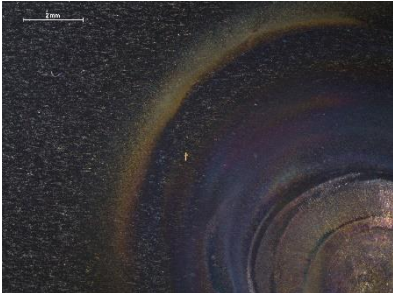
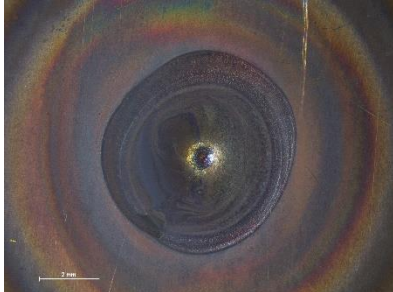
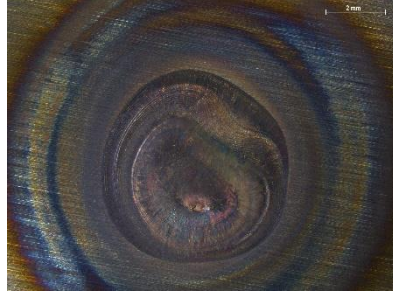
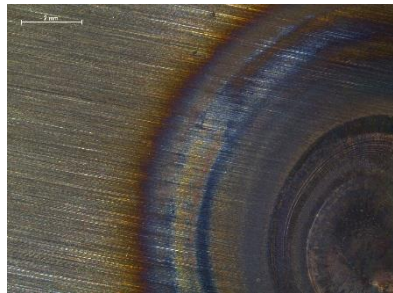
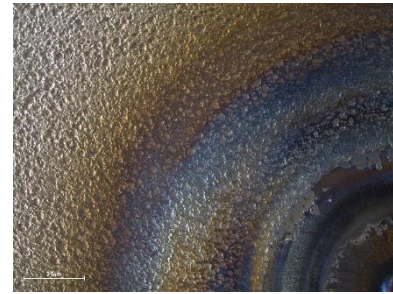
Prije i poslije korozijskog ispitivanja provedeno je stereomikroskopsko ispitivanje pomoću stereomikroskopa Leica M76. Ispitivanja su provedena u pojedinim karakterističnim dijelovima površine ispitnih uzoraka i to u područjima unosa topline te u područjima osnovnog metala. Korišteni stereomikroskop prikazan je slikom 27 dok su rezultati provedenog ispitivanja prikazani tablicama 7 do 10.



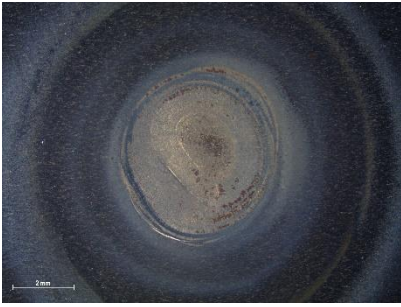
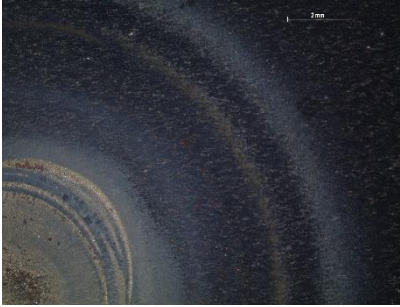
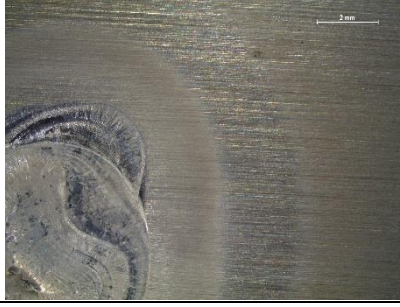
Slika 32. Stereomikroskopska analiza ispitnih uzoraka

Provedenim stereomikroskopskim ispitivanjem potvrđeno je da korozijska otpornost značajno ovisi o udjelu glavnih legiranih elemenata koji djeluju na postojanost prema koroziji, prvenstveno kroma i molibdena. Čelici s najnižim vrijednostima PREN – AISI 304L (EN1.4307) i AISI 321 (EN 1.4541) najviše su oštećeni rupičastom korozijom, dok je intenzitet oštećivanja čelika dodatno legiranih s molibdenom, AISI 316L (EN 1.4432) i AISI 316Ti (EN 1.4571) značajno manji, a čelik oznake AISI 904L (EN 1.4539), koji ima i najveću vrijednost PREN ima i najbolju korozijsku otpornost. I ovim ispitivanjima potvrđen je značajan utjecaj stanja površine na korozijsku postojanost. Kemijski obrađene površine i područja s uklonjenim toplinskim oksidima otpornija su od neobrađenih. Izuzetak je ispitni uzorak od čelika AISI 321 (EN 1.4541) koji ionako ima najmanju otpornost na rupičastu koroziju uzimajući u obzir vrijednost PREN.

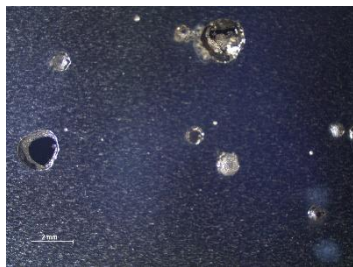
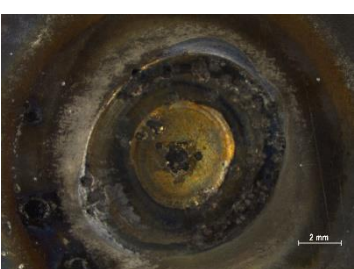
Tablica 6. Toplinski oksidi nastali TIG postupkom zavarivanja – prije korozijskog ispitivanja

Ispitni uzorak	Stereomikroskopske snimke	
AISI 304L (EN 1.4307)		
AISI 321 (EN 1.4541)		
AISI 316L (EN 1.4432)		
AISI 316Ti (EN 1.4571)		
AISI 904L (EN 1.4539)		

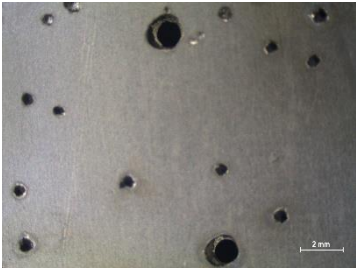
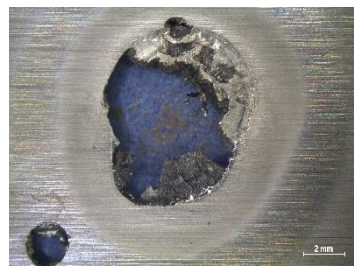
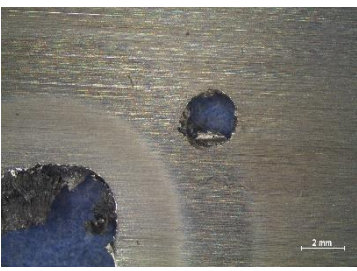
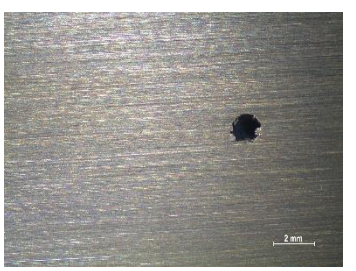
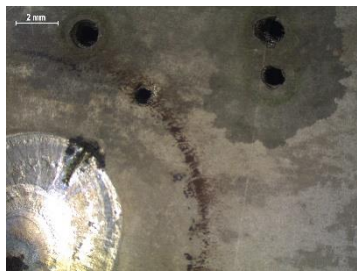
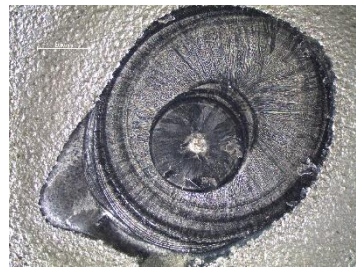
Tablica 7. *Kemijski obrađena područja toplinskih oksida – prije korozijskog ispitivanja*

Ispitni uzorak	<u>Stereomikroskopske snimke</u>	
AISI 304L (EN 1.4307)		
AISI 321 (EN 1.4541)		
AISI 316L (EN 1.4432)		
AISI 316Ti (EN 1.4571)		
AISI 904L (EN 1.4539)		

Tablica 8. Neobrađena područja uzoraka nakon korozijskog ispitivanja

Ispitni uzorak	Područje neuklonjenih toplinskih oksida		Osnovni materijal
AISI 304L (EN 1.4307)			
AISI 321 (EN 1.4541)			
AISI 316L (EN 1.4432)			
AISI 316Ti (EN 1.4571)			
AISI 904L (EN 1.4539)			

Tablica 9. Obradena područja uzoraka nakon korozijskog ispitivanja

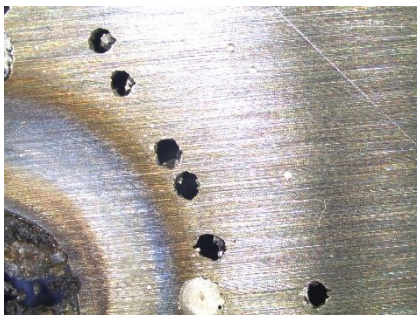
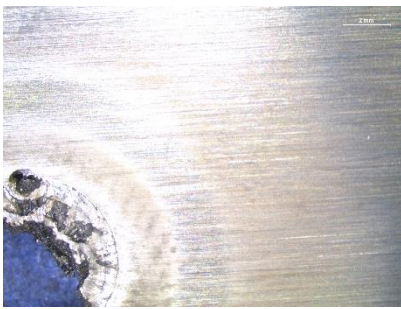
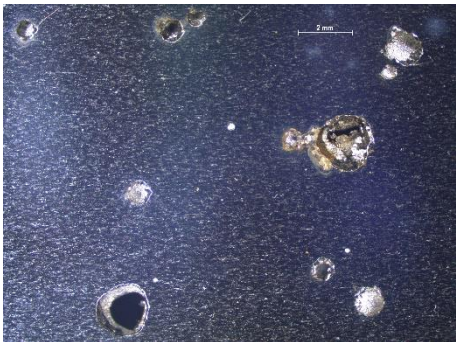
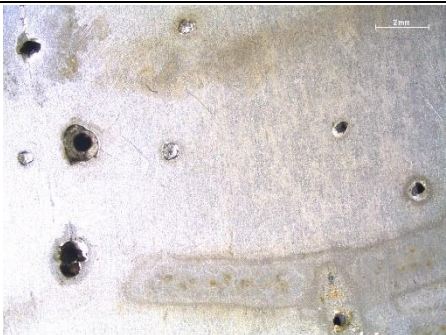
Ispitni uzorak	Područje uklonjenih toplinskih oksida		Osnovni materijal
AISI 304L (EN 1.4307)			
AISI 321 (EN 1.4541)			
AISI 316L (EN 1.4432)			
AISI 316Ti (EN 1.4571)			
AISI 904L (EN 1.4539)			

4.9. Analiza rezultata

Provedenim korozijskim ispitivanjem utvrđeno je:

- toplinski oksidi nastali prilikom unosa toplina izrazito nepovoljno djeluju na korozijsku postojanost
- naknadna obrada površine značajno poboljšava korozijsku postojanost
- kemijski sastav ključan je kod određivanja korozijske postojanosti materijala, a povećanjem udjela kroma i molibdena povećava se i korozijska postojanost, tablica 10.

Tablica 10. *Usporedba utjecajnih čimbenika na postojanost protiv rupičaste korozije*

neuklonjeni toplinski oksidi (AISI 316L)	uklonjeni toplinski oksidi (AISI 316L)
	
neobrađena površina (AISI 304L)	obrađena površina (AISI 304L)
	
manji udio kroma i molibdena (AISI 321)	veći udio kroma i molibdena (AISI 904L)
	

ZAKLJUČAK

Nehrđajući čelici izrazito su zahvalni materijali s visokom korozijskom postojanošću, no unatoč svim vrlinama, treba se obratiti pozornost pri eksploataciji kao i kod svih ostalih materijala jer uslijed nepažnje i neznanja i visokokvalitetni materijali mogu postati neupotrebljivi.

Nehrđajući čelik osjetljiv je na okolinu koja sadrži halogene elemente, a zavarivanjem i unošenjem topline, nehrđajućem čeliku znatno mijenjamo mikrostrukturu ali i površinu, a samim time i svojstva korozijske postojanosti. Mjesta unosa topline izrazito su opasna područja osjetljiva na koroziju, a posebice rupičastu koroziju. Lokalno na oslabljenim mjestima na površini nehrđajućeg čelika halogeni elementi uništavaju pasivni film te omogućuju agresivnom okolnom mediju nastanak pita, tj. rupice, što se smatra početkom rupičaste korozije.

Kod zavarivanja nehrđajućih čelika potrebno je posebno posvetiti pažnju prilikom naknadne obrade zavora kako bismo spriječili pojavi rupičaste, ili neke druge vrste korozije.

U ovome završnom radu provedeno je ispitivanje otpornosti na pojavu rupičaste korozije prema normi ASTM G 48 s ciljem utvrđivanja utjecaja vrste čelika i stanja površine na korozijsku otpornost.

Ispitivanja su provedena na uzorcima od različitih austenitnih nehrđajućih čelika: AISI 304L (EN 1.4307), AISI 321 (EN 1.4541), AISI 316L (EN 1.4432), AISI 316Ti (EN 1.4571) i AISI 904L (EN 1.4539) s različitim stanjima površine i to neobrađene površine s neuklonjenim toplinskim oksidima nastalim unosom topline TIG postupkom zavarivanja i kemijski obrađene površine s uklonjenim područjima toplinskih obojenja.

XRF metodom svakome od ispitnih uzoraka određen je kemijski sastav i izračunat pripadajući PREN broj te je određen potencijal površine koji je kod svih ispitnih uzoraka bio pozitivan što ukazuje na prisustvo pasivnog filma.

Provedenim korozijskim ispitivanjem prema zahtjevima norme ASTM G48 u trajanju od 48 sati utvrđeno je:

- neobrađeni lokaliteti područja unosa topline značajno su osjetljiviji na pojavu rupičaste korozije od lokaliteta koji su bili naknadno kemijski obrađeni
- naknadna kemijska obrada povoljno djeluje i na otpornost osnovnog materijala
- kemijski sastav materijala ključan je faktor koji utječe na otpornost nehrđajućih čelika na rupičastu koroziju – čelici s višim PREN vrijednostima imaju i veću korozijsku otpornost.

Provedena ispitivanja ukazuju na važnost ispravnog odabira odgovarajućeg nehrđajućeg čelika za određene eksploatacijske uvjete te potvrđuju važnost stanja površine na svojstva korozijske otpornosti.

LITERATURA

- [1] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović: Korozija i zaštita, FSB, Zagreb, 2014.
- [2] <https://safety4sea.com/cm-learn-from-the-past-prestige-sinking-one-of-the-worst-oil-spills-in-europe/> , pristupljeno 03.02.2020.
- [3] <https://visaglobal.com.au/2018/08/15/genoa-bridge-collapse/> , pristupljeno 03.02.2020.
- [4] E. D. Durring: Corrosion atlas, Elsevier, Amersfoort, 1997.
- [5] <https://www.nace.org/resources/general-resources/corrosion-basics/group-1/uniform-corrosion> , pristupljeno 04.02.2020.
- [6] C. Q. Jessen: Stainless Steel and Corrosion, Daamstahl, Skanderborg, 2011.
- [7] https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=galvanic_corrosion , pristupljeno 04.02.2020.
- [8] http://repozitorij.fsb.hr/2258/1/02_04_2013_CABRAJA_Diplomski_rad_vladimir_cab_raja.pdf , pristupljeno 15.02.2020.
- [9] <https://blog.inoxmare.com/eng/2017/03/09/how-to-prevent-the-galvanic-corrosion/> , pristupljeno 06.02.2020.
- [10] V. Šimunović, I. Stojanović, I. Juraga: Zavarivanje Cr-Ni čelika, rukovane, korozivna postojanost (seminarski rad), <http://www.dtzi.hr/upload/pdf/4.%20SEMINAR/1.%20RAD.pdf>
- [11] <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/crevice-corrosion> , pristupljeno 07.02.2020.
- [12] F.W. Strassburg, H. Wehner: Schweissen nichtrostender Staehle, DVS Media, Düsseldorf, 2009.
- [13] <https://www.ssina.com/education/corrosion/pitting-and-crevice-corrosion/> , pristupljeno 08.02.2020.
- [14] http://www.konimb.hr/blog/sto_je_inox.html , pristupljeno 12.02.2020.
- [15] https://hr.wikipedia.org/wiki/Pasivnost_metala#/media/Datoteka:Pasivizacija_1.png , pristupljeno 08.02.2020.

- [16] https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-the-electrochemical-process-of-chloride-induced-pitting_fig1_319664970, pristupljeno 10.02.2020.
- [17] Corrosion Basics, NACE Publication, Houston, 1984.
- [18] M. Beckert, A. Neumann: Grundlagen der Schweisstechnik, VEB Verlag Technik, Berlin, 1964.
- [19] <https://www.ffri.hr/~mdundjer/Elementi%20strojeva%20I/05-ZavareniIZalemljeniSpojevi.pdf>, pristupljeno 18.02.2020.
- [20] Welding Handbook, Outokumpu, Espoo, 2010.
- [21] <https://es.wikipedia.org/wiki/Archivo:GTAW.svg>, pristupljeno 15.02.2020.
- [22] https://hr.wikipedia.org/wiki/Ru%C4%8Dno_elektrolu%C4%8Dno_zavarivanje, pristupljeno 14.02.2020.
- [23] <https://var.rs/sve-o-zavarivanju/migmag-zavarivanje-co2-zavarivanje/>, pristupljeno 14.02.2020.
- [24] http://repozitorij.fsb.hr/3224/1/Popcevic_2015_zavrsni_preddiplomski.pdf, pristupljeno 13.02.2020.
- [25] Corrosion handbook, Outokumpu, Espoo, 2010.

PRILOZI

I. CD-R disc